



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL



Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e dos Materiais
PPGE3M

EFEITOS DA FOTOFUNCIONALIZAÇÃO POR ULTRA VIOLETA NAS
PROPRIEDADES SUPERFICIAIS DE TITÂNIO PURO PRODUZIDO POR
ESTAMPAGEM INCREMENTAL

Gustavo dos Santos De Lucca

Porto Alegre, Setembro de 2021



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL



Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e dos Materiais
PPGE3M

EFEITOS DA FOTOFUNCIONALIZAÇÃO POR ULTRA VIOLETA NAS
PROPRIEDADES SUPERFICIAIS DE TITÂNIO PURO PRODUZIDO POR
ESTAMPAGEM INCREMENTAL

Gustavo dos Santos De Lucca

Tese desenvolvida no Laboratório de Transformação Mecânica (LdTM) da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais (PPG3M) como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Engenharia.



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL



Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e dos Materiais
PPGE3M

**EFEITOS DA FOTOFUNCIONALIZAÇÃO POR ULTRA VIOLETA NAS
PROPRIEDADES SUPERFICIAIS DE TITÂNIO PURO PRODUZIDO POR
ESTAMPAGEM INCREMENTAL**

Área de Concentração: Processos de Fabricação

Doutorando: Gustavo dos Santos De Lucca

Orientador: Prof. Dr. Ing. Lirio Schaeffer

Co-Orientador: Prof. Dr. Jovani Castelan

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Thiago Fernandes de Aquino (UNISATC)

Dra. Daiara Floriano da Silva (DNPrime Cerâmicas Avançadas)

Prof. Dr. Anderson Daleffe (UNISATC)

Prof. Dr. Afonso Reguly

Coordenador do PPGE3M

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador, Prof. Dr. Ing Lirio Schaeffer pelo estímulo a pesquisa científica, pela atenção dispensada, pelas informações técnicas e metodológicas aplicadas nessa pesquisa, o agradecimento de maneira mais profunda.

Ao meu co-orientador, Prof. Dr. Jovani Castelan pelas orientações e informações acerca do tema sanando dúvidas e orientando o melhor caminho para a condução do trabalho.

À minha esposa Luana pela paciência e principalmente a motivação em diversos momentos necessários, e o entendimento das seguidas ausências de seu convívio. E também a minha filha Livia que por vezes não me deixou concluir a Tese, mas que com certeza contribui de maneira indireta para o trabalho.

Ao colega Prof. Esp. Ricardo Luis dos Santos, pelas contribuições na construção do equipamento, operação e aquisição dos LED's Ultra Violeta para aplicação.

Aos colegas Prof. Dr. Anderson Daleffe, Prof. Dr. Daniel Fritzen e Prof. Esp. Clauber Roberto Marques, em especial aos Bolsistas de Iniciação Científica Gustavo Sebastião Scheffer e Marcio Afonso de Souza do Laboratório Pronto 3D pelo empenho e dedicação no auxílio na construção dos equipamentos e realização dos experimentos práticos. Ao Prof. MSc. Reginaldo Rosso Marcello pelas análises MEV, EDS, entre outras contribuições. A Equipe do CTSATC pelo apoio em dúvidas técnicas nas pessoas de Tainá Domingos da Silva, Thiago Fernandes de Aquino e Sabrina Teixeira Estevam.

Ao LdTM – Laboratório de Transformação Mecânica da UFRGS pela contribuição e suporte na resolução de dúvidas pertinentes a pesquisa. Ao LdSM - Laboratório de Design e Seleção de Materiais por meio do professor Fabio Pinto da Silva pela análise da discrepância geométrica das próteses. Ao LAPEC - Laboratório de Pesquisa em Corrosão da UFRGS pela solução KOKUBO utilizada nos procedimentos experimentais. Ao LAMAS - Laboratório Multiusuário de Análises de Superfícies da UFRGS por meio do Prof. Claudio Radtke pelo auxílio na execução do XPS.

Ao Centro Universitário UNISATC, pela disponibilidade de equipamentos e ferramentas para a execução dos experimentos práticos da tese bem como por dar a oportunidade de desprender tempo durante o horário de trabalho.

À todos os colegas do Centro Universitário UNISATC que colaboraram direta e/ou indiretamente na elaboração deste trabalho, o meu reconhecimento.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
1.1	MOTIVAÇÃO	17
1.2	OBJETIVOS	18
1.2.1	Objetivo Geral	18
1.2.2	Objetivos Específicos	18
1.3	FLUXOGRAMA DA PESQUISA	19
2	REVISÃO DA LITERATURA	20
2.1.1	Análise Estatística das Bases de Artigos nos Temas desse Trabalho	20
2.1.2	Análise Qualitativa	24
2.2	Emprego do Titânio em Implantes	26
2.3	Estampagem Incremental	27
2.3.1	Técnicas de Medição das Deformações na Superfície da Chapa	30
2.3.2	Tratamento Térmico do Titânio	31
2.4	Biomateriais	33
2.4.1	Biocompatibilidade e Bioatividade	35
2.4.2	Molhabilidade	36
2.4.3	Rugosidade	37
2.4.4	Osseointegração	39
2.4.5	Fotofuncionalização	40
3	MATERIAIS E MÉTODOS	45
3.1	Material Utilizado	45
3.2	Estampagem Incremental da Prótese Craniana	45
3.3	Tratamento Térmico e Corte da Prótese após ISF	46
3.4	Escaneamento 3D das Próteses Tratadas Termicamente para Análise da Discrepância Geométrica	47
3.5	Análise da Rugosidade Superficial das Amostras das Próteses	48
3.6	Análise por meio de Microscopia Eletrônica de Varredura das Amostras para Caracterização Morfológica	48
3.7	Análise de Espectroscopia de Raios X das Amostras para Identificação Semi-Quantitativa de uma Área Específica da Amostra	49

3.8	Fotofuncionalização.....	49
3.9	Aparato Desenvolvido no Laboratório Pronto 3D (UNISATC) para Medição do Ângulo de Molhabilidade das Amostras	51
3.10	Análise por Sistema de Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X para Avaliar a Composição Química das Amostras	51
4	ANÁLISE EXPERIMENTAL.....	53
4.1	Estampagem Incremental (ISF).....	53
4.2	Tratamento Térmico e Corte.....	55
4.3	Escaneamento 3D	56
4.4	Análise de Rugosidade das Próteses.....	57
4.5	Análise de MEV para Caracterização Morfológica.....	58
4.6	Análise EDS para Verificar o Comportamento Químico Semi-quantitativo	59
4.7	Fotofuncionalização.....	59
4.8	Ensaio de Molhabilidade	60
4.9	Análise XPS para Avaliar a Composição Química das Amostras	61
5	DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	62
5.1	Estampagem Incremental	62
5.2	Tratamento Térmico e Corte.....	62
5.3	Escaneamento 3D das Próteses Cranianas.....	64
5.4	Ensaio de Molhabilidade para Validar a Fotofuncionalização	65
5.5	Análise Morfológica por meio de MEV	68
5.6	Análise Semi-Quantitativa para uma área Específica por meio de EDS	69
5.7	Análise de Composição Química das Amostras por meio de XPS	71
6	CONCLUSÕES	74
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	76
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	77

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Fluxograma de Pesquisa e Experimento da Tese.....	19
Figura 2: Documentos pesquisados com o termo “Photofunctionalization” por ano de publicação na plataforma Scopus.	20
Figura 3: Documentos pesquisados com o termo “Incremental Sheet Forming” por ano de publicação na plataforma Scopus.	21
Figura 4: Documentos pesquisados com o termo “Incremental Sheet Forming” AND photofunctionalization por ano de publicação na plataforma Science Direct.	21
Figura 5: Documentos por área de publicação quando pesquisado o termo “photofunctionalization” na plataforma Scopus.....	22
Figura 6: Dados estratificados por país de origem quando pesquisado o termo “Photofunctionalization” na plataforma Scopus.....	22
Figura 7: Dados estratificados por tipo quando pesquisado o termo “Photofunctionalization na plataforma Scopus”.....	23
Figura 8: Dados estratificados por autor quando pesquisado o termo “Photofunctionalization” na plataforma Scopus.....	23
Figura 9: Relato de experiência de Ogawa [4]	24
Figura 10: Testes apresentados por Ueno, Ikeda, Tsukimura et all com superfície de titânio usinado e ataque químico [17].....	24
Figura 11: Medição e evolução do ângulo de contato de uma gota de água sobre discos de titânio puro (usinado) tratado e não tratado.....	24
Figura 12: (a) Implante hidrofóbico sem tratamento de Fotofuncionalização. (b) Implante superhidrofílico após tratamento de fotofuncionalização.....	25
Figura 13: Imagem do estudo obtida por meio do software OneAttension, contendo a amostra com 30 minutos de exposição [20].....	26
Figura 14: Processo de Estampagem de Ponto Simples (SPIF). Adaptado de [33].	28
Figura 15: Representação Gráfica dos Processos de SPIF (a) e TPIF (b) [31].	29
Figura 16: Erros geométricos durante o processo de SPIF [46].	31
Figura 21: Definição do ângulo de contato. (Adaptado de [60]).....	36
Figura 22: Representação de ângulo entre gota e a superfície: (a) Superfície hidrofóbica e (b) Superfície hidrofílica (Adaptado de [62]).	37

Figura 23: Esboço representativo das coordenadas $Z(x)$ que a partir das médias é utilizado para cálculo do parâmetro R_a (Rugosidade Média), conforme NBR 4287/2002.....	39
Figura 24: Descrição esquemática do mecanismo proposto de interações eletrostáticas subjacentes à fotofuncionalização por UV das superfícies de dióxido de titânio: Conversão de superfícies de titânio mediada por UV (a) bioinerte e (b) biativo [4].	42
Figura 28: Ferramenta de estampagem incremental, especialmente desenvolvida para a manufatura da prótese craniana.	46
Figura 30: Análise de discrepância geométrica baseado na incidência do Laser (LdSM).	47
Figura 34: LED UV da marca Klaran® modelo KL265-50S-SM-WD.....	50
Figura 35: Protótipo para fotofuncionalização: (a) Visão externa; (b) Visão do LED UV.....	50
Figura 36: Dispositivo criado para evitar exposição aos LEDs contendo em (a) Visão externa; (b) Visão superior.	50
Figura 37: Aparato de medição do ângulo de molhabilidade montado no Laboratório Pronto 3D, contendo detalhamento de micrômetro, Agulha, Seringa e Câmera Microscópica.....	51
Figura 38: XPS disponível no LAMAS da UFRGS (a) Equipamento (b) detalhe da amostra dentro do equipamento.	52
Figura 40: (a) Fixação da chapa por meio de parafusos; (b) Prótese em processo de SPIF.....	54
Figura 41: Demonstração de Rampa de Aquecimento e Resfriamento. (a) Tratamento térmico de Alívio de Tensões a 480°C; (b) Tratamento térmico de Alívio de Tensões a 540°C; (c) Tratamento Térmico de Alívio de Tensões a 595° C.....	55
Figura 42: Amostras após tratamento térmico: (a) Amostra 1 com temperatura de 480° C. (b) Amostra 2 com temperatura de 540° C. (c) Amostra 3 com temperatura de 595° C.....	55
Figura 45: Rugosidade na região central	58
Figura 47: Detalhe da altura da agulha em relação a amostra conforme Norma D7334 - 08. .	60
Figura 49: (a) Prótese pronta ainda fixada (b) Prótese pronta após remoção.....	62
Figura 50: Amostras após tratamento térmico: (a) Amostra 1 com temperatura de 480° C. (b) Amostra 2 com temperatura de 540° C. (c) Amostra 3 com temperatura de 595° C.....	63
Figura 51: Comparativo das amostras As Received e Tratada Termicamente a 595° C.	63
Figura 52: Discrepância Geométrica da Amostra 1 – com Tratamento Térmico de Alívio de Tensões de 480C° - TT 480° C.	64
Figura 53: Discrepância Geométrica da Amostra 2 – com Tratamento Térmico de Alívio de Tensões de 540° C – TT 540° C.....	64

Figura 54: Discrepância Geométrica da Amostra 3 – com Tratamento Térmico de Alívio de Tensões de 595° C – TT 595° C.....	65
Figura 55: Média dos ângulos de molhabilidade medidos nas amostras, contendo as seguintes definições: As R – para a amostra As Received; As R + Foto (10 min) – para a amostra As Received fotofuncionalizada por 10 minutos; TT – para a amostra tratada termicamente; TT + Foto (10 min) – para a amostra tratada termicamente fotofuncionalizada por 10 minutos; TT + Foto (20 min) – para a amostra tratada termicamente fotofuncionalizada por 20 minutos.	66
Figura 56: Medição do ângulo de Molhabilidade contendo (a) Amostra As Received; (b) Amostra As Received fotofuncionalizada por 10 minutos; (c) Amostra Tratada Termicamente; (d) Tratada Termicamente fotofuncionalizada por 10 minutos.....	67
Figura 57: Medição do ângulo de Molhabilidade (0°) contendo a amostra Tratada Termicamente fotofuncionalizada por 20 minutos.....	67
Figura 58: Análise MEV das amostras - (a) Amostra As Received; (b) Amostra As Received fotofuncionalizada por 10 minutos; (c) Amostra Tratada Termicamente a 595° C; (d) Tratada Termicamente a 595° C fotofuncionalizada por 20 minutos.....	68
Figura 59: Análise por meio de EDS Mapping sendo (a) área que foi executado o Mapping da amostra As Received; (b) Quantidade de Ti na amostra As Received; (c) Quantidade de C na amostra As Received; (d) Quantidade de O na amostra As Received;	69
Figura 60: Análise por meio de EDS Mapping sendo (e) área que foi executado o Mapping da amostra TT 595° C; (f) Quantidade de Ti na amostra TT 595° C; (g) Quantidade de C na amostra TT 595° C; (h) Quantidade de O na amostra TT 595° C.....	70
Figura 61: Linhas centrais do espectro C1s e O1s para (a) Espectro C1s para amostra As Received não funcionalizada; (b) Espectro C1s para amostra As Received fotofuncionalizada ; (c) Espectro O1s para amostra As Received não fotofuncionalizada ; (d) Espectro O1s para amostra As Received fotofuncionalizada	72
Figura 62: Linhas centrais do espectro C1s e O1s para (e) Espectro C1s para amostra Tratada Termicamente a 595° C não fotofuncionalizada ; (f) Espectro C1s para amostra Tratada Termicamente a 595° C fotofuncionalizada ; (g) Espectro O1s para amostra Tratada Termicamente a 595° C não fotofuncionalizada ; (h) Espectro O1s para amostra Tratada Termicamente a 595° C fotofuncionalizada	73

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Conclusões de trabalhos que propõem o processo de fotofuncionalização.	24
Tabela 2: Composição do Titânio puro grau 2(F67), liga Ti-6Al-4V(F1108) e Ti-6Al-4V ELI (F136) adaptado de [58].	34
Tabela 3: Dados conforme certificado de qualidade do material utilizado.	45
Tabela 4: Parâmetros utilizados na programação da máquina CNC para estampagem da prótese.	53
Tabela 5: Teste de Rugosidade após processo de polimento (Ra)	58
Tabela 6: Composição obtida por meio de EDS Mapping para a superfície das amostras antes e após a fotofuncionalização.	70

LISTA DE SÍMBOLOS

Símbolo	Significado	Unidade
cps	Contagem por segundo	[-]
E_{osso}	Módulo de Elasticidade Osso Humano	[Gpa]
E_{Ti}	Módulo de Elasticidade Titânio	[Gpa]
P	Pressão de vácuo	[Pa]
s_0	Espessura inicial da chapa	[mm]
s_1	Espessura final da chapa	[mm]
Z_t	Medida da Rugosidade	[μm]

Símbolos Gregos

Símbolo	Significado	Unidade
Δ_z	Profundidade do passe vertical	mm
ΔT	Varição de temperatura no forno	graus
Ψ	Ângulo de inclinação de parede da chapa	graus
λ	Ângulo do semicone	graus
θ	Complemento do ângulo final da parede da chapa	graus
γ_S	Energia de superfície do sólido	N/mm ²
γ_{SL}	Energia da interface sólida lífquida	N/mm ²
γ_{LV}	Tensão superficial do líquido em equilíbrio com o vapor	N/mm ²

LISTA DE ABREVIATURAS

3D	Três Dimensões
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
CNC	Comando Numérico Computadorizado (<i>Computer Numeric Command</i>)
Cp	Comercialmente puro
CTSATC	Centro Tecnológico SATC
EDS	Espectroscopia por Energia Dispersiva (<i>Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy</i>)
ISF	Estampagem Incremental de Chapas (<i>Incremental Sheet Forming</i>)
LAPEC	Laboratório de Pesquisa em Corrosão da UFRGS
LdTM	Laboratório de Transformação Mecânica
LED	Diodo Emissor de Luz (<i>Light Emitting Diode</i>)
MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura
NBR	Norma Brasileira
Pronto 3D	Laboratório de Prototipação 3D (UNISATC)
RGD	Ácido arginilglicilaspártico
ROS	Espécies que reagem ao oxigênio (<i>Reactive Oxygen Species</i>)
SBF	Fluído Corporal Simulado (<i>Simulated Body Fluid</i>)
SPIF	Estampagem Incremental de Ponto Simples (<i>Single Points Incremental Forming</i>)
Ti-Cp	Titânio comercialmente puro
Ti-Cp-5	Titânio comercialmente puro fotofuncionalizado por 5 minutos
Ti-Cp10	Titânio comercialmente puro fotofuncionalizado por 10 minutos
	Estampagem Incremental de Ponto Duplo (<i>Two Points Incremental Forming</i>)
TPIF	Universidade Federal do Rio Grande do Sul
UFRGS	Centro Universitário SATC
UNISATC	Porta Universal (<i>Universal Series Bus</i>)
USB	Ultra Violeta
UV	Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X (<i>X-ray Photoelectron Spectrometer</i>)
XPS	

RESUMO

O objetivo desta pesquisa foi constatar as características de bioatividade do Titânio Puro Grau 2-Cp tratado termicamente, com a incidência de fotofuncionalização via LED UV. O trabalho foi conduzido teórica e experimentalmente tendo um desenvolvimento baseado em pesquisas sobre o estado da arte no que tange a fotofuncionalização e aplicabilidade biomédica do Ti- Cp. Primeiramente efetuou-se a estampagem incremental da chapa (ISF) e depois realizado o tratamento térmico necessário para alívio de tensões, diminuindo o retorno elástico. Além disso, a caracterização física da superfície (rugosidade) foi identificada de acordo com a literatura de materiais biomédicos. Buscou-se verificar a bioativação da superfície do titânio após o tratamento térmico por meio do processo de fotofuncionalização, para isso, foi projetado e construído um dispositivo capaz de realizar o procedimento controlando o tempo de exposição, além de proporcionar condições seguras de operação. Usou-se o ensaio de molhabilidade para comprovação da fotofuncionalização da superfície, conseguindo fazer com que o Ti-Cp estivesse com características de superhidrofobicidade. Com o propósito de validar o comportamento das amostras foram realizadas análises via Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), com a finalidade de observar alterações superficiais morfológicas, com o auxílio de espectrometria por dispersão de energia (EDS) verificou-se semi-quantitativamente a composição química das amostras. E ainda por meio de espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS) foi possível observar quantitativamente como foi o comportamento químico das amostras. Os resultados apresentados pelas análises MEV, EDS e XPS justificam uma alteração química da superfície do titânio com ionização dos átomos de Oxigênio e Ti. Destaca-se que houve uma redução de cerca de 72% no teor de C na superfície do Ti, graças a oxidação causada pela incidência de UV. Além de ocorre um aumento no teor de O. Os resultados obtidos de ângulo de molhabilidade comprovam a fotofuncionalização como um processo que consegue atribuir ao material a característica de hidrofobicidade, ou seja, atingindo 0° de ângulo de contato, alterando apenas as propriedades químicas do Ti. Este estudo mostra os resultados obtidos a partir da junção entre a manufatura da prótese por ISF em conjunto com a fotofuncionalização contribuindo para a pesquisa científica de maneira satisfatória.

Palavras-chave: fotofuncionalização, raios uv, titânio puro grau 2, molhabilidade.

ABSTRACT

The objective of this research was to verify the bioactivity characteristics of heat treated Pure Titanium Grade 2-Cp, with the incidence of photofunctionalization via UV LED. The work was conducted theoretically and experimentally, having a development based on research on the state of the art regarding the photofunctionalization and biomedical applicability of Ti-Cp. First, the incremental stamping of the sheet (ISF) was carried out and then the necessary heat treatment was carried out to relieve tension, reducing the elastic return. Furthermore, the physical characterization of the surface (roughness) was identified according to the literature on biomedical materials. We sought to verify the bioactivation of the titanium surface after heat treatment through the photofunctionalization process. For this, a device capable of performing the procedure controlling the exposure time was designed and built, in addition to providing safe operating conditions. The wettability test was used to prove the photofunctionalization of the surface, managing to make the Ti-Cp with superhydrophilicity characteristics. In order to validate the behavior of the samples, analyzes were performed via Scanning Electron Microscopy (SEM), in order to observe surface morphological changes, with the aid of energy dispersion spectrometry (EDS) the composition was semi-quantitatively verified. chemistry of the samples. And yet through X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) it was possible to quantitatively observe how the chemical behavior of the samples was. The results presented by the SEM, EDS and XPS analyzes justify a chemical alteration of the titanium surface with ionization of the oxygen and Ti atoms. It is noteworthy that there was a reduction of about 72% in the C content on the Ti surface, thanks to oxidation caused by the incidence of UV. In addition to an increase in the O content. The results obtained from the wettability angle prove the photofunctionalization as a process that can give the material the characteristic of hydrophilicity, that is, reaching 0° of contact angle, changing only the chemical properties of Ti This study shows the results obtained from the junction between the manufacture of the prosthesis by ISF together with the photofunctionalization contributing to scientific research in a satisfactory way.

Keywords: photofunctionalization, UV treatment, pure titanium grade 2, wettability.

1 INTRODUÇÃO

Devido à importância e grande aplicação do titânio para a área médica, a academia em conjunto com a indústria busca sempre a melhoria e aprimoramento das técnicas de fabricação e esterilização dos implantes. Se, a cada ano, o titânio é utilizado de maneira satisfatória em centenas de milhares de implantes, pode-se considerar seu uso em diversas aplicações como material biocompatível. O termo biocompatibilidade é amplamente usado pela comunidade de biomateriais e universalmente o titânio é conhecido como biocompatível [1].

A área de engenharia busca sempre medir ou melhorar materiais e processos para promover maior aplicabilidade do titânio. O processo de biocompatibilidade tem como normatização a ISO 10993-1 [2]. Alguns dos testes que são conduzidos para estudo e extração de dados dos materiais ou dispositivos são genotoxicidade, carcinogenicidade, toxicidade reprodutiva, citotoxicidade, irritação, sensibilidade e agentes residuais de esterilização [1].

Mesmo assim, a definição para biocompatibilidade que muitos cirurgiões utilizam e que pode ser considerada do “mundo real”, trata-se da observação do processo de reação do corpo. Após um período de implantação, forma na superfície um filme estável de óxido de 4 – 6 nm de espessura [1].

No Brasil a aplicação do titânio puro grau 2 também é utilizada na fabricação de órteses e próteses tornando a área de implantes de grande importância na área médica. Conforme dados da ABIMO (Associação Brasileira da Indústria de Artigos e Equipamentos Médicos, Odontológicos), o mercado nacional de instrumentos e materiais de uso médico e odontológico está em constante crescimento. Esse mercado é importante e possui um volume financeiro substancial de produção de materiais biomédicos. Sendo assim, a busca por novos materiais ou processos que auxiliem na melhoria do uso e aplicação dos biomateriais é justificada.

Estes biomateriais são usados na fabricação de próteses e implantes. Podendo ser metálicos, cerâmicos ou poliméricos, sendo utilizados como forma de substituir ou reparar um tecido ósseo. Alguns de origem natural ou sintetizados, capazes de interagir com o corpo humano. Os biomateriais, tais como substitutos ósseos, possuem aplicabilidade em odontologia regenerativa, ortopedia, entre outros [3].

Dentre os materiais metálicos, os aços inoxidáveis, principalmente os austeníticos do tipo 316 L (ASTM F138), ligas Co-Cr-Mo (ASTM F75, F799), Co-Ni-Cr-Mo (ASTM F562), titânio puro e Ti-6Al-4V (ASTM F67 e F136), são os mais usados. Essas ligas possuem ampla aplicação em ortopedia, principalmente na confecção de próteses articuladas e ainda como

elementos estruturais na fixação de fraturas, nas osteossínteses. Os implantes estão sujeitos a falhas, oriundas da fratura mecânica do implante, desgaste e corrosão e ainda, de maneira mais agressiva, pela combinação desses eventos [3].

Ogawa [4], relata que o titânio puro grau 2 quando usado em próteses, é um material que apresenta melhores resultados relacionados à estabilidade das características de biocompatibilidade, após longos períodos. Principalmente devido ao material ser bioinerte e por possuir boas características anticorrosivas. Além disso, podem ser consideradas 4 características quanto as relações entre o biomaterial e os tecidos, sendo elas [3]:

- 1) Fenômenos físico-químicos de interface relacionados com os primeiros instantes de contato entre biomaterial, tecido e ambiente de implantação;
- 2) Resposta dos tecidos e meio orgânico à presença do material;
- 3) Mudanças ocorridas nos materiais como resultado da ação do meio (tecido, fluídos orgânicos) sobre o material: degradação e corrosão;
- 4) Reação de alguma parte do organismo, não diretamente em contato com o implante.

As áreas de próteses (dispositivos externos ao corpo) e implantes (subcutâneos ou intraósseo) são as que o titânio pode ser aplicado como biomaterial, e apesar do crescente desenvolvimento científico, os desafios clínicos permanecem. Muitas próteses falham por causa de uma estabilização incompleta, devido a mudanças precoces ou tardias na interface osso-implante [5]–[7]. Para evitar que ocorra essa desestabilização e que a interface osso-implante ocorra de maneira satisfatória, recomenda-se que o processo de cicatrização ocorra o mais rápido possível. Busca-se sempre reduzir o tempo de cura necessário para osseointegração e assim, diminuindo a morbidade do paciente. Dessa maneira um processo de diminuição no tempo de cicatrização é de grande relevância [8].

O processo de fotofuncionalização por meio de LED UV, descoberto em 1997, que envolve o uso de Indução de Luz Ultra Violeta (UV) surge como uma alternativa em busca de melhoria do processo clínico. Esse processo, ganhou interesse considerável e amplo nas ciências ambientais e na área de energia limpa. Além disso, vem sendo aplicado em áreas como: limpeza de áreas degradadas por poluentes, limpeza de ar poluído, materiais antibacterianos entre outros [9], [10].

A fotofuncionalização é definida como um fenômeno global de modificação química da superfície que ocorre após a incidência da luz alterando as propriedades físico-químicas e o aprimorando a capacidade biológica [9][11][12]. A fotofuncionalização não altera a topografia da superfície ou outras características [4].

1.1 MOTIVAÇÃO

A motivação desta pesquisa está no fato de que atualmente no Brasil, não existem dados suficientes de como o processo de fotofuncionalização deva ocorrer e como avaliar seus resultados. Além disso, não se tem quantificações das variáveis necessárias para verificar e validar o processo de fotofuncionalização. Da mesma maneira, no cenário brasileiro atualmente, inexistem uma máquina capaz de realizar o procedimento de fotofuncionalização do titânio. Dessa maneira, as principais motivações para a pesquisa estão na construção de um equipamento capaz de realizar o processo de fotofuncionalização, além de analisar e definir os parâmetros de fotofuncionalização para o titânio puro grau 2 considerando o aprimoramento das características de bioatividade. Essa característica indica que o composto tem atividade biológica.

A utilização de implantes metálicos como os usados em cirurgias de articulação de quadril e de joelho, em osteossíntese de fraturas ou em implantodontia são muitas vezes a última opção de tratamento e possibilitam significativa reparação das funções. A correta seleção de materiais para a fabricação desses dispositivos, que têm função estrutural, é de fundamental importância para o sucesso do tratamento [5].

O titânio e suas ligas têm sido largamente utilizados na fabricação de próteses crânio-maxilo-faciais, implantes dentários, dispositivos cardiovasculares (caixas e desfibriladores de marca-passo), instrumentos cirúrgicos e dispositivos especiais devido às suas excelentes propriedades mecânicas, como por exemplo, baixo valor do módulo de Elasticidade (em relação aos aços, mas ainda de 4 a 5 vezes superior ao osso humano, em média), resistência a corrosão (sendo superior aos aços inox e ligas de cobalto) e características de biocompatibilidade [6].

Apesar do sucesso das terapias e ciência modernas atualmente de próteses, a aplicação destes é considerada limitada devido a vários fatores de risco, incluindo qualidade e quantidade de osso de quem irá receber a prótese, bem como condições sistêmicas e idade, além disso, outro impedimento trata-se dos custos envolvidos em utilização de titânio [4], [7], [9], [13]–[16]. Portanto existe a necessidade de melhoria na aplicação de titânio como material biomédico, buscando-se melhorar o processo de manufatura. Dessa maneira, essa pesquisa busca analisar os parâmetros de fotofuncionalização como forma de promover um implante que atenda as necessidades do do paciente. Para isso, foram elencados o Objetivo Geral e os Objetivos Específicos destacados na seção 1.2.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Objetivo Geral

O principal objetivo desta pesquisa se concentra em propor um processo de melhoria nas propriedades superficiais do Ti-Cp por meio de fotofuncionalização para potencializar as características de bioatividade.

1.2.2 Objetivos Específicos

- Aplicar Estampagem Incremental como processo de manufatura para obtenção das próteses cranianas (ISF).
- Avaliar o alívio de tensões residuais nas próteses obtidas por ISF a partir do tratamento térmico;
- Construir um protótipo de bancada para realização dos testes de fotofuncionalização, variando o tempo de exposição;
- Avaliar as características superficiais das próteses após aplicação da fotofuncionalização da superfície de titânio usando irradiação UV. Analisar o ângulo de contato para comprovação da fotofuncionalização sobre o Ti-Cp;
- Avaliar as alterações de composição química na superfície dos materiais por Espectroscopia de raios X por dispersão em energia (XPS) após a aplicação da fotofuncionalização.
- Validar as características de bioatividade a partir de ensaios de molhabilidade e rugosidade.

1.3 FLUXOGRAMA DA PESQUISA

Por meio do fluxograma apresentado na Figura 1 pode-se observar a sequência de etapas executadas durante o desenvolvimento da pesquisa.

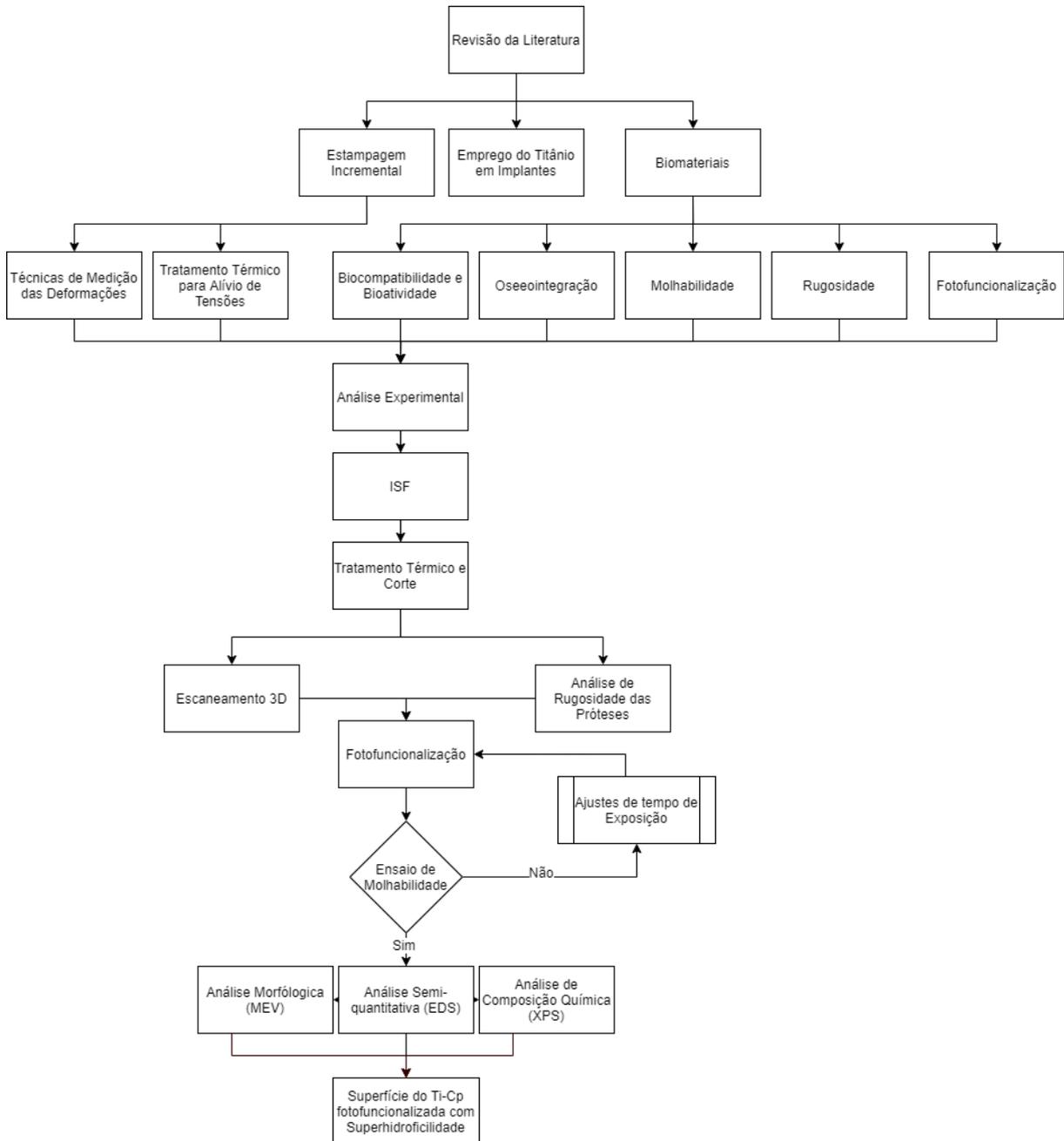


Figura 1: Fluxograma de Pesquisa e Experimento da Tese.

2 REVISÃO DA LITERATURA

Para elaboração dessa pesquisa, adotou-se a plataforma Scopus (www.scopus.com) e ScienceDirect (<https://www.sciencedirect.com>), bases internacionais responsáveis por publicações científicas de caráter multidisciplinar.

2.1.1 Análise Estatística das Bases de Artigos nos Temas desse Trabalho

Buscando entender e verificar o contexto dos temas elaborados na tese, foram coletados dados nos meses de Outubro e Novembro de 2020 das bases de dados para averiguação da literatura. Como procedimento inicial, optou-se pela inserção do termo “*Photofunctionalization*”, termo em idioma inglês para fotofuncionalização, na Figura 2 apresenta-se o resultado da pesquisa. Observa-se que apesar do termo ter surgido em 1994, as pesquisas efetivamente começaram a aparecer em 2010 com um total de 5 (cinco) publicações, sendo o ápice da pesquisa em 2020 com 20 (vinte) documentos publicados.

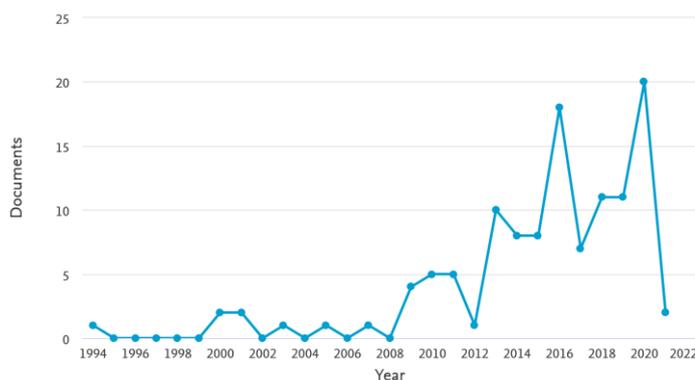


Figura 2: Documentos pesquisados com o termo “*Photofunctionalization*” por ano de publicação na plataforma Scopus.

Foi efetuado também a pesquisa do termo “*Incremental Sheet Forming*”, o escopo foi definido como dos anos 2000 a 2019, pois já é sabido a evolução de pesquisas no tema a partir dessa data. Na Figura 3, percebe-se um aumento gradual com o passar dos anos, sendo o ápice em 2020, ano com 250 publicações.

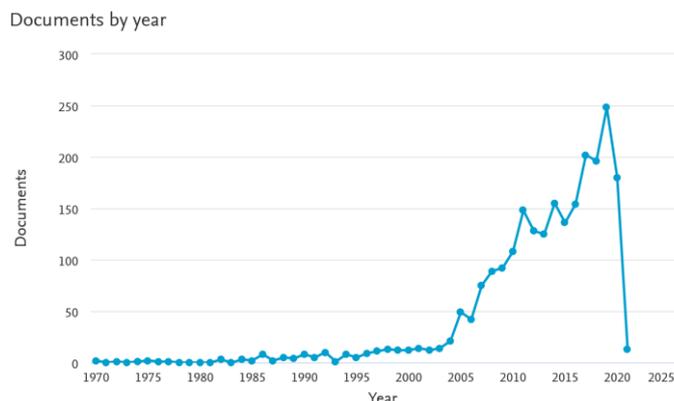


Figura 3: Documentos pesquisados com o termo “Incremental Sheet Forming” por ano de publicação na plataforma Scopus.

Estes dados exibem valores mais expressivos quando comparados aos anteriores, relacionados à fotofuncionalização, indicando que a área de Estampagem Incremental de Chapas desperta considerável interesse por parte da comunidade acadêmica. Posteriormente visando filtrar as publicações associadas ao tema da tese, procurou-se colocar os termos “Incremental Sheet Forming” and *Photofunctionalization*, a plataforma não retornou nenhum resultado (Figura 4a). Optou-se ainda nesse caso, utilizar a plataforma Science Direct (www.sciencedirect.com) a qual não possui a ferramenta estatística, porém também não apresentou resultado unindo os dois temas (Figura 4b).

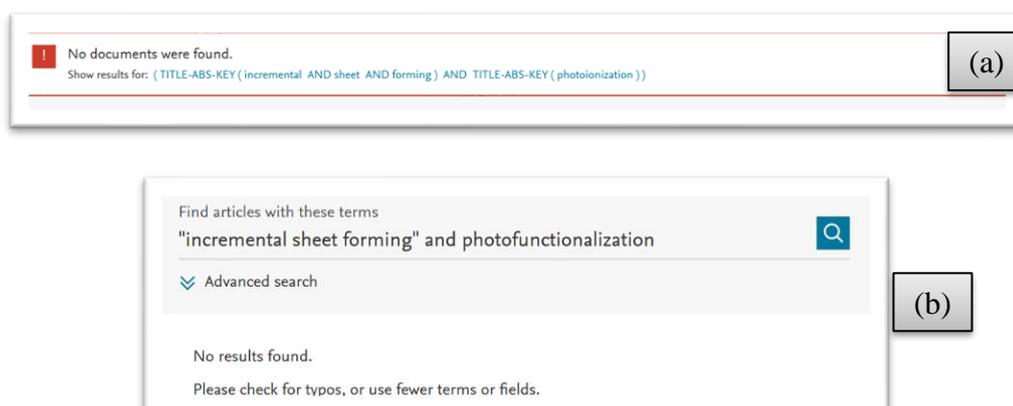


Figura 4: Documentos pesquisados com o termo “Incremental Sheet Forming” AND photofunctionalization por ano de publicação na plataforma Science Direct.

Optou-se então por analisar mais profundamente o tema “Photofunctionalization” já que unindo *Incremental Sheet Forming* e *Photofunctionalization* não obteve-se nenhum resultado. A Figura 5 apresenta os dados por área temática, observa-se publicações na área de

materiais, engenharia e odontologia, verifica-se que não existem resultados voltados ao tema central da tese, estampagem incremental de chapas tratadas termicamente e fotofuncionalizadas.

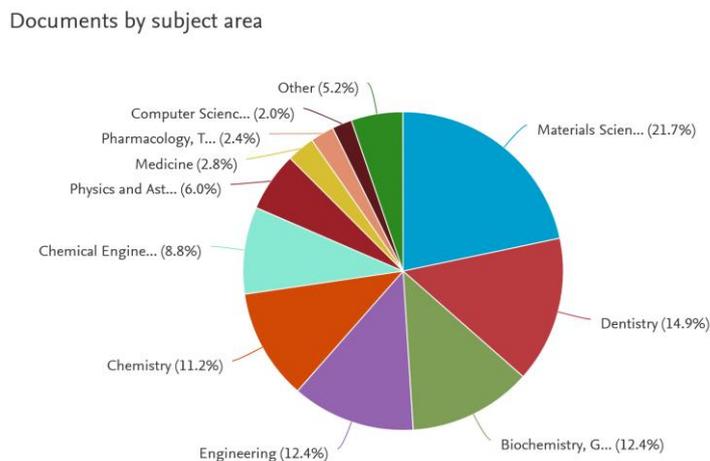


Figura 5: Documentos por área de publicação quando pesquisado o termo “photofunctionalization” na plataforma Scopus.

Verificando a Figura 6, observa-se os dados estratificados por país, predominando substancialmente os Estados Unidos e Japão nas pesquisas voltadas a essa área. Observa-se 7 publicações ocorridas no Brasil com publicações mais focadas na área odontológica.

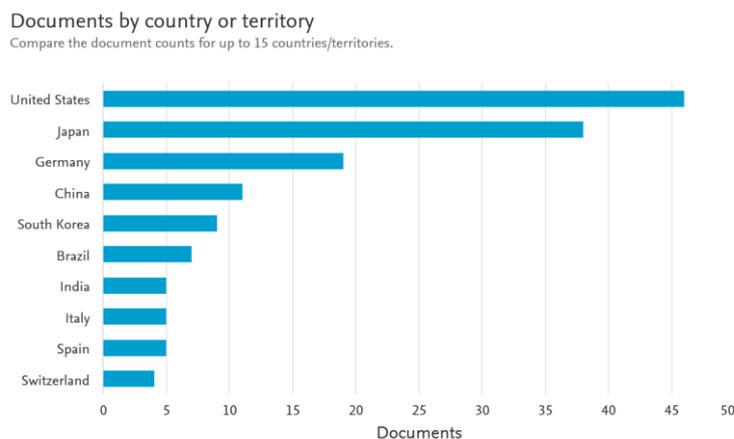


Figura 6: Dados estratificados por país de origem quando pesquisado o termo “Photofunctionalization” na plataforma Scopus.

Quando se filtra por tipo (Figura 7), observa-se uma predominância efetiva de publicações em formato de Artigo, evidenciando a dificuldade em se encontrar referências bibliográficas consistentes na área de fotofuncionalização.

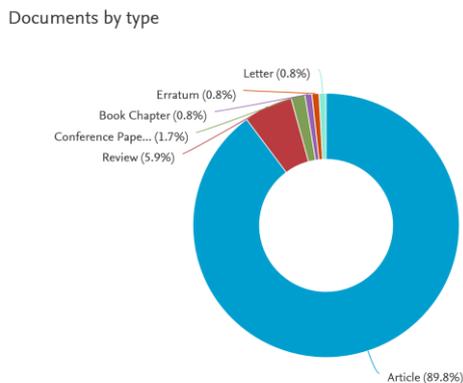


Figura 7: Dados estratificados por tipo quando pesquisado o termo “Photofunctionalization na plataforma Scopus”.

Observando-se os dados estratificados por autor (Figura 8), obtendo-se efetivamente os primeiros 15 autores, observa-se uma predominância do nome de Takahiro Ogawa, o mesmo foi quem explicou o processo de maneira efetiva em 2014 na publicação intitulada “*Ultraviolet Photofunctionalization of Titanium Implants*”. Destaca-se uma efetiva abordagem pelo autor em diversas publicações como co-autor do tema.

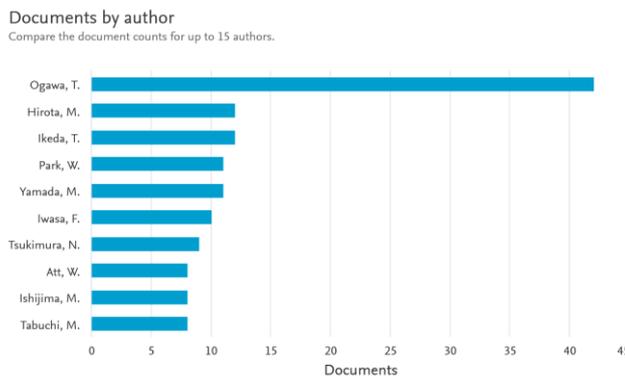


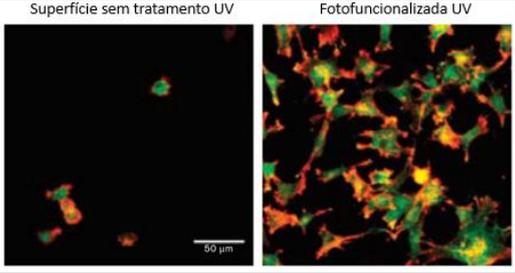
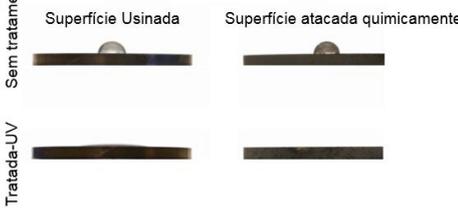
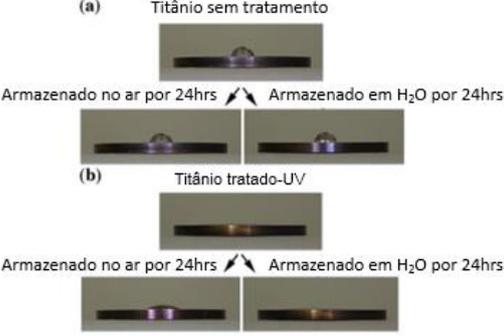
Figura 8: Dados estratificados por autor quando pesquisado o termo “Photofunctionalization” na plataforma Scopus.

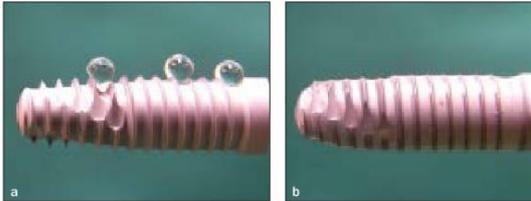
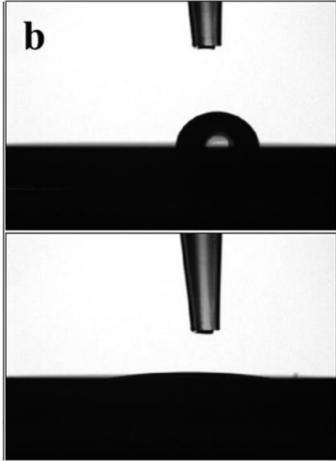
Diante dos resultados apresentados e da efetiva carência de pesquisa na área, essa tese tem suma importância para entendimento do processo de fotofuncionalização, bem como a possibilidade de aplicação do processo em chapas de titânio, objetivando-se o entendimento e aplicação do mesmo no uso de próteses produzidas a partir de estampagem incremental.

2.1.2 Análise Qualitativa

Pode-se observar diante da literatura a relevância e pertinência do tema de pesquisa, conforme relato de diversos autores. Na Tabela 1 apresenta-se trabalhos relevantes para o contexto da pesquisa no que tange conclusões que propõem o processo de fotofuncionalização.

Tabela 1: Conclusões de trabalhos que propõem o processo de fotofuncionalização.

 <p>Superfície sem tratamento UV Fotofuncionalizada UV</p> <p>Figura 9: Relato de experiência de Ogawa [4]</p>	<p>Ogawa [4] relatou que o tratamento por luz UV é simples e de baixo custo e provou ser efetivo em todas as amostras de titânio (ataque-ácido) utilizados no estudo. Os dados coletados sugeriram que a fotofuncionalização poderá ser uma nova forma de tratamento para as terapias atuais. Pode-se observar que a superfície tratada permitiu uma proliferação muito maior do que a superfície não tratada. Após 3 horas de contato com o biomaterial (Figura 9).</p>
<p>A</p>  <p>Superfície Usinada Superfície atacada quimicamente</p> <p>Figura 10: Testes apresentados por Ueno, Ikeda, Tsukimura <i>et al</i> [17] com superfície de titânio usinado e ataque químico [17].</p>	<p>Ueno, Ikeda, Tsukimura <i>et al</i> [17] comprovaram uma redução de 40% a 50% na produção de ROS (<i>Reactive Oxygen Species</i>) por meio do pré-tratamento UV, independentemente da rugosidade da superfície. Essa característica de ROS, desempenha um papel importante no processo inflamatório. Dessa maneira, diminuindo-se a probabilidade de inflamação, permite-se uma proliferação celular. O estudo resultou em uma resposta e função celular melhorada.</p>
 <p>(a) Titânio sem tratamento</p> <p>Armazenado no ar por 24hrs Armazenado em H₂O por 24hrs</p> <p>(b) Titânio tratado-UV</p> <p>Armazenado no ar por 24hrs Armazenado em H₂O por 24hrs</p> <p>Figura 11: Medição e evolução do ângulo de contato de uma gota de água sobre discos de titânio puro (usinado) tratado e não tratado.</p>	<p>Ávila, Lima, Sekiya [18] utilizaram a fotofuncionalização como um meio de avaliação da infecção por bactérias. O estudo relata que como parte do implante (usinado) fica exposto na cavidade oral e não há forma de prevenir o aglutinamento de bactérias no material, a bioativação por meio da fotofuncionalização promoveu uma melhora no local do implante criando e mantendo a superfície anti-micróbios.</p>

 <p><i>Figura 12: (a) Implante hidrofóbico sem tratamento de Fotofuncionalização. (b) Implante superhidrofílico após tratamento de fotofuncionalização.</i></p>	<p>Funato, Yamada, Ogawa [19] conseguiram obter resultados expressivos após tratamento dos implantes por meio da fotofuncionalização. Atingiram uma taxa alta de sucesso, 97,6%. Também uma diminuição no tempo de cicatrização, de 6,5 meses para 3,2 meses. Além disso, permite-se por meio da fotofuncionalização o uso de implantes menores (10 mm), diminuindo o diâmetro. Dessa maneira, usando implantes menores e bioativados pode-se efetuar os procedimentos de maneira mais rápida, já que as taxas de sucesso são altas.</p>
 <p><i>Figura 13: Imagem do estudo obtida por meio do software OneAttention, contendo a amostra com 30 minutos de exposição [20].</i></p>	<p>Pacheco, Nolde, Quevedo et al. Apontam no seu estudo que a fotofuncionalização por UV causou mudanças nas características da superfície do titânio, aumentando a molhabilidade e removendo os hidrocarbonetos da superfície após 15 minutos de exposição. O estudo avalia ainda as características biológicas do material com resultados satisfatórios com melhor adesão e viabilidade celular. Porém o estudo não relata como foi realizado o processo de fotofuncionalização, relata apenas uma câmara utilizada [20] (Figura 13).</p>

Desse modo, justifica-se que esta pesquisa trará dados necessários e substanciais para que o processo de fotofuncionalização possa ser aplicado em larga escala, principalmente no Brasil, já que os dados apontados demonstram que não há publicações nesse tema. Busca-se ainda o aperfeiçoamento, bem como permitir o acesso de mais pacientes com necessidades a esse tipo de tratamento. A aplicação da fotofuncionalização como forma de melhoramento das características superficiais do titânio puro, produzidos por ISF, permite uma abertura de pesquisa e aplicação da técnica nessa área, ainda não explorada na academia.

2.2 EMPREGO DO TITÂNIO EM IMPLANTES

Ligas de titânio tem sido amplamente empregadas em dispositivos biomédicos, em virtude de seu excelente desempenho em relação a características mecânica, física e biológica. O titânio é largamente utilizado para substituição de tecidos ósseos, articulações, implantes dentários, restaurações maxilo-crânio-faciais, dispositivos cardiovasculares (*stents*), órteses externas (próteses temporárias) e instrumentação cirúrgica [21]. Mais de 1.000 toneladas em dispositivos de titânio são implantadas em pacientes no mundo a cada ano. Também há o desgaste não regenerável de ossos devido a atividades esportivas intensas ou perdas ósseas ou ainda em consequência de acidentes de trânsito e conflitos interpessoais. O titânio é considerado totalmente biocompatível, sendo um dos poucos materiais que correspondem naturalmente aos requisitos para implantação no corpo humano.

Além disso, Rack [22], e outros [23]–[26], afirmam que essas aplicações se devem às propriedades mecânicas, como por exemplo, baixo módulo de elasticidade (em relação aos aços, mas ainda de 4 a 5 vezes superior ao osso humano, em média), resistência à corrosão (sendo superior aos aços inox e ligas de cobalto) e características de biocompatibilidade.

Vários materiais metálicos vêm sendo usados como implantes para substituição total de partes com problemas, como por exemplo, articulações do joelho, fêmures, tíbias, implantes dentários, entre outros. A lista de materiais inclui aço inoxidável, ligas de Co-Cr-Mo, ligas de titânio e algumas ligas mais especializadas. A forma é particularmente importante para substituição de implantes onde é necessário a característica de blindagem contra estresse, um fenômeno onde a reabsorção de ossos naturais e perda de implantes ocorre por causa da diferença entre o módulo de elasticidade do osso natural e o osso implantado, esse exemplo é uma das causas primárias de revisões em processos cirúrgicos [22].

Além das propriedades físicas, químicas e mecânicas diferenciadas do titânio, este metal apresenta características relacionadas especificamente com a biomecânica [27]:

- a) Resistência a corrosão e reativo, devido à rápida formação de uma camada de óxido na superfície, quando em contato com tecidos orgânicos;
- b) Densidade apropriada para utilização como prótese ($4,45 \text{ g/cm}^3$) – enquanto a do osso humano é $1,35 \text{ g/cm}^3$;
- c) Módulo de elasticidade superior ao osso humano ($E_{Ti} = 116 \text{ GPa}$; $E_{osso} = 13,5\text{--}22,5 \text{ GPa}$);
- d) Biocompatível: sua presença no organismo não causa rejeições (inchaços e inflamações) no local do implante ou no sistema biológico (alergias);

- e) Biofuncional: cumpre tanto as funções estéticas quanto as práticas (estáticas e dinâmicas), devido à sua estabilidade dimensional;
- f) Bioinerte: praticamente não há formação do encapsulamento fibroso ao redor da prótese;
- g) Ser esterilizável.

O titânio é um elemento reativo e, ao entrar em contato com o tecido e fluídos corporais, forma na superfície um filme estável de óxido de 4 – 6 nm de espessura. Esse filme confere ao material, resistência a determinados ácidos aos quais outros metais e ligas não possuem. Isto ocorre devido ao titânio possuir uma elevada afinidade pelo oxigênio, reagindo e formando um óxido protetor na superfície com excelente estabilidade e aderência [23].

Dessa maneira, devido a criação dos óxidos em contato com os fluídos, a superfície do titânio vem sendo estudada exaustivamente. Duas classes de modificação da superfície são vistas na literatura: texturas (incluindo padrões e poros) e modificações químicas. Na escala de milímetros, diversos estudos buscam entender a rugosidade natural do titânio e sua influência no desempenho como material biocompatível. Tanto em microescala quanto em nanoescala, a rugosidade é extremamente importante. Existem um grande volume de rugosidades e texturas que tem sido reportado permitindo o entendimento da relação dessa característica em relação ao contato com o osso. Contudo, provavelmente texturas/poros em uma faixa de rugosidade superficial de $R_a = 100\mu\text{m}$ e $R_a = 500\mu\text{m}$ são importantes. Modificações químicas são relativamente mais conhecidas na literatura, grande parte dos estudos concentra-se no revestimento dos dispositivos de titânio. Contudo, tratamento com silano, revestimentos proteicos, imobilização de peptídeos, reações com antibióticos e outros tratamentos superficiais são observados [1].

Com relação aos materiais biomédicos, uma importante característica associada à superfície do material é a osseointegração. Essa propriedade no material é influenciada por parâmetros como rugosidade e molhabilidade da superfície.

2.3 ESTAMPAGEM INCREMENTAL

A Estampagem Incremental de Chapas (ISF - *Incremental Sheet Forming*) é um processo de conformação mecânica que utiliza ferramentas genéricas de baixo custo e que possibilita a manufatura de peças de chapa de diversas geometrias. Para realizar a estampagem, pode-se utilizar equipamentos CNC específicos ou adaptando máquinas-ferramenta de usinagem. O processo de estampagem incremental foi descrito e patenteado por Leszak (1960)

e Roux (1967) quando a tecnologia CNC ainda era incipiente, e a partir dos anos 1990, foi onde teve um crescimento substancial. A ISF pode ser aplicada quando ocorre a necessidade de produção de peças complexas [28] [29].

Pode-se observar na Figura 14, que em ISF, o blank¹[30], chapa a ser conformada, é presa em um suporte regulável móvel, independente do formato final da chapa, que pode efetuar movimentos controlados na direção vertical, ou seja, paralelamente ao eixo Z, e nas direções horizontais de X e Y de uma máquina CNC. Enquanto a estampagem estiver ocorrendo, elementos de fixação distribuídos em torno da chapa evitam que a mesma se movimente, a ação da ferramenta faz com que ocorra uma deformação plástica na chapa. Acoplada ao *spindle* (eixo árvore) de um dispositivo CNC, uma ferramenta de cabeça semiesférica dá início ao processo de ISF por meio do movimento contínuo sobre a superfície da chapa e gradativamente ocorrendo a conformação por meio de incrementos verticais negativos [31][32].

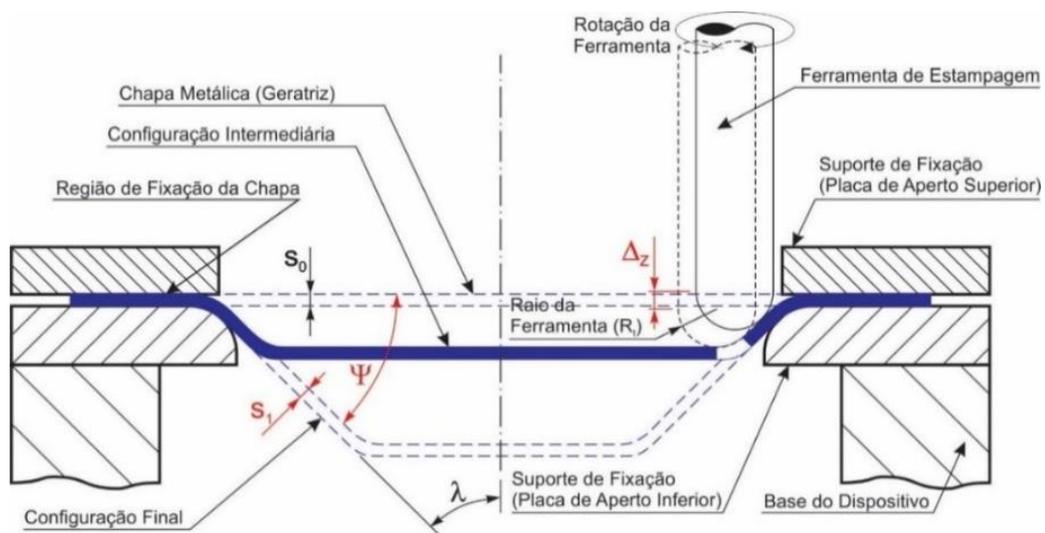


Figura 14: Processo de Estampagem de Ponto Simples (SPIF). Adaptado de [33].

O processo de conformação de chapas metálicas para produção de protótipos ou peças em pequenos lotes é inviável pelo processo convencional de conformação em função dos custos elevados. Recentemente diferentes processos da manufatura baseados em conformação de chapas metálicas vêm sendo utilizadas, destacando-se a estampagem incremental de chapas. Neste contexto, a estampagem incremental está sendo desenvolvida utilizando máquinas inicialmente projetadas para outras operações: a) Robôs com tecnologia Roboforming,

¹ Pedaco de metal laminado de onde devem ser recortadas peças, ou que foi preparado para ser cunhado. Ou seja, matéria bruta para estampagem [30].

estampagem incremental robótica; [34] b) Centro de Usinagem, projetados para usinagem e adaptados para estampagem. [28][35][36] c) Máquinas dedicadas para estampagem incremental, para produção industrial em pequena escala e prototipagem rápida [37].

O processo de estampagem incremental pode ser dividido essencialmente em duas famílias, dependendo do número de pontos de contato entre ferramenta, chapa e matriz (quando presente). Por isso, é possível distinguir a estampagem incremental de ponto simples (*Single-point Incremental Forming* – SPIF(Figura 15a)), e de ponto duplo (*Two Points Incremental Forming* – TPIF(Figura 15b)) [31][38].

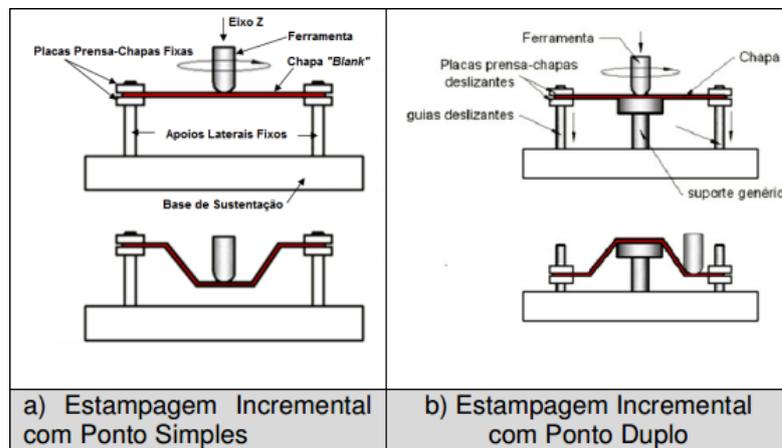


Figura 15: Representação Gráfica dos Processos de SPIF (a) e TPIF (b) [31].

Os diversos trabalhos na área de estampagem incremental permitiram que Jeswiet et al. (2005) [39] pudesse prover algumas observações e orientações acerca do processo. Como:

- A capacidade de conformação aumenta com a diminuição do tamanho da ferramenta, bem como com a diminuição do incremento vertical (ΔZ);
- Capacidade de conformação diminui com a espessura da chapa;
- Grandes incrementos verticais aumentam a rugosidade;
- Aumento de incremento vertical e diâmetro da ferramenta, aumentam as forças de deformação;
- Há uma limitação máxima de ângulo de parede em uma só passagem, desta maneira, para conformações com grandes ângulos de parede são necessários vários passos;
- O caminho da ferramenta em espiral é preferível ao de contorno;
- A lubrificação é essencial para que a ferramenta deslize e distribua a pressão de toque sobre a chapa, preservando a integridade de ambas.

As características técnicas da Estampagem Incremental conferem flexibilidade ao processo, tornando-se ideal para produção de protótipos, peças únicas ou pequenos lotes, e com características específicas, e desta maneira, o processo torna-se viável financeiramente. Para isto, é necessária uma melhor compreensão da mecânica do processo e dos parâmetros que o influenciam [40][41].

Existem quatro principais parâmetros que influenciam no processo de ISF são: o diâmetro da ferramenta de estampagem (RT), o incremento vertical (ΔZ), o ângulo de parede (Ψ) e a espessura da chapa (s_0) [42]–[45].

2.3.1 Técnicas de Medição das Deformações na Superfície da Chapa

Como é bem conhecido, no desenho de um componente mecânico são necessárias algumas decisões sobre tolerâncias. Muitas vezes, o produto deve ser fabricado de acordo com restrições de montagem, o que implica uma definição cuidadosa da configuração do processo. No caso da estampagem incremental, os problemas causados pelo retorno elástico são maiores que a estampagem tradicional. Embora seja um processo de fácil implementação e de baixo custo, o mecanismo de deformação que o caracteriza é complexo, sendo que o conseqüente retorno elástico compromete a precisão final. Além disso os parâmetros do processo possuem influências, muitas vezes opostas, em diferentes aspectos do resultado final, desde a deformação do material, precisão da geometria, rugosidade de superfície e tempo do processo. Todas estas características tornam a compensação do retorno elástico na estampagem incremental um desafio [46], [47].

O caso mais simples que se pode considerar na estampagem incremental é o da produção de uma geometria de um tronco cônico, no qual a chapa é presa ao longo do perfil exterior e não é suportada durante a ação da ferramenta. Neste caso podem ser detectados três diferentes tipos de erro no produto final quando a ação do punção é removida, Figura 16. Em primeiro lugar, ocorre uma dobragem relevante na chapa perto da base principal. Esta imprecisão é normalmente resolvida através da utilização de uma chapa de apoio simples. Em segundo lugar quando a ação do punção é relaxada, a chapa “sobe” e a profundidade final da peça é menor do que o valor desejado. Finalmente, pode-se ainda observar um efeito de “almofada” na base menor do produto, que determina a curvatura côncava do material deformado [46].

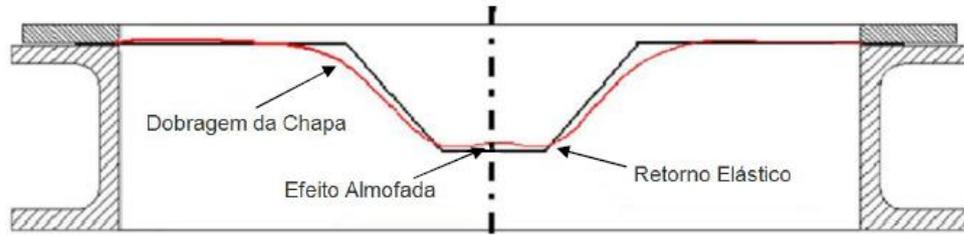


Figura 16: Erros geométricos durante o processo de SPIF [46].

De forma a reduzir o erro, pode-se considerar diferentes abordagens, desde a simples aplicação de uma chapa de apoio, à definição de uma trajetória da ferramenta mais adequada. No entanto é necessário ter ainda em conta, que os passos subsequentes do processo, momentaneamente a remoção do sistema de fixação e o corte da chapa, possuem uma grande influência na precisão final da geometria. Basicamente, em ambos os casos, o material “procura” um novo equilíbrio, e por isso ainda ocorrem algumas distorções. Essas distorções dependem fortemente da forma da peça e do material assim como da espessura da chapa. Consequentemente estes parâmetros devem ser cuidadosamente levados em consideração em cada caso [46].

As deformações são os parâmetros empregados nas análises dos processos de conformação. O conhecimento das deformações que ocorrem num processo de conformação pode fornecer informações importantes, com possibilidade de reduzir etapas do processo e conhecimento sobre o limite máximo de deformações [48].

Dessa maneira, busca-se por meio de métodos e procedimentos diminuir o retorno elástico da chapa após a estampagem. Atingindo o valor ideal mais próximo possível da geometria esperada, evitando discrepâncias substanciais na peça estampada ao final do processo.

2.3.2 Tratamento Térmico do Titânio

O titânio e suas ligas são tratados termicamente para que seja possível desenvolver microestruturas específicas e propriedades mecânicas para aplicações em particular [49] apud [50]. Tratamentos térmicos pode também ser combinado com processos termo-mecânicos sequenciais para melhorar ainda mais as propriedades e para otimizar as microestruturas de um dispositivo ou componente desejado [49].

A resposta das ligas de titânio a tratamento térmico depende da composição da liga em particular, e os efeitos dos elementos de liga nas fases alfa e beta. Tratamentos térmicos, dentre eles recozimento e revenimento, são geralmente aplicados para todas as ligas de titânio buscando-se o alívio de tensões [49] apud [50].

O processo de alívio de tensões é um tratamento de baixa temperatura, tipicamente de 483° C a 704° C, seguido de resfriamento controlado ou por ar. Normalmente, altas temperaturas realizam o alívio de tensões em um período menor de tempo ocorrendo com maior intensidade nos primeiros minutos e se estabilizando após 15 minutos. O resfriamento de forma lenta em forno é necessário para que novas tensões internas não surjam no resfriamento. Este processo alivia tensões internas que ocorreram durante o processo de fabricação como por exemplo, forjamento, soldagem, usinagem, etc [51].

O revenimento tem como principal objetivo controlar a relação dureza e tenacidade obtida após o processo de têmpera, reduzindo as tensões produzidas durante esse processo e aumentando a ductilidade, tenacidade e diminuindo o efeito quebradiço. O revenimento é realizado em temperaturas inferiores a zona crítica com tempos de duração e velocidade controladas [52].

Recozimento acontece em três etapas bem distintas: recuperação, recristalização e crescimento de grão. A recuperação é um processo de eliminação das tensões internas sem modificar a microestrutura em geral, exatamente o mesmo papel que tem o tratamento térmico de alívio de tensões, exceto que é utilizado altas temperaturas, tipicamente 649° C a 816° C seguido de resfriamento por ar. A recristalização é um processo pelo qual os grãos deformados são substituídos por um novo conjunto de grãos que formam núcleos e crescem até que os grãos originais sejam totalmente consumidos. A etapa final é o crescimento do grão, onde ocorre o aumento do volume dos grãos e conseqüente diminuição do número destes [51], [53].

As curvas de tratamento térmico do Titânio podem ser observadas na Figura 17 onde é possível verificar a temperatura perante a literatura do tratamento térmico para alívio de tensões residuais. Além disso, recomenda-se que para alívio de tensões do Ti-Cp deva ser feito por meio de ar ou resfriamento lento no próprio forno, a literatura ainda retrata que o resfriamento não é crítico no processo, e que irá depender da aplicação para que será usado o alívio de tensões [54].

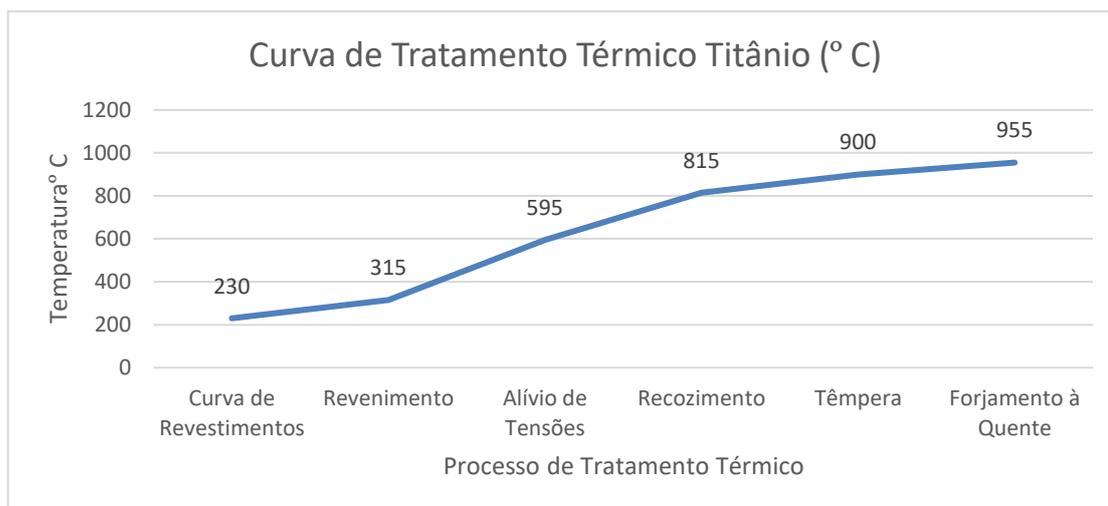


Figura 17: Curva de tratamento térmico do Titânio Cp [55].

O processo de tratamento térmico de alívio de tensões tende a minimizar a dureza e maximizar a ductilidade de modo a melhorar a fabricação, usinabilidade e a estabilidade dimensional do produto [49]. Dessa forma, o titânio se torna um material atraente para ser utilizado na fabricação de peças personalizadas aliadas a área médica.

2.4 BIOMATERIAIS

Os avanços obtidos na medicina nas últimas décadas vêm sistematicamente ampliando a expectativa de vida da população mundial e estendendo por tempos cada vez mais prolongados os padrões de vida. Porém, apesar do prolongamento da vida, o envelhecimento da população é acompanhado por uma redução natural das propriedades e atividades dos tecidos e órgãos que constituem o corpo. Dentre as alternativas disponíveis pode-se citar o autotransplante (autografting)², aloenxerto³, xenoenxerto⁴ e biomateriais. Vistas as dificuldades intrínsecas de várias das estratégias citadas, os biomateriais se destacam por ser, possivelmente, a alternativa mais versátil e passível de desenvolvimento entre todas as outras [3].

Dentre os biomateriais metálicos, os aços inoxidáveis, principalmente os austeníticos do tipo 316L (ASTM F138), ligas Co-Cr-Mo (ASTM F75, F799), Co-Ni-Cr-Mo (ASTM F562), titânio puro e Ti-6Al-4V (ASTM F67 E F136), são os mais usados. Eles possuem uma ampla

² Consiste na retirada de parte de algum tecido de um local do corpo para ser implantado no local danificado [3].

³ Utilização de tecidos e órgãos de outros indivíduos da mesma espécie para a reposição dos mesmos danificados [3].

⁴ Utilização de tecidos obtidos de espécies diferentes [3].

aplicação em ortopedia, principalmente na confecção de próteses articuladas e ainda como elementos estruturais na fixação de fraturas, nas osteossínteses [56].

A composição Ti-6Al-4V é geralmente a mais usada (45%) sendo seguida pelo titânio puro (30%) e pelas outras ligas (25%). Para estas aplicações as normas técnicas ASTM F67, F1108, F136 especificam as seguintes composições dadas na Tabela 2[3].

Tabela 2: Composição do Titânio puro grau 2(F67), liga Ti-6Al-4V(F1108) e Ti-6Al-4V ELI (F136) adaptado de [58].

Designação	Limite de impureza, % em peso					Composição nominal, % em peso				
	N (máx)	C (máx)	H (máx)	Fe (máx)	O (máx)	Al	Sn	Zr	Mo	V
Ti puro grau 2	0,03	0,1	0,015	0,3	0,25	-	-	-	-	-
Ti-6Al-4V	0,05	0,1	0,0125	0,3	0,2	6	-	-	-	4
Ti-6Al-4V ELI	0,05	0,08	0,0125	0,25	0,13	6	-	-	-	4

Esses implantes, como outros componentes estruturais estão sujeitos a falhas, oriundas da fratura mecânica do implante, desgaste e corrosão e ainda, de maneira mais agressiva, pela combinação desses eventos. Neste contexto, propriedades como resistência à corrosão, fadiga, desgaste e tenacidade à fratura são requisitos bastante importantes para um biomaterial [57].

Biomateriais são associados a materiais colocados em contato com o tecido humano. Ele se diferencia de outros materiais por conter uma combinação de propriedades mecânicas, químicas, físicas e biológicas que tornará viável a sua utilização no corpo humano. Assim, por exemplo, as boas propriedades mecânicas serão características essenciais aos biomateriais utilizados em implantes odontológicos ou em tecidos ósseos [3].

A integração entre uma substância externa, um implante metálico, com o osso ou um tecido macio de um hospedeiro vivo envolve muitas reações biológicas e fisiológicas, e as forças advêm da interface entre o hospedeiro e o dispositivo. A compatibilidade dos dispositivos metálicos e as condições de como são implantados devem ser considerados como um importante fator, já que farão interface com o osso, tecido e fluídos corpóreos do hospedeiro. Essa interação é necessária para que se consiga a eficácia da implantação bem como a segurança do paciente [49].

Quando células se proliferam e aderem na superfície do implante de um ser humano ou um animal, durante um período de semanas ou meses, o biomaterial pode ser considerado “osseointegrado”. Existem apenas alguns biomateriais usados atualmente que tem excepcionais características de osseointegração: titânio puro (Cp), tântalo Cp e hidroxiapatita de cálcio [49].

2.4.1 Biocompatibilidade e Bioatividade

O conceito de biocompatibilidade vem se alterando bastante ao longo das últimas décadas, inicialmente, biocompatível era considerado aquele material totalmente inerte ao corpo humano, ou seja, o organismo não respondia de nenhuma maneira à presença do implante. Com os avanços da medicina, percebeu-se que para certas aplicações era necessária alguma forma de interação entre o tecido e o material. O mesmo material poderia ser biocompatível para um tipo de paciente e incompatível para outra aplicação biomédica ou para pacientes de diferentes origens, faixas etárias, sexo, estado geral de saúde, entre outros [3].

Pode-se citar quatro aspectos importantes com relação as interações entre biomateriais e tecidos, que definem assim a biocompatibilidade [3]:

- Fenômenos físico-químicos de interface relacionados com os primeiros instantes de contato entre material, tecido e ambiente de implantação.
- Resposta dos tecidos e meio orgânico à presença do material.
- Mudanças ocorridas nos materiais como resultado da ação do meio (tecido, fluídos orgânicos) sobre o material: degradação e corrosão.
- Reação de alguma parte do organismo, não diretamente em contato com o implante.

Entre esses aspectos, a interação dos tecidos vivos e meio corpóreo, associada ao tipo de resposta do organismo à presença do material, é um dos pontos mais desafiadores no desenvolvimento de biomateriais. Esses tipos de interação dos materiais podem ser reunidos nos seguintes grupos: tóxica, não tóxica (bioinerte), bioativa e biodegradável [58].

A bioatividade dos materiais, está associado a capacidade de materiais específicos se ligarem ou aderirem a tecidos vivos, a obtenção dessa adesão se mostra de fundamental importância para implantes introduzidos com o objetivo de substituir partes do corpo que exerçam funções estruturais [3].

O titânio é particularmente adequado e cumpre os aspectos mais importantes da biocompatibilidade. Possui alta relação resistência-peso, propriedades não magnéticas e alta resistência em ambientes corrosivos, superando o aço inoxidável. Essa resistência a corrosão, deve-se a formação na superfície do metal de uma película compacta protetora (TiO_2), se esta

película não for dissolvida no meio ambiente, pode-se considerar de uma resistência absoluta à corrosão [57].

O conceito de biocompatibilidade deve ser definido tendo um estudo dos quatro tipos de interação citados anteriormente, além disso é específico para cada sistema e não depende só das características intrínsecas do material, mas também do ambiente da implantação e a função a ser realizada [3].

Os testes de biocompatibilidade são de extrema importância no desenvolvimento de um material para implante, não apenas como um critério que aprova ou rejeita um material ou dispositivo, mas como um conjunto de procedimentos que permite caracterizar corretamente o desempenho biológico. Esses testes devem estabelecer critérios para identificação, eliminação ou determinação de limites toleráveis de reações adversas para determinado material ou dispositivo. Duas características são extremamente importantes em se tratando de biocompatibilidade dos materiais, sendo elas a molhabilidade e rugosidade [59].

2.4.2 Molhabilidade

A molhabilidade é uma característica física da superfície de materiais biocompatíveis que amplia a aposição óssea e que promovem a adesão, crescimento e proliferação de células sobre a superfície do implante, tornando-o mais estável e aderido aos tecidos orgânicos. É uma técnica que envolve a medida do ângulo formado na interface líquido-ar-superfície; sendo em específico o ângulo formado entre um plano tangente a uma gota do líquido e um plano contendo a superfície onde o líquido se encontra depositado, conforme Figura 18.



Figura 18: Definição do ângulo de contato. (Adaptado de [60]).

Onde, define-se o ângulo de θ entre uma gota líquida e uma superfície plana horizontal. γ_S e γ_{LV} são a energia de superfície de sólido e a tensão superficial do líquido em equilíbrio com o vapor; γ_{SL} é a energia da interface sólido-líquido [60].

A molhabilidade é um parâmetro que indica o quanto um líquido pode se espalhar sobre uma superfície. Quando uma gota líquida é depositada sobre uma superfície horizontal a molhabilidade estará ligada ao comportamento do ângulo de contato entre a linha tangente à superfície do líquido e esta a superfície horizontal. Quando este ângulo de contato estiver acima de 90° , a superfície não molha, ou seja, é considerada hidrofóbica; se o ângulo estiver abaixo de 90° , a superfície molha e será chamada de hidrofílica. Logo, quanto menor o ângulo formado entre a gota e o substrato, mais hidrofílica será a superfície. Como pode ser observado na Figura 19 [61].

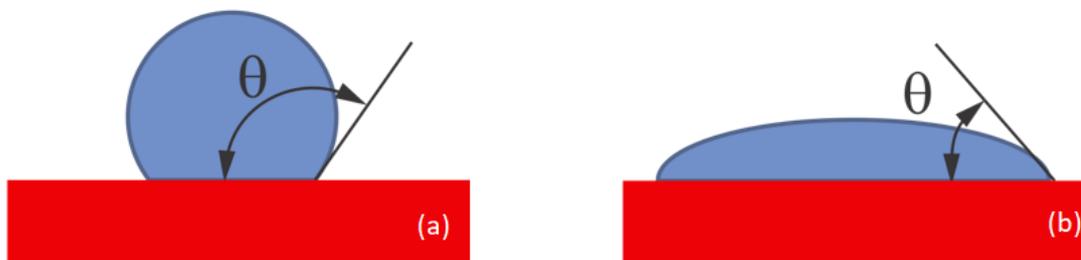


Figura 19: Representação de ângulo entre gota e a superfície: (a) Superfície hidrofóbica e (b) Superfície hidrofílica (Adaptado de [62]).

Diante das características de molhabilidade, espera-se que o substrato e/ou tratamentos superficiais, devam permitir que o ângulo de contato seja o menor possível. Busca-se por meio de processos de tratamento superficial que ela tenha um comportamento hidrofílico. As superfícies com maior rugosidade do material influenciam diretamente no ângulo de contato, conforme demonstra a literatura.

2.4.3 Rugosidade

A superfície do titânio vem sendo assunto de estudos exaustivos. Duas classes de modificação na superfície podem ser vistas na literatura: texturas (incluindo padrões e poros) e modificações químicas. Texturas, poros e padrões são temas para explorar e melhorar o desempenho dos dispositivos produzidos em titânio. Na escala de milímetros, vários estudos têm buscado produzir dispositivos o mais próximo da natureza. Existe uma faixa substancial de dados de rugosidades e texturas que foram considerados importantes para a interação óssea [22].

A rugosidade deve ser controlada, pois as células necessitam de pontos de ancoragem na superfície dos implantes para iniciar a proliferação e constituir a biofixação dos implantes. Se as rugosidades forem muito menores que o tamanho das células, não existirão sítios de biofixação adequados. Em contrapartida, se a superfície apresentar grandes picos ou vales, mas se estes possuírem superfícies lisas, as células poderão também não encontrar sítios de biofixação adequados [63].

Com relação aos materiais biomédicos, uma importante característica associada à superfície do material é a osseointegração. A osseointegração de implantes é afetada pela rugosidade e molhabilidade da superfície [18].

Existe uma necessidade constante de melhoria na capacidade de osseointeração, principalmente em casos de ossos que não atendem mais a necessidade do paciente. O aumento da área de contato e texturização da superfície vem sendo feito para promover essa característica. [63].

A rápida osseointegração de implantes é um fator importante para seu sucesso clínico. A fixação do implante depende de vários fatores sendo um deles a topografia da superfície. Essas propriedades da superfície do implante são cruciais durante a fase de regeneração do osso. Depois de implantado o metal fica em contato com os fluidos corpóreos e interage com vários tipos de proteínas e células. O grande desafio de se confeccionar a superfície dos implantes é para atrair, acima de tudo, osteoblastos que produzem a matriz extracelular do osso. A adesão, crescimento e diferenciação de osteoblastos são ligados a energia da superfície e com sua rugosidade [64]–[67]

Energia de superfície, composição, rugosidade, e topografia, todos influenciam as respostas biológicas dos implantes, tal como a adsorção de proteínas e adesão celular, proliferação e diferenciação [1].

A partir da revisão bibliográfica percebe-se que o parâmetro utilizado para a medição da rugosidade é o Ra, sendo ele a média aritmética dos valores absolutos das ordenadas $Z(x)$ no comprimento de amostragem, conforme a norma NBR 4287/2002, conforme pode se observado na Figura 20.

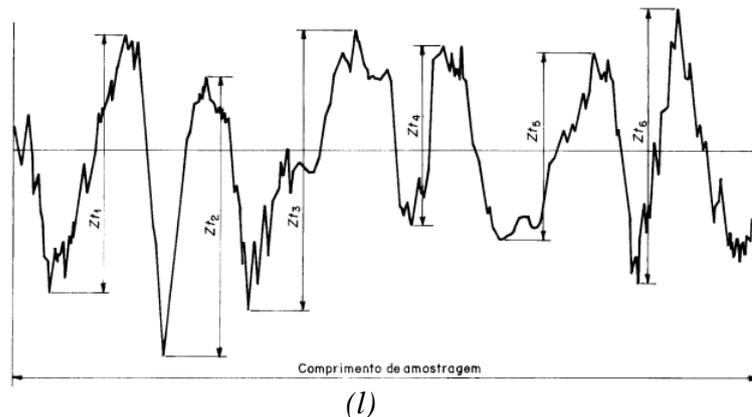


Figura 20: Esboço representativo das coordenadas $Z(l)$ que a partir das médias é utilizado para cálculo do parâmetro Ra (Rugosidade Média), conforme NBR 4287/2002.

Ra , é o parâmetro de rugosidade mais utilizado em todo o mundo, sendo aplicável à maioria dos processos de fabricação. Devido a sua grande utilização quase a totalidade dos equipamentos apresentam este parâmetro, de forma analógica ou digital.

O parâmetro Ra , pode ser definido matematicamente, onde (l) corresponde ao comprimento de amostragem, de acordo com a seguinte equação [3]:

$$Ra = \frac{1}{l} \int_0^l |Z(x)| dx \quad (\text{Eq } 1)$$

A partir da equação (6) busca-se uma forma de medição da rugosidade, parâmetro esse associado a vantagens como aumento da área de contato entre osso e implante, aumento da adesão celular na superfície do implante e aumento na interação bioquímica entre implante e o tecido ósseo [3].

2.4.4 Osseointegração

A osseointegração define-se como uma conexão direta estrutural e funcional entre o osso e a superfície de um implante submetido à uma carga funcional. Esse conceito de união direta entre osso vital e a superfície do implante, em nível de microscopia óptica, confere o sucesso do uso de implantes de titânio para o suporte de próteses dentais e ortopédicas [68].

Mesmo após a consolidação do uso clínico dos implantes, as pesquisas se concentraram na melhoria dos já expressivos índices de sucesso. Portanto, modificações na superfície dos implantes tiveram como objetivo aumentar a previsibilidade clínica para melhorar o prognóstico do tratamento e, diminuir o tempo de cicatrização para a instalação de próteses [69].

Geralmente as modificações são caracterizadas pelo tipo e orientação da rugosidade de superfície, para melhorar a resposta celular, e conseqüentemente o processo de osseointegração. Existem vários métodos de modificação de superfície de implantes, mas comumente são divididos em dois grandes grupos, os métodos de adição e os de subtração. No primeiro, normalmente são obtidos através de spray de plasma com partículas de titânio ou hidroxiapatita. No segundo, normalmente obtidos por laser, ataque ácido ou ainda ocorrendo a combinação dos dois métodos. A superfície rugosa representa uma modificação micro ou nano morfológica estrutural que aumenta a área de contato entre o osso vital e o implante, o que aumenta a estabilidade primária dos implantes e a resistência ao torque de remoção, favorecendo a deposição óssea quando comparada à superfície lisa [69]–[71].

Para que um tratamento com implantes osseointegráveis atinja o sucesso esperado é de extrema importância que se realizem exames adequados do paciente a receber os implantes. Sendo assim, os fatores pré cirúrgicos, trans cirúrgicos e pós cirúrgicos deverão ter um acompanhamento médico com constantes avaliações junto ao paciente [72], [73].

2.4.5 Fotofuncionalização

Conforme Moy *et al.* [74], a fotofuncionalização não altera a topografia, rugosidade, ou outras funcionalidades morfológicas dos implantes. Sendo assim o processo pode ser considerado uma das técnicas de modificação de superfícies que pode ser implementada de maneira simples, versátil e possuindo um único procedimento a ser efetuado [8]. Além disso, a fotofuncionalização é considerada simples não possuindo custos elevados mesmo provendo um processo efetivo em qualquer tipo de titânio. Incluindo (usinado), micro rugoso (ataque ácido e jateado), sem alteração da sua topografia, rugosidade e outras características morfológicas [8], [9]. A fotofuncionalização é definida como um fenômeno geral de modificação química de superfícies do titânio. Essas modificações ocorrem após a incidência de raios UV, incluindo as alterações das propriedades físico-químicas e o aprimoramento da capacidade biológica [4].

A fotofuncionalização permite a purificação da superfície do material removendo hidrocarbonetos do dióxido de titânio (TiO₂) mediante fotocatalises e decomposição direta pela luz UV. Essa remoção faz com que o Titânio possua menos impurezas a partir do contato com o oxigênio. As características de hidrofobicidade que se perde a medida que o titânio se liga ao oxigênio após a fotofuncionalização pode ser recuperada [8].

As superfícies de titânio que entram em contato com o ambiente, são hidrofóbicas, ou seja, o ângulo de contato (θ) é acima de 90° (Figura 19). É comum a todas as superfícies de titânio que as mesmas sejam hidrofóbicas. Nessas superfícies, a água não entra totalmente em contato com o titânio, permanecendo numa geometria hemisférica. Sendo que após o tratamento pela Luz UV, essas superfícies apresentaram um ângulo de contato de 0° , aumentando consideravelmente o ângulo de contato, que é representado na literatura como uma superfície super-hidrofílica [4].

Outra mudança a se destacar, é a composição química superficial de dispositivos biomédicos após a superfície de titânio entrar em contato com a atmosfera, ocorrendo a adsorção por moléculas apolares. Atualmente no mercado, os implantes são contaminados por hidrocarbonetos. [11].

O titânio vem sendo utilizado como um material implantável bioinerte devido as suas boas propriedades anticorrosivas. Quando o implante entra em contato com o fluido corpóreo, como moléculas biológicas e células, pode resultar em falhas no processo de cicatrização. De fato, tem sido um entendimento comum que as superfícies de titânio requerem pontes iônicas (em particular, cátions divalentes) para atrair proteínas e células necessárias, conforme é mostrado na Figura 21 [57], [75], [76]. No entanto, o titânio tratado por UV atrai agressivamente as proteínas e células necessárias para osseointegração.

Além disso, estudos recentes descobriram que as superfícies de titânio tratadas com UV atuam como um atrativo direto para as células devido ao seu estado eletrostático aprimorado e não necessitam das pontes iônicas [11], [12], [77]. As diferenças eletrostáticas entre as superfícies do titânio tratado por UV e não tratado pode ser visualizado na Figura 21. Esses fatos conhecidos e novas descobertas convenceram os autores a redefinir a superfície de titânio tratada com UV como uma superfície bioativa para distingui-la da conhecida superfície de titânio bioinerte [12], [78], [79].

Juntamente com o notável aumento do nível de osseointegração – quase 100% - o fenômeno biológico recentemente induzido em torno das superfícies do titânio bioativos tratadas com UV pode ser definido como superosseointegração [12], [77], [78], [80].

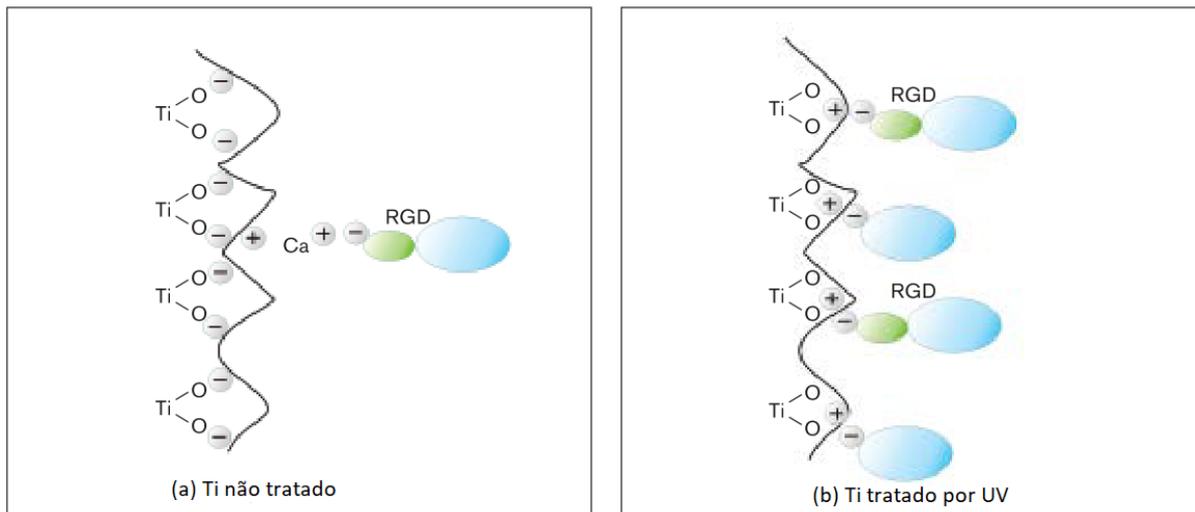


Figura 21: Descrição esquemática do mecanismo proposto de interações eletrostáticas subjacentes à fotofuncionalização por UV das superfícies de dióxido de titânio: Conversão de superfícies de titânio mediada por UV (a) bioinerte e (b) biativo [4].

Na Figura 21a é possível observar a interação eletrostática na superfície de óxido de titânio (TiO_2) não tratado com íons, proteínas RGD⁵ (verde) e células (azul). Já é conhecido que a superfície do titânio é eletronegativa, assim como proteínas e células. Portanto a superfície atrai proteínas apenas com o auxílio de cátions divalentes sendo essa a única estratégia bioquímica para ocorrer a migração e fixação dos osteoblastos. Na Figura 21b é possível verificar a interação entre o titânio tratado por UV com as células (azul). A superfície do titânio tratado com UV serve como um carregamento completo das proteínas (verde) ou as cargas positivas do TiO_2 na superfície serve como um atraente químico direto para células divalentes. Proteínas, as quais possuem carga negativa, adsorvem diretamente na superfície positiva do titânio. Células, as quais são carregadas negativamente, também são anexadas diretamente na carga positiva na superfície do óxido de titânio (TiO_2) [4].

De acordo com Ratner [81] biocompatibilidade é a capacidade de um material desencadear localmente e orientar a cicatrização de feridas não-fibróticas, reconstrução e integração de tecidos. A biocompatibilidade das ligas está relacionada com a resposta do corpo aos seus elementos. Portanto, é imprescindível que os componentes da liga não sejam tóxicos e quase inertes aos tecidos circundantes [82].

⁵ O ácido arginilglicilaspártico (RGD) é o peptídico mais comum responsável pela adesão celular à matriz extracelular, encontrado em espécies que variam de *Drosophila* a humanos. As proteínas de adesão celular chamadas integrinas reconhecem e se ligam a essa sequência, que é encontrada em muitas proteínas da matriz, incluindo fibronectina, fibrinogênio, vitronectina, osteopontina e várias outras proteínas adesivas da matriz extracelular [91].

Além disso, pode-se verificar a influência da presença de hidrocarbonetos na superfície e como a fotofuncionalização age positivamente a partir da eliminação de hidrocarbonetos, liberando cargas positivas do Ti para se ligarem as proteínas presentes nas células [83].

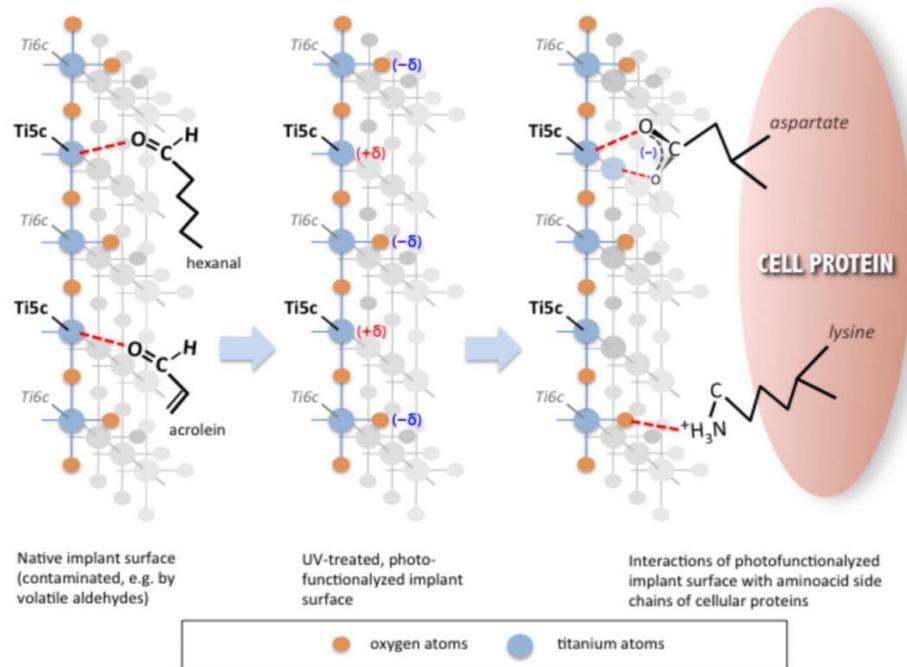


Figura 22: Esquema representativo da interação entre o Ti e as proteínas quando o Ti é exposto a atmosfera [83].

Dessa maneira, a fotofuncionalização é definida no geral como um fenômeno de modificação da superfície do titânio que ocorre após o tratamento UV, incluindo a alteração das propriedades físico-químicas e o aprimoramento da capacidade de bioatividade quando aplicado [4], [9]. Podendo ser um fator de aumento da osteocondutividade porque restaura sua superhidrofilia, otimizando cargas eletrostáticas. Essa otimização age como um atrativo direto para as células sem pontes iônicas e orgânicas, que confere uma nova funcionalidade físico-química ao titânio, provando ser eficaz. Essas características biológicas e físico-químicas são coletivamente atribuídas ao processo de fotofuncionalização [4], [8], [11], [12], [84].

Conforme testes efetuados com implantes de Titânio (ataque ácido) tratados com UV, pode-se observar comportamento de aposição óssea maior quando comparados com implantes sem tratamento, levando-se em consideração o período inicial de cicatrização (cerca de 2 semanas). A fase de osseointegração observada no titânio tratado nas duas primeiras semanas, é equivalente a 8 semanas em superfície não tratada. Indicando que o tratamento UV possui

grande potencial para acelerar o processo de osseointegração e cicatrização, chegando a quatro vezes quando comparado a superfícies não submetidas ao tratamento UV [4], [9].

Esse efeito da fotofuncionalização pode ser atribuído principalmente a seis propriedades físico-químicas que promovem um microambiente para formação do osso: 1) remove contaminantes como hidrocarbonos da superfície do implante; 2) promove adesão, assentamento, retenção e proliferação celular; 3) converte superfície hidrofóbica para superhidrofílica; 4) evita a criação de bolhas de ar no pré-implante; 5) facilita o acesso de sangue; e 6) otimiza a transformação de cargas eletrostáticas negativas para positivas na superfície promovendo melhor aderência celular, considerando que as células são carregadas negativamente [50], [63], [85]–[87].

Os efeitos *in vitro* das superfícies de titânio tratadas demonstrados na literatura incluem (1) aumento da adsorção de proteínas, (2) aumento na adesão de células osteogênicas, (3) aumento na retenção de células, (4) facilidade no espalhamento de células, (5) aumento na proliferação de células e (6) diferenciação osteoblástica melhorada [4].

Além disso, conforme comprovado pelos autores no estudo de Funato [8], nenhuma complicação cirúrgica ou de prótese foi reportada após um ano de aplicação. O procedimento de fotofuncionalização foi considerado simples e aplicável. Em conjunto com dados *in vitro* e *in vivo*, as promessas clínicas apresentadas no estudo sugerem que a fotofuncionalização é aplicável e efetivamente desafia as situações clínicas representando uma nova forma para superar alguns dos desafios em curso na evolução da medicina de implantes e próteses [8].

De qualquer forma, Yeo [23], relata que estudos clínicos demonstram ocorrer de forma mais rápida com implantes fotofuncionalizados, apresentando redução considerável de falhas precoces dos implantes, obtendo ainda 97,6% de sucesso em implantes fotofuncionalizados. Porém, ainda não se tem nenhum estudo clínico de longo prazo, de qualquer forma, o autor relata que em breve deverá ser publicado um estudo com implantes tratados com UV por mais de 5 anos.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Nessa seção serão apresentados os materiais e métodos utilizados para o desenvolvimento do estudo. Poderá ser verificado nessa seção os detalhes dos materiais utilizados e construídos para os experimentos, bem como apresentado os métodos utilizados no trabalho.

3.1 MATERIAL UTILIZADO

O material utilizado no estudo foi Chapa de Titânio Puro Grau 2 – ASTM F67, com 0,5 mm de espessura, adquirida da empresa Realum, as propriedades químicas da mesma estão descritas na Tabela 3.

Tabela 3: Dados conforme certificado de qualidade do material utilizado.

Corrida	Liga	Lote MPR.	C	Fe	H	N	O	Ti
Hn0460	0102	17412	0,005	0,11	26 Ppm	0,007	0,09	Balanço

3.2 ESTAMPAGEM INCREMENTAL DA PRÓTESE CRANIANA

A Estampagem Incremental das Chapas (ISF) foi realizada em CNC Romi D 600⁶. A ferramenta utilizada para o processo de SPIF (Figura 23), foi composta por duas peças: a haste em aço 4340 (não-biomédico) e o inserto (ponta) fabricado em titânio puro grau 2. A ferramenta foi feita em liga 4340, já a ponta foi feita em titânio puro grau 2, justifica-se para evitar que elementos químicos nocivos à saúde, presentes na liga 4340 (Mn, Si, Ni, Cr), não impregnem a chapa de titânio. Na Figura 24 pode se observar a ferramenta pronta.

⁶ Centro de usinagem vertical ROMI D600. Dimensões (alt/larg/prof, em mm): 2.700/2.120/2.280; Peso (Kg): 5.000; Potência total instalada (kVA): 30; Potência motor principal (CV) 25; Superfície da mesa (área de trabalho, em mm): 1.320 x 560; capacidade de armazenamento de ferremantas: 30; Rotação máxima do eixo principal (RPM): 8.000.

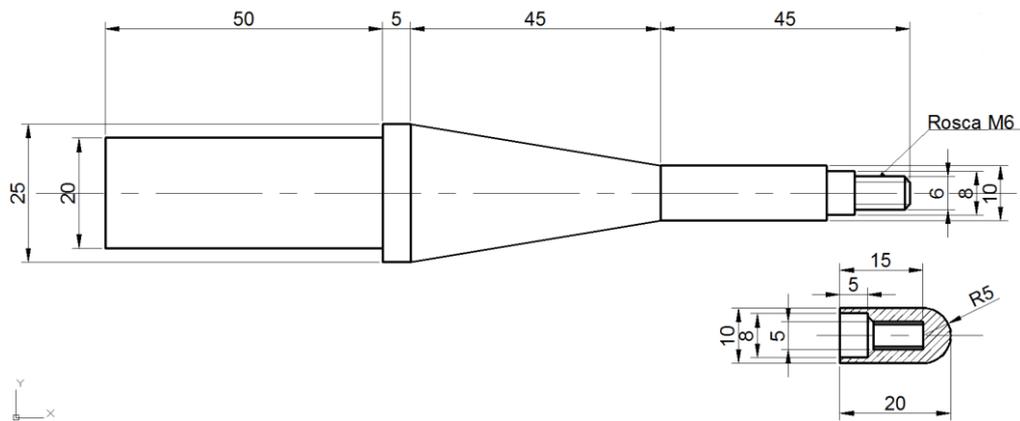


Figura 23: Croqui da Ferramenta utilizada no Processo de SPIF, com o detalhe da ponta em Titânio Puro Grau 2.



Figura 24: Ferramenta de estampagem incremental, especialmente desenvolvida para a manufatura da prótese craniana.

3.3 TRATAMENTO TÉRMICO E CORTE DA PRÓTESE APÓS ISF

O tratamento térmico realizado foi o de alívio de tensões onde as peças foram levadas a um forno tipo mufla marca Jung, com atmosfera sem controle (Figura 25). O processo foi feito com uma rampa de aquecimento de 20° C por minuto até o forno atingir a temperatura estabelecida para o experimento, manteve-se essa temperatura por 2 horas, após esse tempo o forno foi desligado e refrigerou por cerca de 22 horas, totalizando aproximadamente 24 horas de tratamento térmico para cada peça. O processo de corte foi efetuado com uma máquina de alta precisão CNC Romi D600, utilizando uma fresa de topo de diâmetro de 4 mm, seguindo uma trajetória criada pelo CAM, fazendo o corte no formato anteriormente definido na modelagem CAD.



Figura 25: Forno tipo mufla com atmosfera sem controle.

3.4 ESCANEAMENTO 3D DAS PRÓTESES TRATADAS TERMICAMENTE PARA ANÁLISE DA DISCREPÂNCIA GEOMÉTRICA

Finalizada a etapa de tratamento térmico, corte e retirada do molde das próteses produzidas por ISF, utilizou-se o escaneamento 3D para verificar a discrepância geométrica entre o modelo CAD e a prótese finalizada. O escaneamento foi realizado no LdSM (Laboratório de Design e Seleção de Materiais) da UFRGS, usando um centro de fresamento e digitalização 3D modelo DIGIMILL – marca Tecnodrill, com tolerância de $\pm 0,2$ mm (Figura 26).

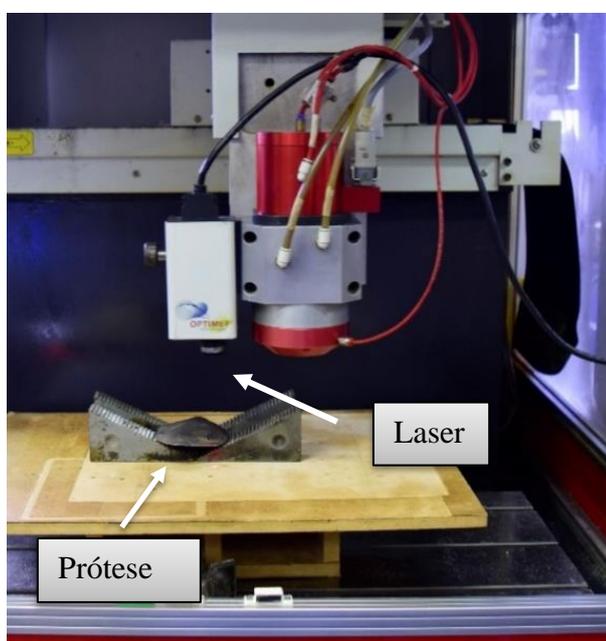


Figura 26: Análise de discrepância geométrica baseado na incidência do Laser (LdSM).

3.5 ANÁLISE DA RUGOSIDADE SUPERFICIAL DAS AMOSTRAS DAS PRÓTESES

A análise de rugosidade foi executada no Centro Universitário UNISATC, utilizando um rugosímetro Mitutoyo SJ-310, onde foram medidas as rugosidades na parte externa e interna da prótese. O equipamento utilizado possui resolução de $0,65\mu\text{m}$, e pode ser observado na Figura 27.



Figura 27: Rugosímetro utilizado para os experimentos Mitutoyo SJ-310 com resolução de $0,65\mu\text{m}$.

3.6 ANÁLISE POR MEIO DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DAS AMOSTRAS PARA CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi executada no Centro Universitário UNISATC utilizando equipamento modelo MA 10, da marca Carl Zeiss com EDS Quantax Bruker aplicando 12 kV com o objetivo de efetuar a caracterização morfológica das amostras. Na Figura 28 pode ser observado o equipamento utilizado para o MEV.

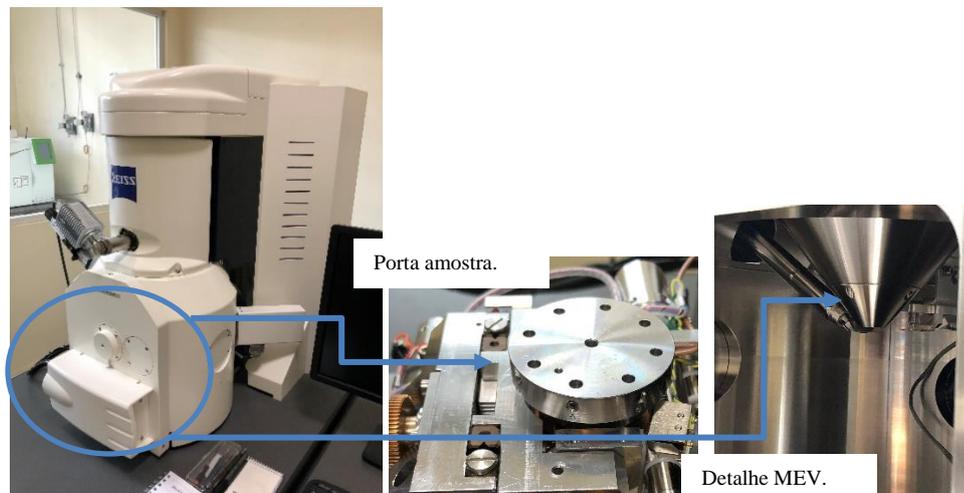


Figura 28: Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) modelo MA 10, com detalhe de Porta amostra e Feixe de Elétons.

3.7 ANÁLISE DE ESPECTROSCOPIA DE RAIOS X DAS AMOSTRAS PARA IDENTIFICAÇÃO SEMI-QUANTITATIVA DE UMA ÁREA ESPECÍFICA DA AMOSTRA

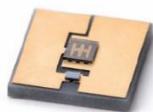
A Espectroscopia de Raios X por energia dispersiva (EDS) foi executada no Centro Universitário UNISATC, utilizando equipamento modelo EDX-7000 da marca Shimadzu, com o objetivo de identificação nas amostras de maneira semi-quantitativa dos componentes químicos. Além disso, o equipamento utilizado permite apenas a análise de uma área específica da amostra. Na Figura 29 pode ser observado o equipamento utilizado com o detalhamento do EDS.



Figura 29: Espectrômetro de Raios X, por energia dispersiva (EDS) Modelo EDX-7000 da marca Shimadzu utilizando nos experimentos com detalhe do EDS .

3.8 FOTOFUNCIONALIZAÇÃO

A fotofuncionalização foi realizada por meio de equipamento produzido no Laboratório Pronto 3D do Centro Universitário UNISATC. Foram utilizados 4 LEDs UV Klaran modelo KL265-50S-SM-WD, Figura 30, com 40mW de potência pela junção dos LEDs. O uso dos dissipadores foi necessário pois a partir da potência dos mesmos, sendo que a potência dissipada foi de 5W, passando de 150 °C nos LEDs, o que danificaria os mesmos. Com o uso dos dissipadores, detalhe do LED acoplado ao dissipador pode ser observado na Figura 31(b), a temperatura registrada ficou abaixo dos 60 °C. O detalhamento do cooler para resfriamento pode ser observado na Figura 31(a).



LED UV

Figura 30: LED UV da marca Klaran® modelo KL265-50S-SM-WD

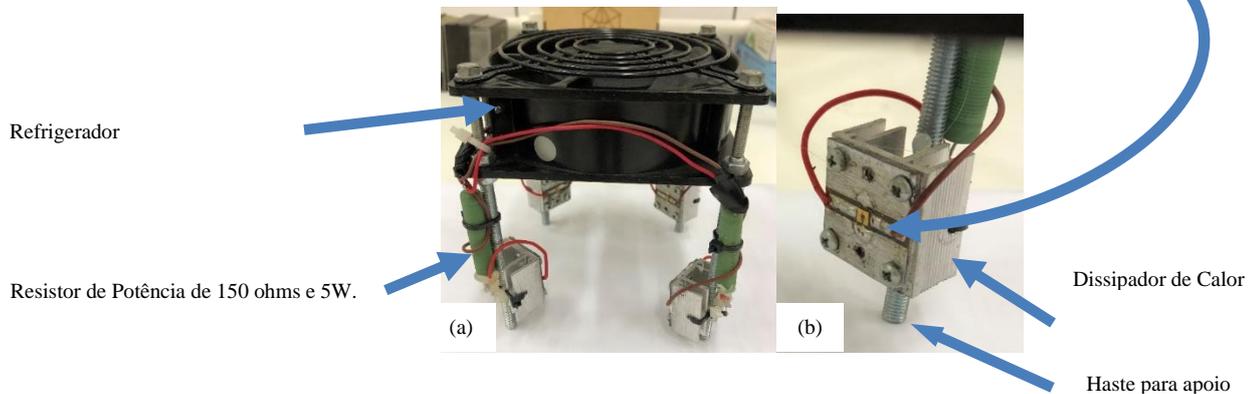


Figura 31: Protótipo para fotofuncionalização: (a) Visão externa; (b) Visão do LED UV.

Para que fosse possível a operação do equipamento foi construída uma estrutura para evitar a exposição aos LEDs. A Figura 32 apresenta essa visão com detalhamento, mostrando a estrutura criada, como entradas e saídas de ar para a ventilação, contendo em (a) a visão frontal e (b) uma visão superior.

(c)



Figura 32: Dispositivo criado para evitar exposição aos LEDs contendo em (a) Visão externa; (b) Visão superior.

A construção do protótipo permitiu realizar os experimentos de fotofuncionalização.

3.9 APARATO DESENVOLVIDO NO LABORATÓRIO PRONTO 3D (UNISATC) PARA MEDIÇÃO DO ÂNGULO DE MOLHABILIDADE DAS AMOSTRAS

O ângulo de molhabilidade foi medido por meio de aparato de medição montado no Laboratório Pronto 3D do Centro Universitário UNISATC (Figura 33), utilizando uma seringa de 1ml com agulha de 4,5 x 13 mm e um micrômetro de profundidade de 0 a 75 mm com resolução de 0,01 mm Mitutoyo. Utilizou-se ainda um microscópio digital USB com o software disponível pelo fabricante para determinar o ângulo de contato.

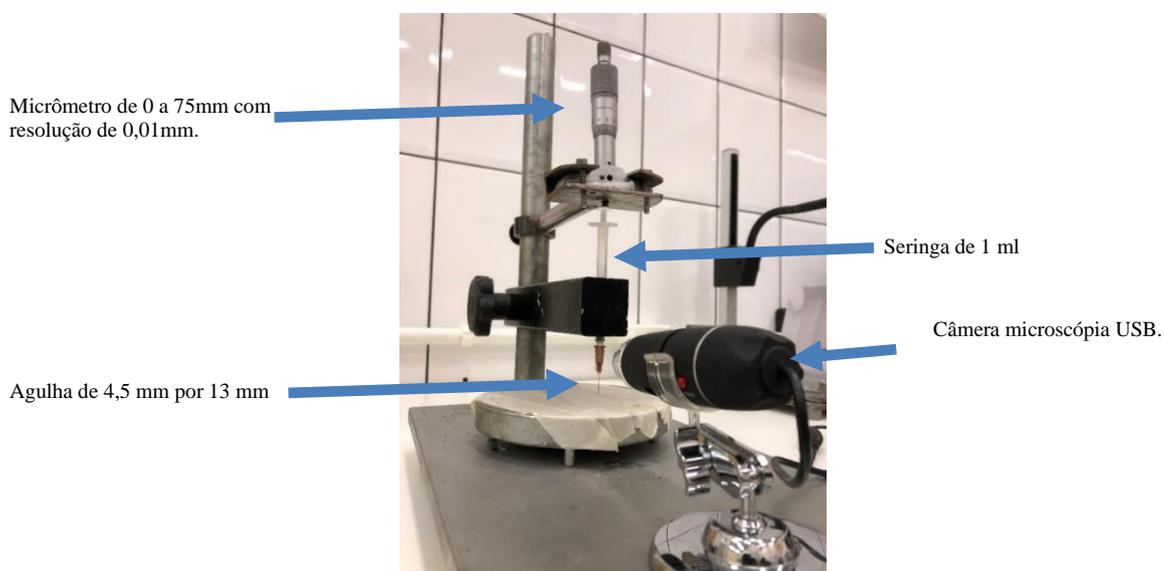


Figura 33: Aparato de medição do ângulo de molhabilidade montado no Laboratório Pronto 3D, contendo detalhamento de micrômetro, Agulha, Seringa e Câmera Microscópica.

3.10 ANÁLISE POR SISTEMA DE ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS EXCITADOS POR RAIOS X PARA AVALIAR A COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS AMOSTRAS

A análise química na superfície das amostras foi realizada por Sistema de Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X (XPS) no Laboratório Multiusuário de Análises de Superfícies da UFRGS. O equipamento utilizado foi Omicron Microscopy GmbH do Tipo MultiProbe. Na Figura 34 (a) tem-se uma imagem do equipamento utilizado, bem como na mesma Figura 34 (b) o detalhe da amostra para análise no XPS.

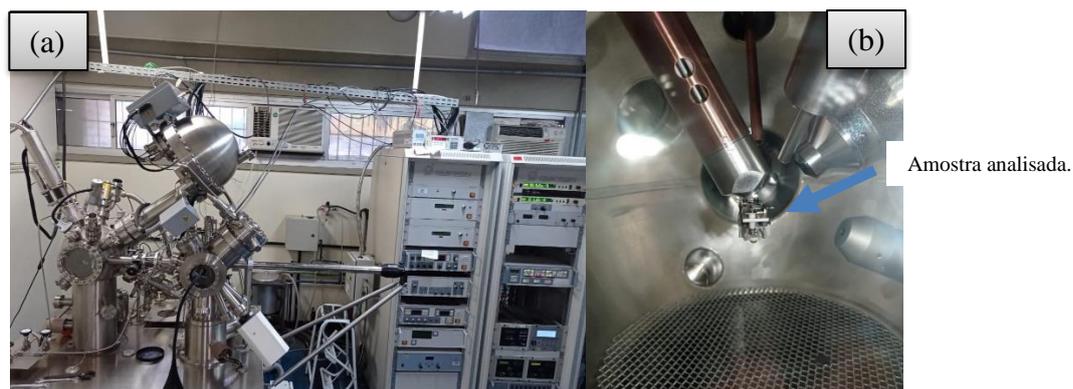


Figura 34: XPS disponível no LAMAS da UFRGS (a) Equipamento (b) detalhe da amostra dentro do equipamento.

Os métodos utilizados de ISF para obtenção das próteses cranianas, o tratamento térmico com o objetivo de alívio de tensões, bem como o corte foram executados. Realizou-se também o escaneamento 3D buscando verificar a prótese que obteve o melhor resultado estético e funcional. Foram realizados ainda as análise de rugosidade para obter o necessário perante a literatura voltado a biomateriais, e utilizou-se de análise MEV e EDX para verificação do comportamento químico. Subsequentemente, as fotofuncionalizações das amostras bem como obtido a média dos ângulos de molhabilidade. Por fim, executou-se a análise de XPS para verificação das alterações químicas das amostras.

4 ANÁLISE EXPERIMENTAL

A análise experimental se deu seguindo um fluxograma apresentado na Figura 1, onde primeiramente foi executado o processo de Estampagem Incremental (ISF), após foi executado o tratamento térmico e corte, passando para a etapa de escaneamento 3D e análise de rugosidade superficial. Realizou-se então a fotofuncionalização para averiguação da molhabilidade da superfície da amostra. E ainda, foram executados a análise MEV, EDS e XPS com o objetivo de entender o comportamento morfológico e químico das amostras.

4.1 ESTAMPAGEM INCREMENTAL (ISF)

O processo de estampagem incremental foi realizado por meio de SPIF, sendo conduzido os experimentos nessa etapa baseados no trabalhos de [21], [25], [28], [88]. Pode-se observar os resultados apresentados na Figura 35, contendo o Modelo CAD 3D finalizado em (a), o processo de corte da prótese em (b) e a montagem do implante no modelo em (c).

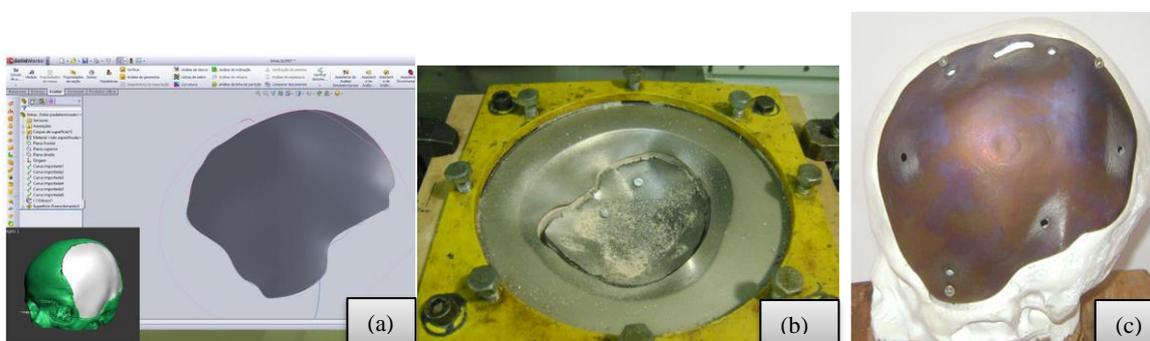


Figura 35: (a) Modelo CAD 3D finalizado; (b) Corte da Prótese; (c) Montagem do implante no Modelo.

Dessa forma o planejamento da manufatura da prótese craniana utilizada nos experimentos foi realizado no software EdgeCAM. Com os modelos CAD 3D da superfície de estampagem e do implante definidos, inicia-se a etapa de geração da programação de manufatura. Na programação são definidas as características, velocidades e estratégias de movimentação da ferramenta. A Tabela 4, indica os parâmetros utilizados. Com as simulações prontas, foram gerados os programas e transmitidos à máquina CNC Romi D 600.

Tabela 4: Parâmetros utilizados na programação da máquina CNC para estampagem da prótese.

Processo	Operação	Ferramenta com ponta esférica	Velocidade de avanço - Fxy (eixos XY, mm/min)	Velocidade de mergulho - Fz (eixo Z, mm/min)	Rotação (RPM)	Estratégia de movimentação da ferramenta	Incremento em ΔZ (mm)
Estampagem da Prótese	Estampagem	Especial Ø10	800	300	livre	Paralela	0,3

Outra questão importante relativa à contaminação da chapa é a lubrificação. Devido às características do processo de estampagem incremental, onde a ferramenta desliza sobre a chapa, há a ocorrência de atrito. O atrito causa o desgaste prematuro da ferramenta e o arranque de material da superfície da chapa. Assim, a lubrificação é essencial para que a ferramenta deslize e distribua a pressão de toque sobre a chapa, preservando a integridade de ambas. Lubrificantes industriais a base de compostos minerais derivados do petróleo tem excelentes propriedades, entretanto, seus componentes químicos são nocivos à saúde (Zn, Pb, Ni Cu), impedindo seu uso neste trabalho. Assim, é necessária a utilização de lubrificantes alternativos, de característica inerte, como vaselina, glicerina e propilenoglicol ou ainda os de origem animal, como a gordura de porcos, amplamente utilizada na usinagem de roscas internas e parafusos, com excelentes resultados funcionais.

Na Figura 36 pode ser verificado o processo de SPIF sendo realizado, em (a) o processo de fixação da chapa de titânio puro F67 grau 2, utilizando o auxílio de parafusos e uma parafusadeira e em (b) o processo de SPIF sendo realizado. Optou-se por utilizar como lubrificante gordura de origem animal (banha de porco).

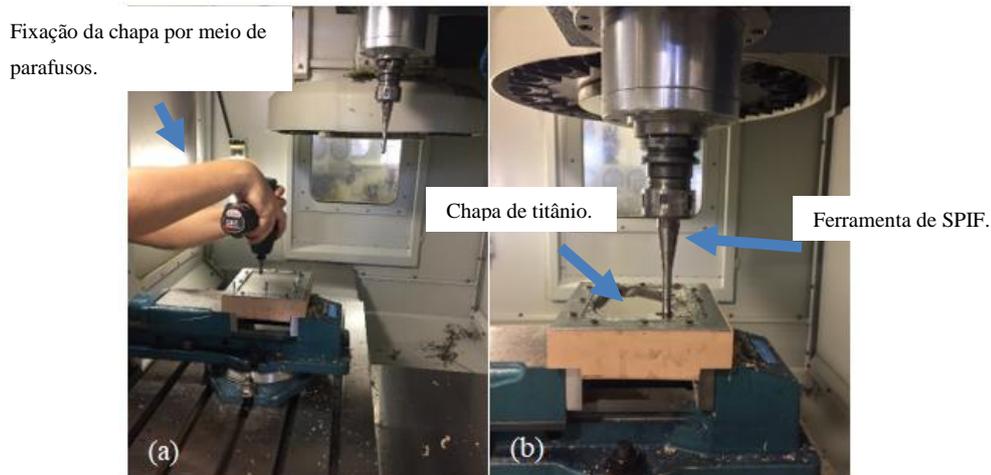


Figura 36: (a) Fixação da chapa por meio de parafusos; (b) Prótese em processo de SPIF.

Após o processo de ISF, a prótese estampada foi levada ao forno ainda junto ao blank. Nessa etapa foi realizado o tratamento térmico para alívio de tensões, evitando o retorno elástico após o corte.

4.2 TRATAMENTO TÉRMICO E CORTE

O tratamento térmico das próteses gerados pelo processo de ISF foi em três temperaturas, as mesmas foram definidas baseados na literatura [54], utilizou-se temperatura de 480° C, 540° C e 595° C, já que a recomendação para tratamento térmico de alívio de tensões do titânio está na faixa de 480° C a 595° C. Foi utilizada uma rampa de aquecimento de 20° C por minuto até o forno atingir essa temperatura, manteve-se essa temperatura por 2 horas, após esse tempo o forno foi desligado e refrigerou por cerca de 22 horas para resfriamento (Figura 37), totalizando aproximadamente 24 horas de tratamento térmico para cada peça.

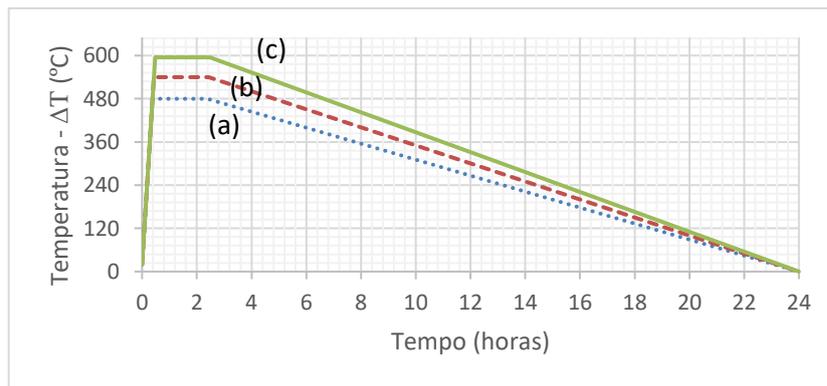


Figura 37: Demonstração de Rampa de Aquecimento e Resfriamento. (a) Tratamento térmico de Alívio de Tensões a 480°C; (b) Tratamento térmico de Alívio de Tensões a 540°C; (c) Tratamento Térmico de Alívio de Tensões a 595° C.

As Figura 38 (a, b e c) apresentam as amostras após o tratamento térmico. Com (a) tratada termicamente a 480° C, (b) tratada termicamente a 540° C e (c) tratada termicamente a 595° C.



Figura 38: Amostras após tratamento térmico: (a) Amostra 1 com temperatura de 480° C. (b) Amostra 2 com temperatura de 540° C. (c) Amostra 3 com temperatura de 595° C.

Após a etapa de tratamento térmico, realizou-se o corte das próteses do *blank* (Figura 39), nessa etapa as mesmas foram fixadas no molde por meio de parafusos para evitar que as próteses sofressem deformações pela ação da ferramenta de corte.

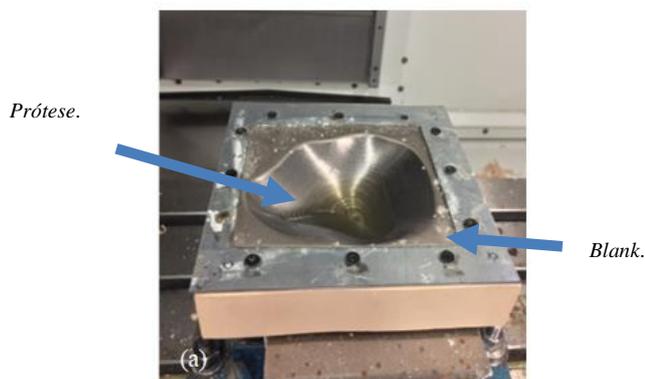


Figura 39: Identificação de Prótese estampada e Blank.

Obtendo-se as próteses estampadas e tratadas termicamente, buscou-se verificar as diferenças geométricas entre o Modelo 3D e a prótese.

4.3 ESCANEAMENTO 3D

O procedimento de escaneamento 3D utilizou um Laser pontual emitindo um feixe de laser sendo refletido por um divisor de feixe e incidindo sobre a prótese que foi medida. A luz dispersada retorna da prótese por meio do divisor de feixe e do cristal birrefringente e foi detectado pela câmera do CCD⁷ do sensor. Na Figura 40 (a), pode-se observar o equipamento adaptado utilizado para fazer a coleta de pontos. Na mesma Figura 40, porém em (b) apresenta-se um detalhe mais próximo da amostra, e por conseguinte em (c) uma aproximação para identificação do Laser sendo utilizado. E ainda na mesma Figura 40 só que em (d) uma imagem do software com o detalhamento do parâmetro de altura da amostra em relação ao sensor da câmera.

⁷ O CCD é um tipo de sensor formado por um conjunto de capacitores sensíveis à luz. O cristal birrefringente modifica diferentemente a velocidade de cada raio de luz de acordo com seu ângulo, criando um padrão de franjas com alto contraste no detector CCD. Uma vez que o ângulo do raio de luz é função da distância entre um plano de referência e o ponto de laser projetado no objeto, esta distância pode ser determinada pela análise das características do padrão criado. A relação entre o sinal no detector CCD e a distância dos objetos é determinada por um processo preciso de calibração 33 realizado para cada lente objetiva utilizada (Optimet, 2016). As características óticas deste sistema o tornam de grande precisão.

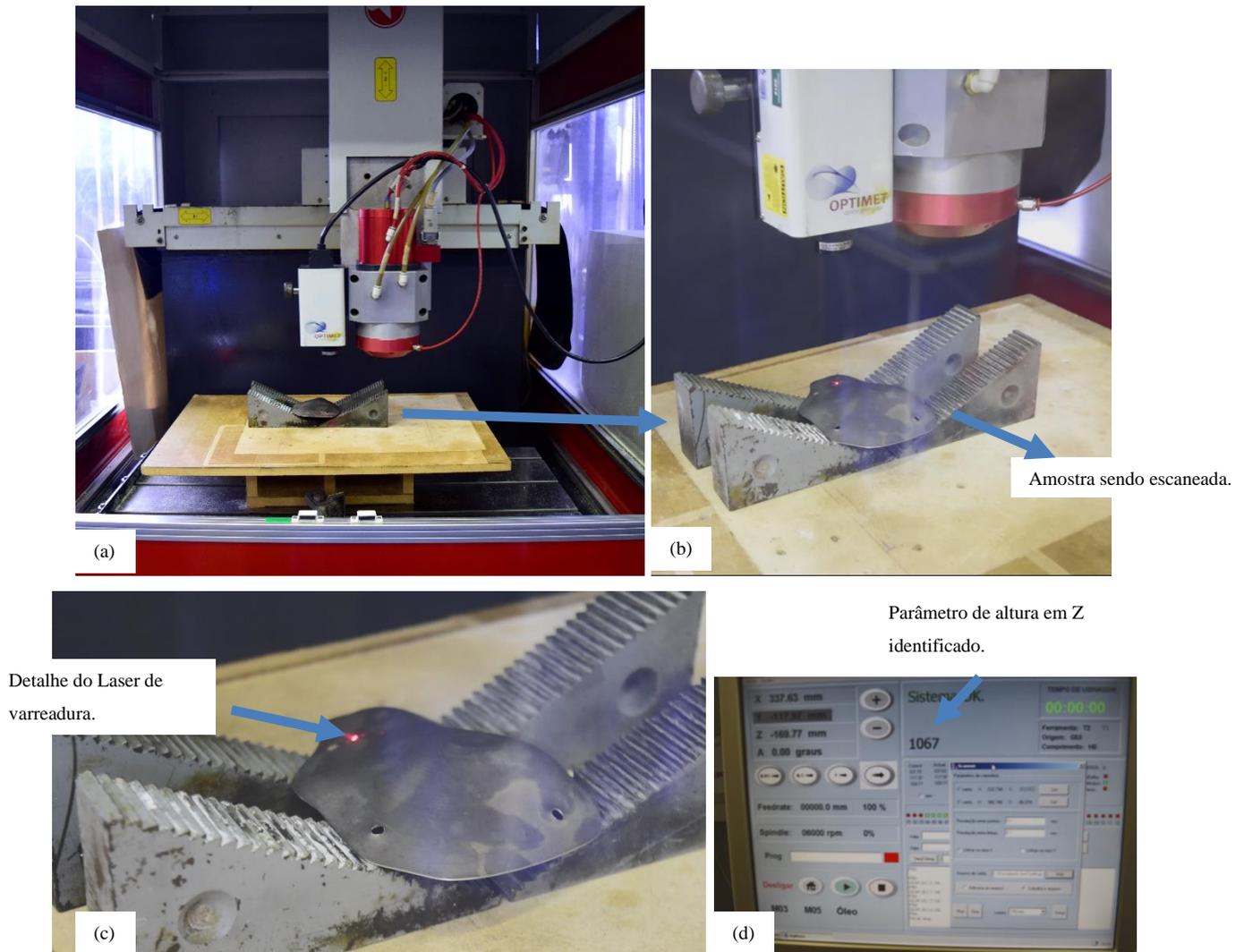


Figura 40: (a) Equipamento adaptado para fazer o escaneamento das amostras; (b) Aproximação da amostra sendo escaneada; (c) Detalhe de laser sobre a amostra sendo escaneada; (d) Detalhe do parâmetro de altura sendo coletado a medida que o escâner varre a superfície da amostra.

4.4 ANÁLISE DE RUGOSIDADE DAS PRÓTESES

Um dos parâmetros extremamente relevantes para avaliar a capacidade de biocompatibilidade do titânio é a rugosidade. Para a medição da rugosidade foi utilizado um rugosímetro mitutoyo SJ-310, medindo na parte externa e interna da prótese, Figura 41. As medidas foram obtidas de diferentes regiões da amostra, tendo como resultado uma rugosidade média (Ra) de 820 μm para a parte externa, e 1100 μm para a parte interna, mostrando assim estar fora da região adequada indicada pela literatura [89] (100 a 500 μm) sendo necessário a aplicação de mais uma etapa no processo de fabricação.



Figura 41: Rugosidade na região central

Para adequar a rugosidade de acordo com a praticada para a fabricação da referida prótese, foi feito o processo de polimento utilizando lixas d'água de granulometria 600 e 1200, respectivamente. Na Tabela 5 tem-se as médias de rugosidade obtidas da amostra TT 595° C já que essa amostra foi a que obteve o melhor comportamento estético e funcional.

Tabela 5: Teste de Rugosidade após processo de polimento (Ra)

Rugosidade (Ra)			
	Medida 1 (µm)	Medida 2 (µm)	Medida 3 (µm)
Amostra 1	215	207	183
Amostra 2	214	219	178
Amostra 3	212	229	207
Média das amostras	213	218	189
Média Geral	≅207		

A rugosidade obtida no final do processo de lixamento atendeu as especificações da literatura no que tange a característica de biocompatibilidade.

4.5 ANÁLISE DE MEV PARA CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA

A técnica de MEV foi efetuada para análise morfológica. Foi utilizado uma tensão de aceleração de 12kV e a pressão (P) de vácuo foi mantida abaixo de $3,10 \times 10^{-4}$ Pa. A corrente foi de aproximadamente 2,7A. Afim de refletir a morfologia da superfície, as imagens foram adquiridas sobre as amostras. Foi selecionada a mesma ampliação de 500x para todas as amostras. As amostras utilizadas no experimento tinham 10 mm X 10 mm sendo utilizada fita de alumínio para o experimento.

4.6 ANÁLISE EDS PARA VERIFICAR O COMPORTAMENTO QUÍMICO SEMI-QUANTITATIVO

Em conjunto com a Análise para identificação da morfologia via MEV, foi realizada a Análise química das amostras por meio de EDS Mapping com o objetivo de verificar a composição química semi-quantitativa das amostras. Da mesma forma foi utilizada uma tensão de aceleração de 12kV e a pressão (P) de vácuo foi mantida abaixo de $3,10 \times 10^{-4}$ Pa. A corrente foi de aproximadamente 2,7A. As amostras também foram de 10 mm x 10 mm sendo utilizado fita de alumínio. Após o procedimento de MEV executou-se o EDS.

4.7 FOTOFUNCIONALIZAÇÃO

O procedimento de fotofuncionalização foi realizado colocando a amostra no porta amostra e controlando o tempo de exposição a incidência de Luz do LED. Utilizou-se de cronômetro manual e controlou-se o tempo de exposição. Foram realizados procedimentos de 10min e 20min. Como forma de validação e verificação do processo foi obtido o ângulo de molhabilidade das amostras após o tempo de exposição. A partir do ângulo de molhabilidade observa-se um comportamento diferente da gota depositada. Na Figura 42, apresentam-se em (a) o detalhe do equipamento em funcionamento, é possível perceber o LED aceso (brilhando), em (b) apresenta-se o detalhe da amostra durante o procedimento de incidência de Luz, em (c) a etapa final após o depósito das gotas, e posterior medição do ângulo de molhabilidade.

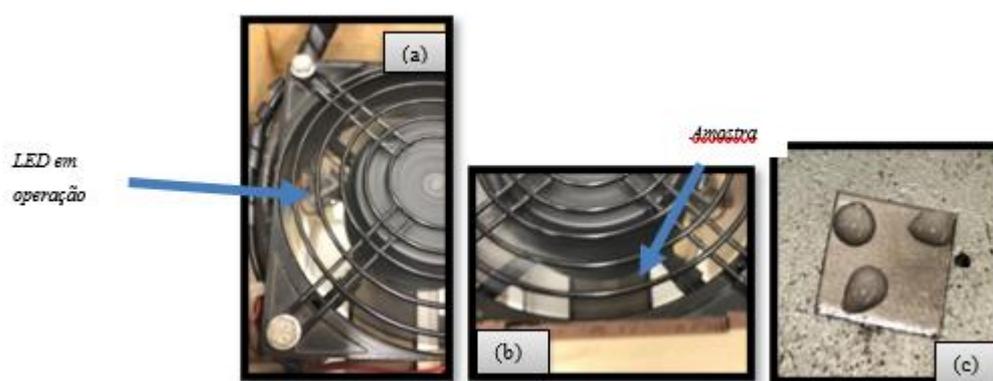


Figura 42: Fotofuncionalização em funcionamento contendo, (a) Detalhe do LED em operação (brilhando); (b) Detalhe da amostra recebendo a incidência de luz; (c) Amostra após Fotofuncionalização e com as gotas depositadas na mesma para medição do ângulo de molhabilidade.

O detalhamento do equipamento utilizado pode também ser observado na Seção 3.8, em conjunto com a Figura 31 e Figura 32. Foram utilizados a solução KOKUBO⁸ e todo o procedimento experimental de fotofuncionalização usou como base de referência a norma D7334 – 08 [20].

4.8 ENSAIO DE MOLHABILIDADE

Para o ensaio de molhabilidade foi utilizado solução KOKUBO, também conhecida como um SBF (*Simulated Body Fluid* – Fluido Corpóreo Simulado, em tradução livre), que simula a composição de um fluido corpóreo. O mesmo foi produzido e fornecido pelo LAPEC – Laboratório de Pesquisa em Corrosão da UFRGS.

O experimento foi realizado conforme norma D7334 – 08 [20], as amostras foram previamente higienizadas utilizando água e sabão neutro, a seringa foi colocada a uma altura de 3 mm (Figura 43) do substrato, o limite de gota de 20 μL foi controlado por meio do micrômetro.

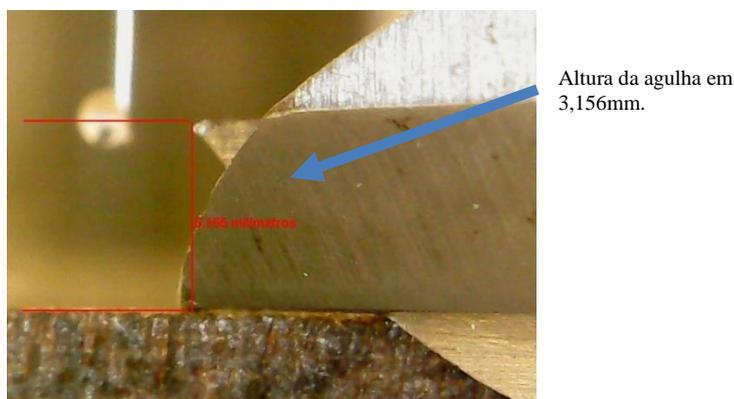


Figura 43: Detalhe da altura da agulha em relação a amostra conforme Norma D7334 - 08.

Foram depositadas em cada amostra três gotas, mediu-se os ângulos de contatos do lado esquerdo e do lado direito de cada uma das gotas depositadas, efetuando-se a média das três gotas, o processo foi realizado tirando uma foto das gotas após 20s depositada (Figura 44). Após o tempo conforme a norma, foram registradas as imagens por meio do microscópio USB.

⁸ O fluido corporal simulado (SBF) ou plasma humano sintético é uma solução com concentração iônica semelhante ao do plasma sanguíneo humano, mantida sob as mesmas condições fisiológicas de pH e temperatura.[92]

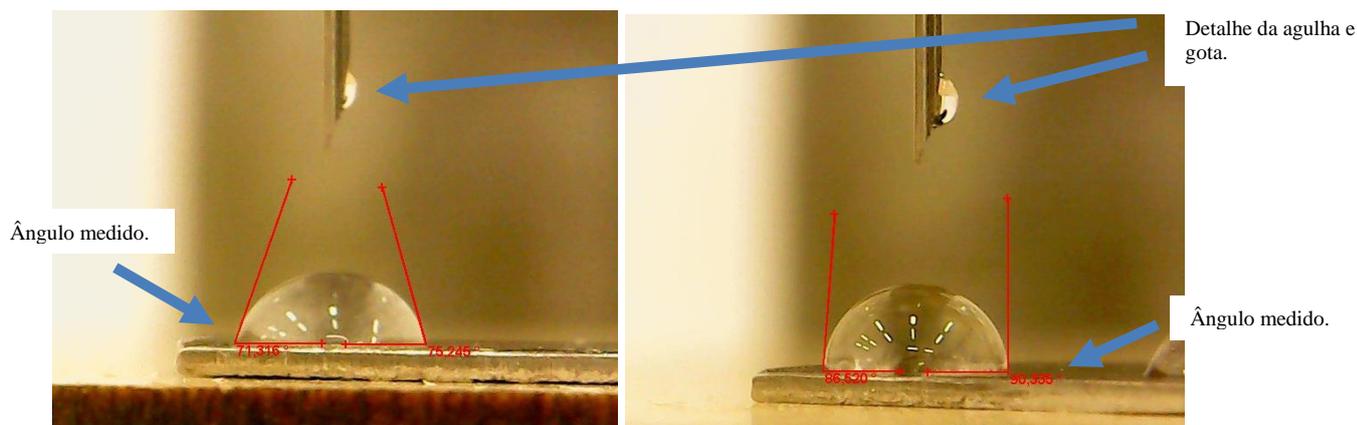


Figura 44: Exemplo de medição dos ângulos de molhabilidade com fotos tiradas por meio do microscópio USB.

Foi efetuado então as imagens de todas as amostras fotofuncionalizadas, e por meio do aparato montado foi possível observar o comportamento das gotas depositadas buscando verificar as características de hidrofobicidade das amostras.

4.9 ANÁLISE XPS PARA AVALIAR A COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS AMOSTRAS

A identificação dos elementos presentes na superfície foi feita diretamente pela determinação das energias de ligação dos picos fotoelétricos. As análises foram feitas em ultra-alto vácuo com pressão (P) na faixa de 5×10^{-7} a 1×10^{-6} Pa. A potência do feixe de raios X foi de 225 W com corrente de emissão de 15 mA e voltagem aplicada no ânodo de 15 KV. Os espectros exploratórios foram obtidos com energia de passagem do analisador de 50 eV, enquanto que os espectros de alta resolução, com energia de passagem do analisador de 10 eV. O ajuste dos picos foi feito pelo método de mínimos quadrados usando o software disponível no equipamento. Como referência de energia de ligação foi usado o valor 285 eV para o pico C 1s e o valor de 530 eV para o pico de O 1s. As curvas das análises foram feitas por meio do software Origin, versão 2020.

5 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

5.1 ESTAMPAGEM INCREMENTAL

As próteses foram obtidas por meio de ISF de acordo com o Modelo 3D, o resultado apresentado na Figura 45 pode ser observado de uma das próteses executadas. Na Figura 45 (a) a amostra ainda presa ao prensa chapas, e na Figura 45 (b) a amostra retirada do prensa chapas, mas ainda junto do *blank*.

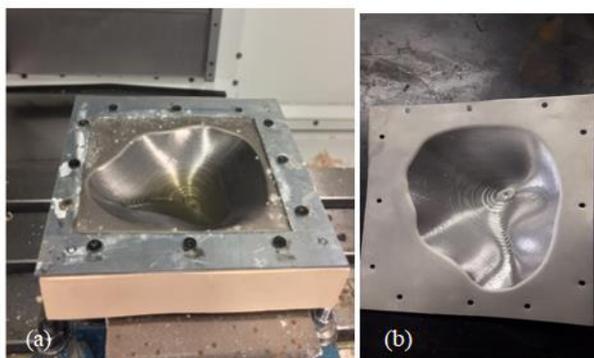


Figura 45: (a) Prótese pronta ainda fixada (b) Prótese pronta após remoção.

O processo de estampagem incremental gera a partir das deformações tensões residuais, conforme demonstrado em [25]. Dessa maneira para que se mantenha a forma geométrica das próteses foi necessário proceder com o tratamento térmico buscando o alívio de tensões residuais. O retorno elástico inviabiliza a aplicação da prótese caso não seja executado o alívio de tensões. Na Figura 47 pode ser observado visualmente o resultado do alívio de tensões após o tratamento térmico. A amostra a qual não recebeu tratamento térmico, ou seja, passou pelo processo de ISF, porém não houve tratamento para alívio de tensões está definida como *As Received* (como recebida, em tradução livre).

5.2 TRATAMENTO TÉRMICO E CORTE

As amostras após ISF foram mantidas no *blank* e encaminhadas para execução do tratamento térmico objetivando o alívio de tensão. Na Figura 46 podem ser observados os resultados finais das amostras tratadas termicamente a $\cong 480^{\circ}\text{C}$ (Figura 46 a) que será chamada de TT 480°C , tratada termicamente a $\cong 540^{\circ}\text{C}$ (Figura 46 b) que será chamada de TT 540°C

e tratada termicamente a $\cong 595^\circ\text{C}$ (Figura 46 c) que será chamada de TT 595°C . Além disso, observa-se pela coloração das próteses que a temperatura diferente do tratamento térmico obteve oxidação diferente do titânio, isso se deve ao tratamento térmico o qual oferece uma interação química entre o Ti e o O.

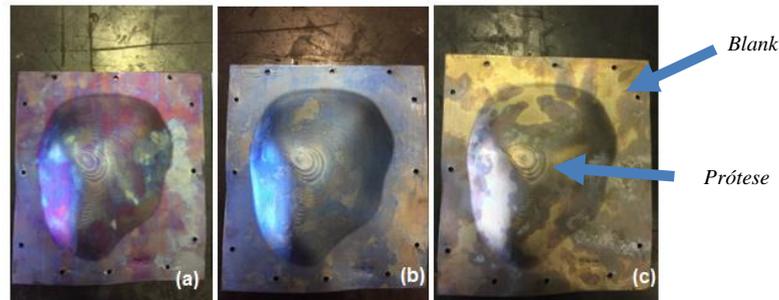


Figura 46: Amostras após tratamento térmico: (a) Amostra 1 com temperatura de 480°C . (b) Amostra 2 com temperatura de 540°C . (c) Amostra 3 com temperatura de 595°C .

O tratamento térmico de alívio de tensões teve como objetivo obter uma prótese mais próxima do Modelo 3D, e observando a Figura 47 a qual contém a comparação geométrica da prótese *As Received* após retirada do *blank* em (a), e também a tratada termicamente a 595°C em (b). Visualmente é possível observar o comportamento do retorno elástico, com a amostra que não recebeu tratamento térmico ficando diferente do Modelo 3D.



Figura 47: Comparativo das amostras *As Received* e Tratada Termicamente a 595°C .

O resultado apresentado pelas amostras foram satisfatórios. Porém, a partir de uma análise apenas visual, não foi possível identificar qual tratamento térmico apresentou o melhor resultado estético e funcional. Para identificar qual amostra obteve o melhor resultado estético e funcional, foi realizado o escaneamento 3D comparando dimensionalmente as próteses tratadas termicamente.

5.3 ESCANEAMENTO 3D DAS PRÓTESES CRANIANAS

Para avaliar qual a melhor prótese obtida o escaneamento foi realizado no LdSM (Laboratório de Design e Seleção de Materiais) da UFGRS. O resultado da análise de discrepância geométrica para a amostra TT 480° C pode ser observado na Figura 48. A Figura 49 apresenta o resultado da análise de discrepância geométrica para a amostra TT 540° C. E a Figura 50 apresenta a análise de discrepância geométrica da amostra TT 595° C.

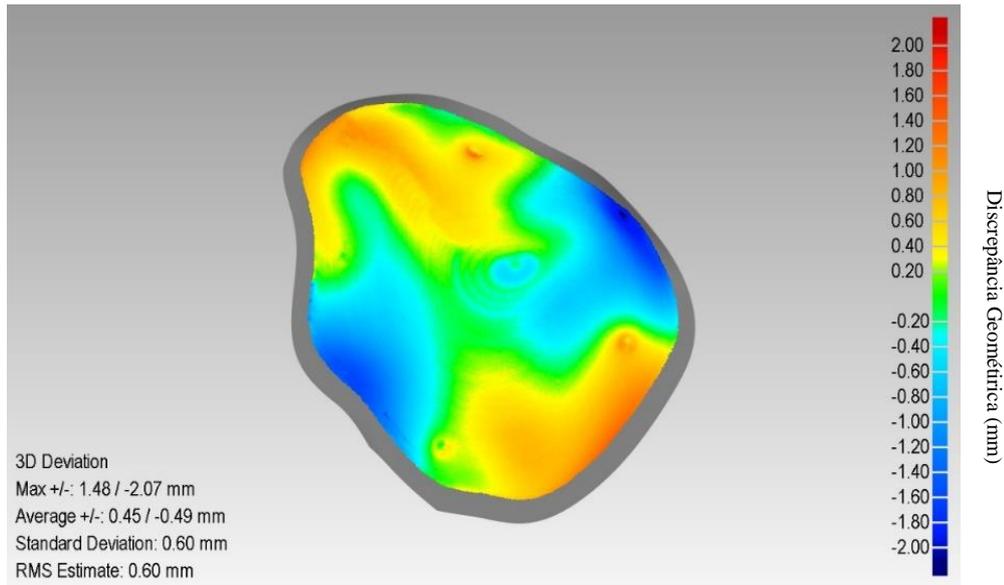


Figura 48: Discrepância Geométrica da Amostra 1 – com Tratamento Térmico de Alívio de Tensões de 480°C - TT 480° C.

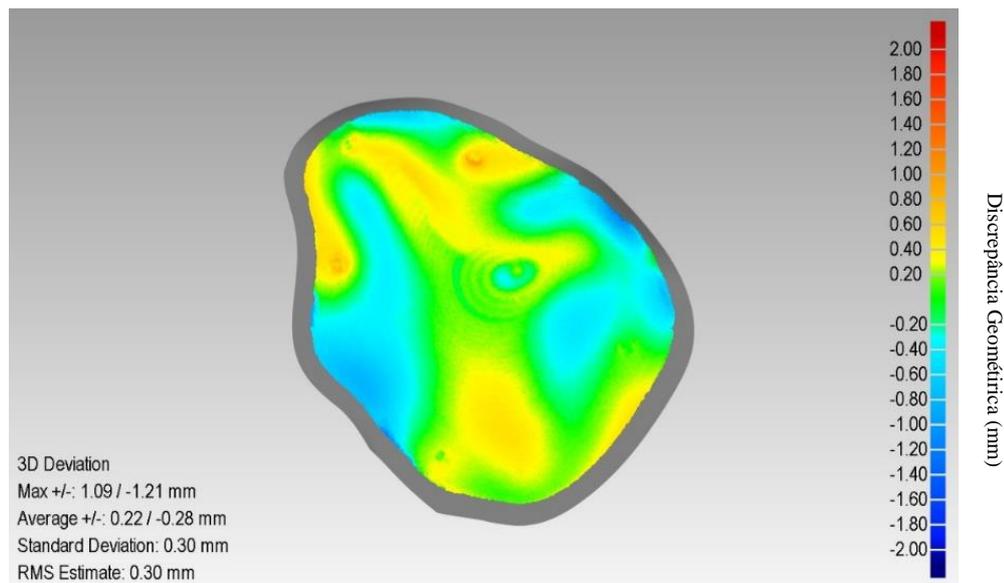


Figura 49: Discrepância Geométrica da Amostra 2 – com Tratamento Térmico de Alívio de Tensões de 540° C – TT 540° C.

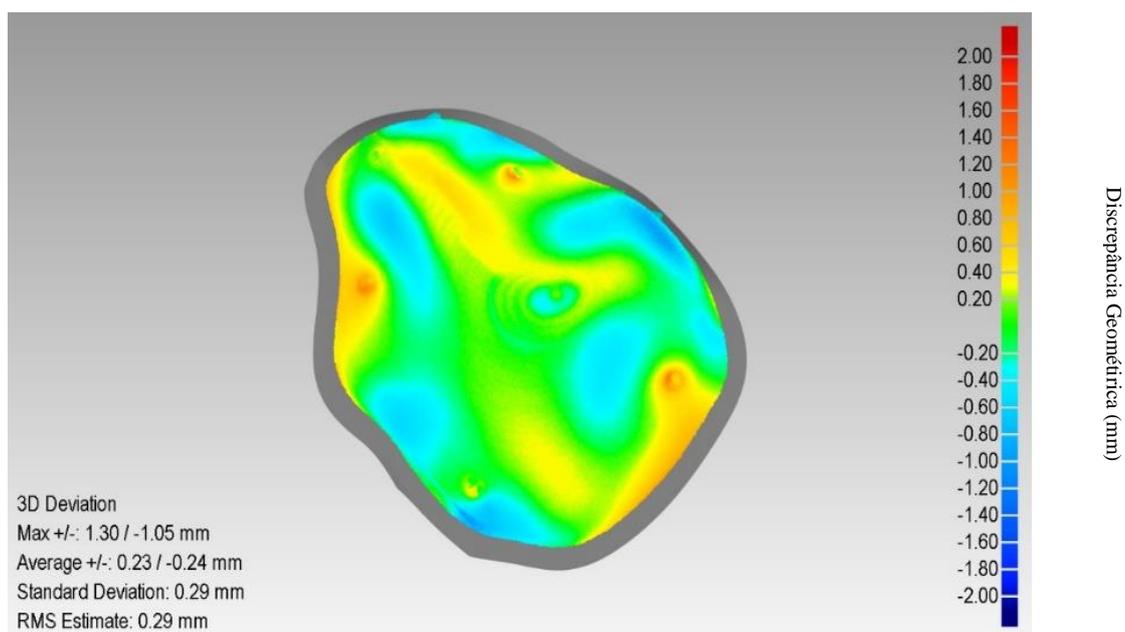


Figura 50: Discrepância Geométrica da Amostra 3 – com Tratamento Térmico de Alívio de Tensões de 595° C – TT 595° C.

A amostra TT 480° C, mostrou desvios máximos de 1,48 mm e -2,07 mm , indicada em vermelho e azul próximo as extremidades da amostra, com uma média de 0,45 mm e -0,49 mm em relação ao eixo Z do modelo CAD utilizado. A amostra TT 540° C, mostrou um desvio menor que a TT 480° C, tendo desvios máximos de 1,09 mm e -1,21 mm, e médias de 0,22 e -0,28 mm. A TT 595° C, teve desvios máximos de 1,30 mm e -1,05 mm, com médias de 0,23 mm e -0,24 mm, conforme pode ser observado na Figura 50.

Sendo assim, analisando quantitativamente as amostras tratadas a TT 540° C e TT 595° C observa-se um empate técnico. Ou seja, as mesmas apresentam os desvios dimensionais muito próximos. Por isso, optou-se por analisar as amostras de maneira qualitativa verificando-se que a amostra a TT 595° C obteve um melhor resultado. Destaca-se ainda que todas as amostras possuem deformações nos pontos de fixação da mesma junto ao molde. Esse processo teve de ser feito para que fosse possível realizar o corte da prótese após o tratamento térmico.

5.4 ENSAIO DE MOLHABILIDADE PARA VALIDAR A FOTOFUNCIONALIZAÇÃO

Realizou-se a fotofuncionalização da amostra TT 595° C já que a mesma obteve o melhor comportamento estético e funcional perante a análise dimensional. Na Figura 51 é possível verificar o resultado final contendo a média coletada do ângulo de molhabilidade após

depósito da gota. Pode-se observar o processo executado contendo a amostra *As Received* (As R), *As Received* fotofuncionalizada por 10 minutos (As R + Foto 10 min), Tratada Termicamente (TT), Tratada Termicamente fotofuncionalizada por 10 minutos (TT + Foto 10 min) e a amostra Tratada Termicamente fotofuncionalizada por 20 minutos (TT + Foto 20 min), atingindo 0°.

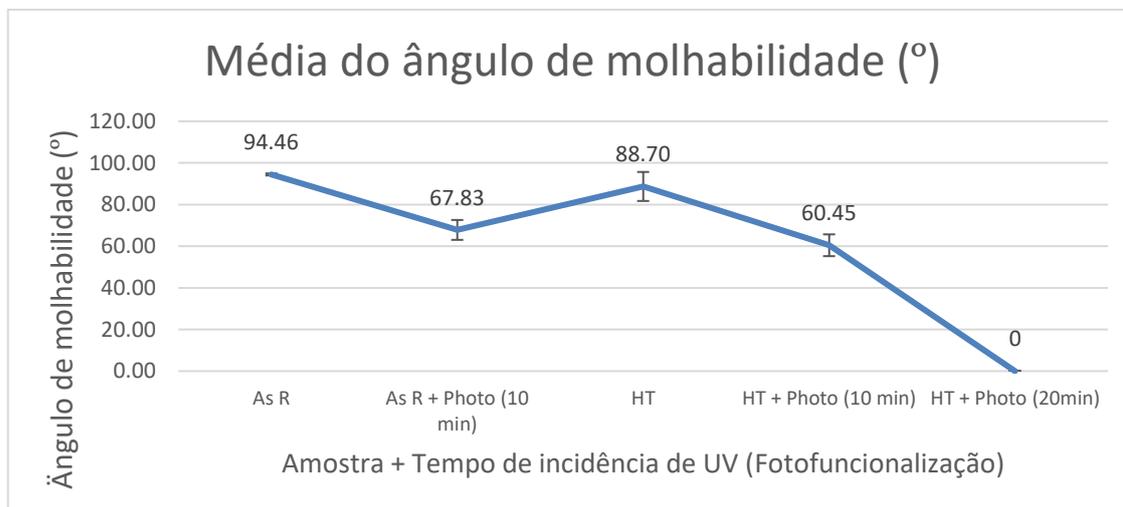


Figura 51: Média dos ângulos de molhabilidade medidos nas amostras, contendo as seguintes definições: *As R* – para a amostra *As Received*; *As R + Foto (10 min)* – para a amostra *As Received* fotofuncionalizada por 10 minutos; *TT* – para a amostra tratada termicamente; *TT + Foto (10 min)* – para a amostra tratada termicamente fotofuncionalizada por 10 minutos; *TT + Foto (20 min)* – para a amostra tratada termicamente fotofuncionalizada por 20 minutos.

Na Figura 52 (a) pode ser observado a amostra *As Received* com a medição do ângulo com média de 94,46°, demonstrando uma característica hidrofóbica já que o ângulo é maior que 90°. A Figura 52 (b) apresenta-se a amostra *As Received* após 10min de fotofuncionalização com média de ângulo de 67,83° para a amostra, resultado ainda apresentando característica hidrofóbica já que está entre 45° e 90°, mesmo que o ângulo medido tenha diminuído. A Figura 52 (c) apresentada trata-se da amostra TT 595° C sem fotofuncionalização, apresentando ainda uma característica hidrofóbica já que a média de ângulo medido foi de 88,7°. A Figura 52 (d) apresenta a amostra TT 595° C fotofuncionalizada por 10 minutos, atingindo um resultado médio de 60,45° de ângulo de contato, estando essa medida ainda com característica hidrofóbica. Verifica-se uma queda nas médias do ângulo de molhabilidade quando as amostras foram fotofuncionalizadas por 10 minutos, porém ainda não atingindo uma característica hidrofílica, resultado esse que deve ser esperado para biomateriais.

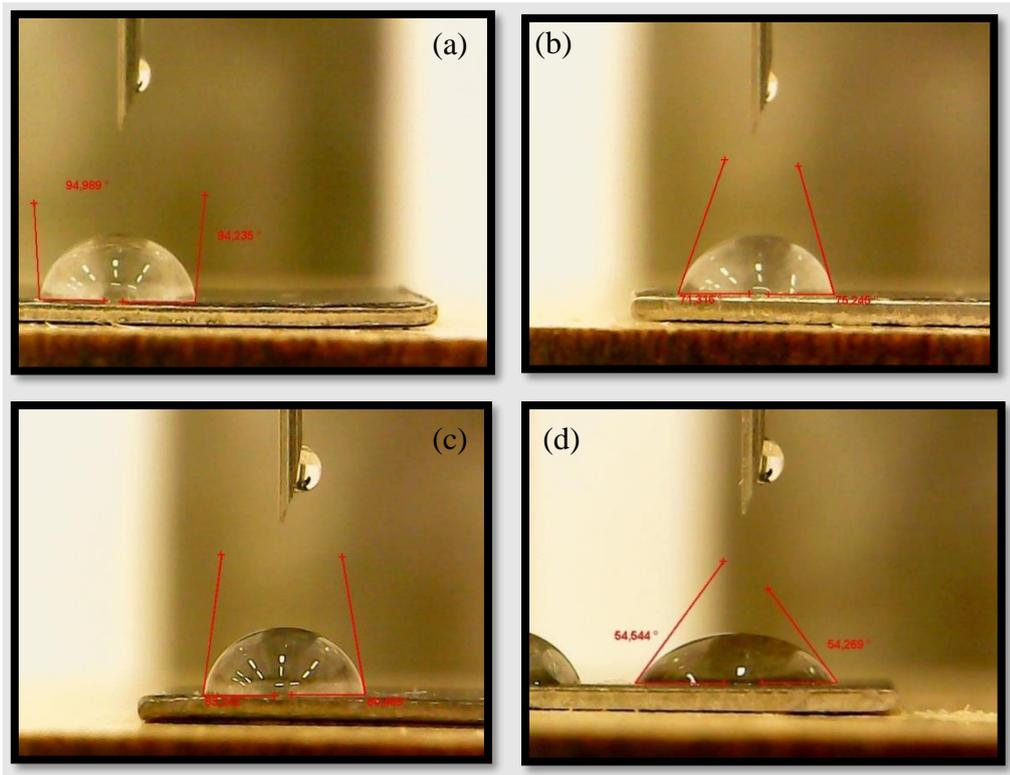


Figura 52: Medição do ângulo de Molhabilidade contendo (a) Amostra As Received; (b) Amostra As Received fotofuncionalizada por 10 minutos; (c) Amostra Tratada Termicamente; (d) Tratada Termicamente fotofuncionalizada por 10 minutos.

Apresenta-se na Figura 53 o resultado da fotofuncionalização por 20 minutos da amostra TT 595° C, obteve-se um ângulo de contato de 0° (Figura 53) o que caracteriza a amostra como hidrofílica, conforme a literatura. Comprovando assim que a fotofuncionalização alterou a característica da superfície do titânio.

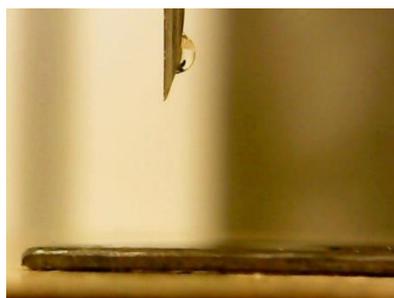


Figura 53: Medição do ângulo de Molhabilidade (0°) contendo a amostra Tratada Termicamente fotofuncionalizada por 20 minutos.

Portanto, a partir da fotofuncionalização executada e pela medição do ângulo de contato ou molhabilidade, atingindo 0° (Figura 53), pode-se considerar que a superfície da amostra apresentou característica de superhidroflicidade. Como forma de verificação desse comportamento e buscando identificar as características físicas e químicas das amostras, foram

executadas as Análises MEV, para verificação da amostra morfológicamente. Análise de EDS para observação semi-quantitativa da amostra verificando as características químicas. E ainda, Análise XPS varrendo toda a superfície, com o objetivo de verificar a composição química. Todos os processos foram realizados com amostra fotofuncionalizada e não fotofuncionalizada.

5.5 ANÁLISE MORFOLÓGICA POR MEIO DE MEV

Na Figura 54 são apresentadas as análises topográficas obtidas por meio de MEV. Na Figura 54 (a) apresenta-se a amostra *As Received*, e em (b) contém a amostra *As Received* fotofuncionalizada. Observa-se que o processo de fotofuncionalização não alterou a topografia da superfície de ambas as amostras. Esse comportamento é similar nas amostras (c) e (d) da mesma Figura 54, as quais contêm a amostra TT 595° C e a TT 595° C fotofuncionalizada, respectivamente. Esse resultado corrobora o que diz em [4], [83] demonstrando que o processo de fotofuncionalização não altera fisicamente a morfologia da amostra.

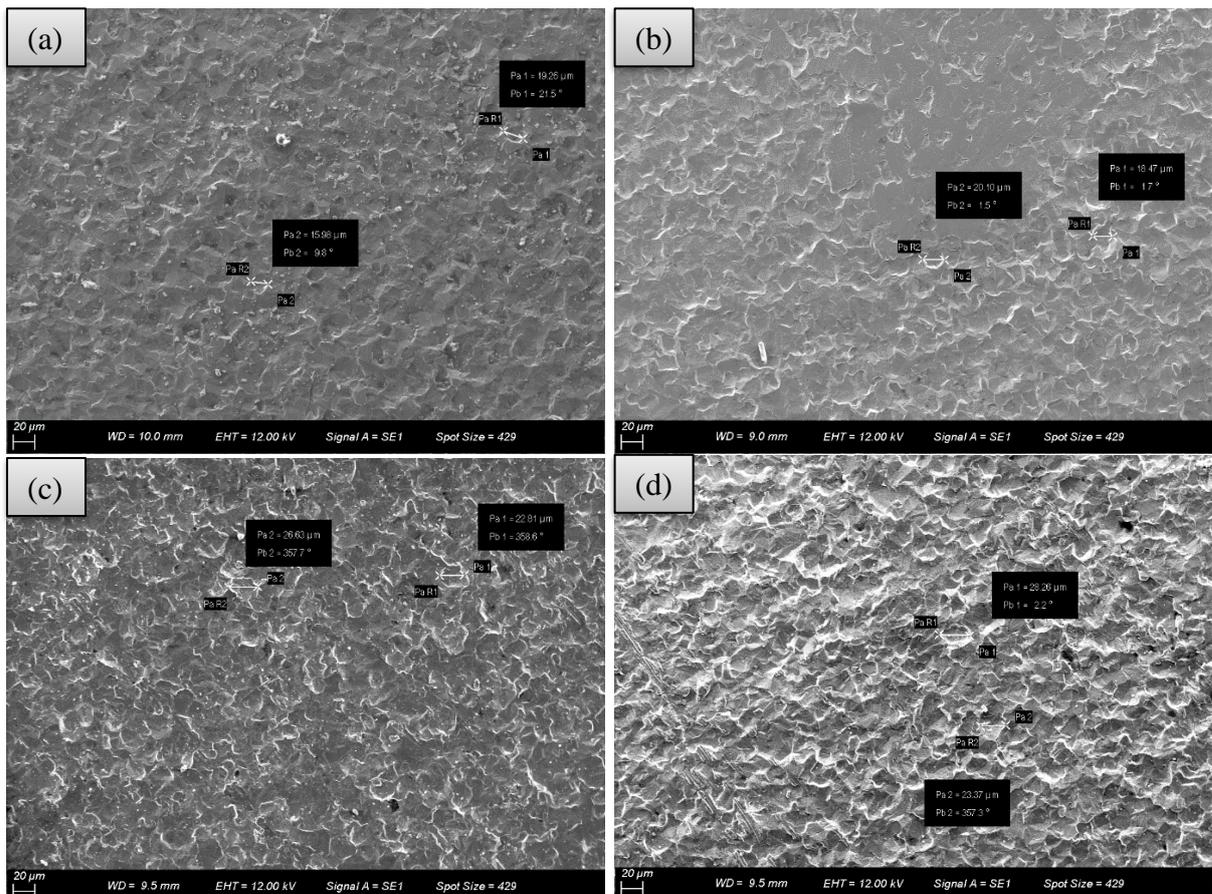


Figura 54: Análise MEV das amostras - (a) Amostra *As Received*; (b) Amostra *As Received* fotofuncionalizada por 10 minutos; (c) Amostra *Tratada Termicamente a 595° C*; (d) *Tratada Termicamente a 595° C* fotofuncionalizada por 20 minutos.

Portanto observando a Figura 54, pode-se destacar que o não houveram alterações consideradas relevantes na estrutura física. O comportamento de grão antes e após o processo de fotofuncionalização das amostras pode ser considerado o mesmo.

5.6 ANÁLISE SEMI-QUANTITATIVA PARA UMA ÁREA ESPECÍFICA POR MEIO DE EDS

O EDS Mapping foi executado com o objetivo de identificar o comportamento químico da superfície. Na Figura 55 apresenta-se o resultado da amostra *As Received* em (a), (b), (c) e (d) e na Figura 56 da amostra TT a 595° C e fotofuncionalizada por 20 minutos em (e), (f), (g) e (h).

Na Figura 55 (a) pode ser observado a área (100µm) que foi executado o Mapeamento de componentes químicos (EDS Mapping), na mesma Figura 55 mas em (b) a quantidade de Ti (Titânio) na região analisada da amostra, em (c) a quantidade de C (Carbono) na região analisada da amostra e em (d) a quantidade de O (Oxigênio) na área analisada da amostra *As Received*.

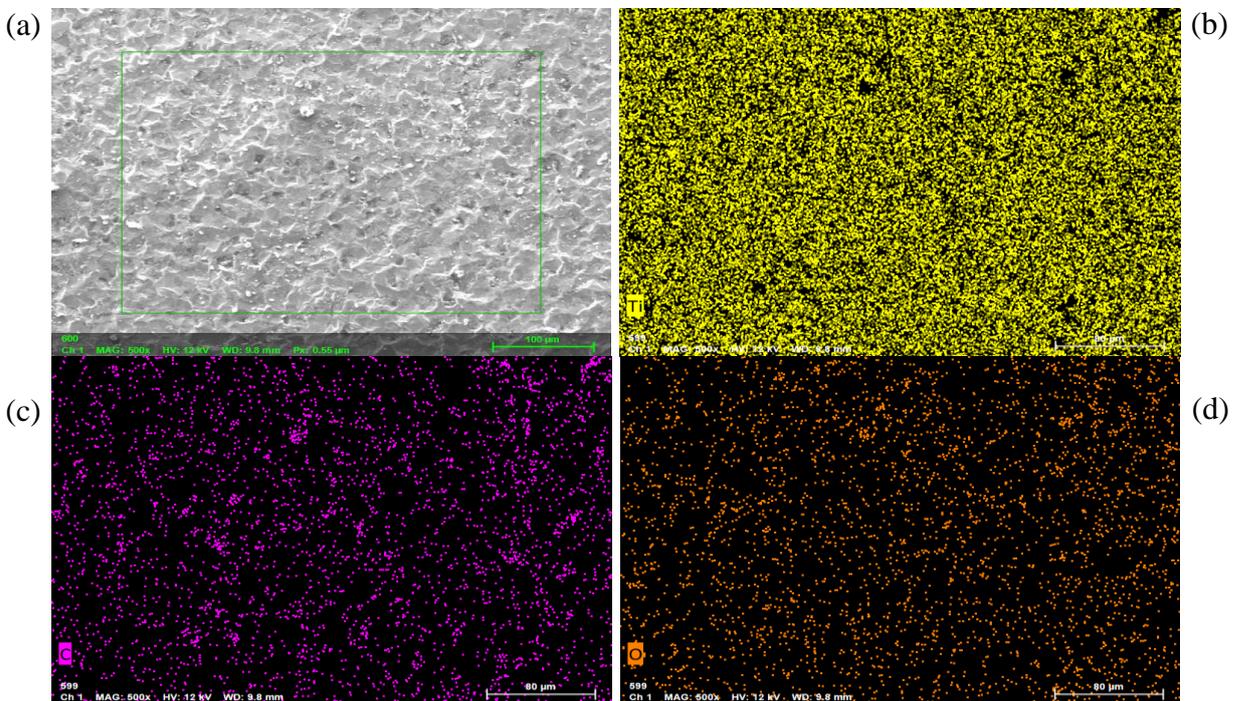


Figura 55: Análise por meio de EDS Mapping sendo (a) área que foi executado o Mapping da amostra *As Received*; (b) Quantidade de Ti na amostra *As Received*; (c) Quantidade de C na amostra *As Received*; (d) Quantidade de O na amostra *As Received*;

Na Figura 56 apresenta-se o resultado da análise de Mapeamento (EDS Mapping) na amostra TT 595° C e fotofuncionalizada por 20 minutos. A Figura 56 (e) a área que foi executado o Mapping com 100µm, em (f) a quantidade de Ti na área analisada da amostra, em (g) a quantidade de C (Carbono) na área analisada da amostra e em (h) a quantidade de O (Oxigênio) na área analisada da amostra.

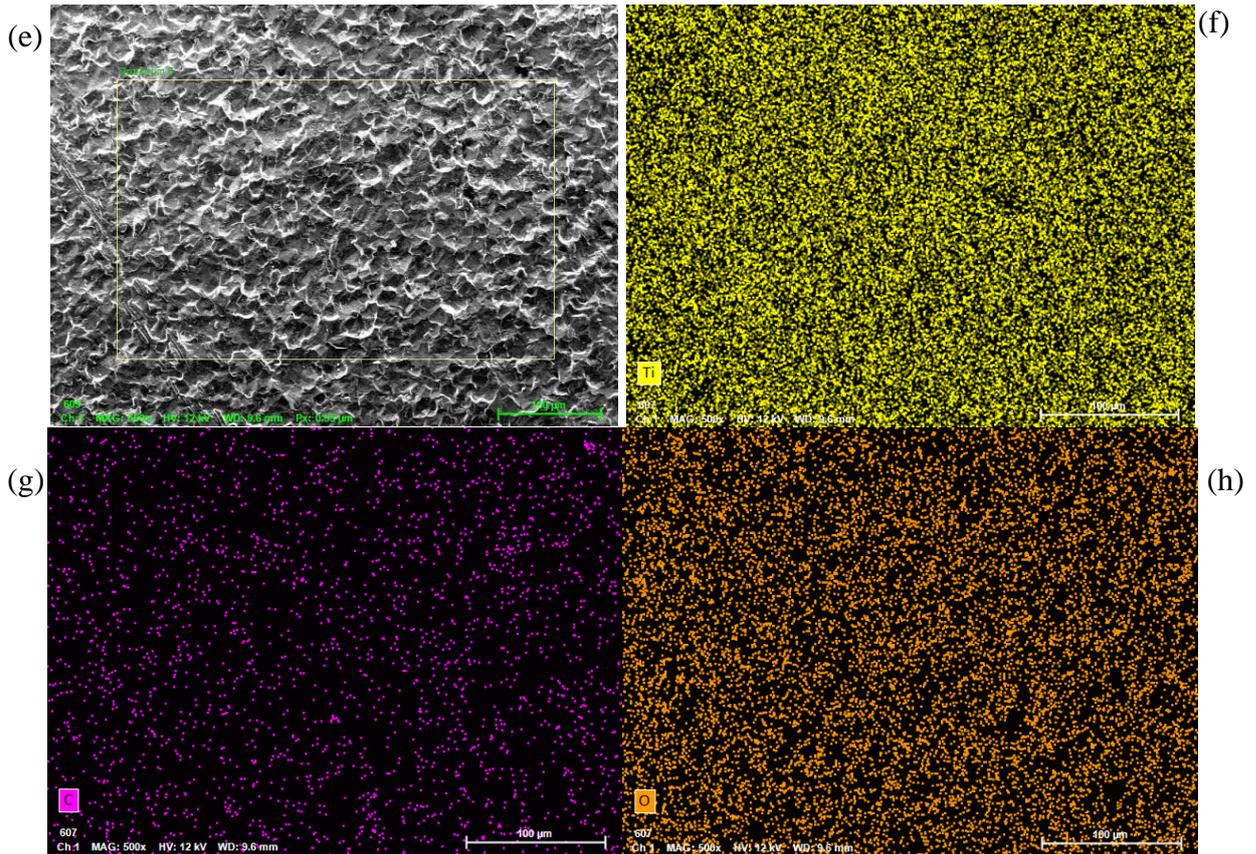


Figura 56: Análise por meio de EDS Mapping sendo (e) área que foi executado o Mapping da amostra TT 595° C; (f) Quantidade de Ti na amostra TT 595° C; (g) Quantidade de C na amostra TT 595° C; (h) Quantidade de O na amostra TT 595° C

Por meio dos resultados apresentados nas Figura 55 e Figura 56 é possível observar que o processo de fotofuncionalização alterou quimicamente a superfície, conforme [4], [83]. Além disso, na Tabela 6, pode-se observar os dados quantitativos da composição das amostras antes e após a fotofuncionalização.

Tabela 6: Composição obtida por meio de EDS Mapping para a superfície das amostras antes e após a fotofuncionalização.

Amostra	Ti (peso, %)	O (peso, %)	C (peso, %)
As Received	83,39	11,44	5,17
TT595° C Fotofuncionalizada por 20 minutos	66,42	32,12	1,45

Dessa maneira, destaca-se aqui que tanto o MEV quanto o EDS permitiram comprovar o que é dito por [4], que o processo de fotofuncionalização provoca uma alteração química da superfície, não sendo alterada a superfície física ou a ordem topográfica da mesma. Além disso, o teor de C é reduzido consideravelmente (cerca de 72%) graças a oxidação causada pela incidência de UV ao longo da fotofuncionalização. A comprovação da oxidação é também comprovada pelo aumento do teor de O. Esse resultado em conjunto com o resultado da superhidrofobicidade permitirá fazer com que o paciente receptor de uma prótese produzida por ISF, tratada termicamente e fotofuncionalizada, tende a ocorrer menor rejeição e com resultado estético e funcional de acordo com a necessidade do mesmo.

5.7 ANÁLISE DE COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS AMOSTRAS POR MEIO DE XPS

A fim de aprofundar o entendimento da alteração química da superfície do titânio o qual recebeu a incidência da fotofuncionalização, foi executado o XPS. As linhas centrais O1s e C1s foram registradas para as amostras *As Received* e TT 595° C. Todas as amostras foram comparadas recebendo fotofuncionalização e não recebendo.

Na Figura 57 apresentam-se os resultados para as C1s e O1s obtidas para a amostra *As Received* e *As Received* fotofuncionalizada por 10 minutos. Analisando os resultados apresentados para C1s (a) e (b) verifica-se que mesmo após a fotofuncionalização os componentes da amostra não foram alterados, evidenciando que sem tratamento térmico não há uma oxidação das cadeias carbonosas, representadas pelo componente de maior intensidade a $E = 285$ eV. Os demais componentes carbonosos presentes na superfície também não sofreram alterações relevantes após a fotofuncionalização. Um dos possíveis motivos para a não decomposição do C pode estar associado a baixa potência de UV aplicada. Analisando os resultados do espectro O1s observa-se um comportamento diferente a partir da fotofuncionalização, sendo possível verificar um aumento considerável na intensidade do componente TiO₂. Este comportamento é compatível com os obtidos por [83], salientando que este componente é de extrema relevância para biomateriais, pois por meio dele que é criado o biofilme necessário para os primeiros instantes de contato entre o implante e o corpo.

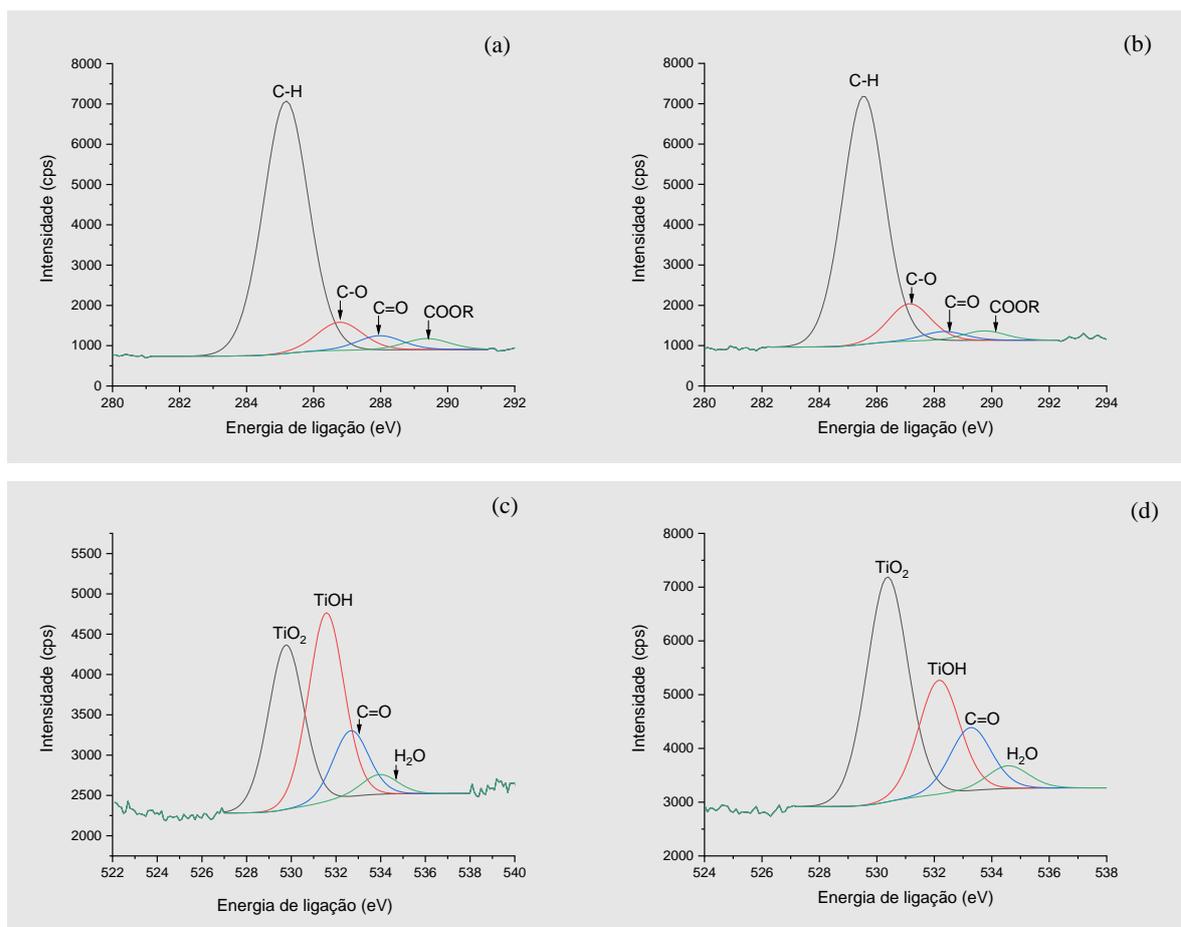


Figura 57: Linhas centrais do espectro C1s e O1s para (a) Espectro C1s para amostra As Received não funcionalizada; (b) Espectro C1s para amostra As Received fotofuncionalizada ; (c) Espectro O1s para amostra As Received não fotofuncionalizada ; (d) Espectro O1s para amostra As Received fotofuncionalizada .

Na Figura 58 apresentam-se os resultados para as C1s e O1s obtidas para a amostra TT e TT fotofuncionalizada por 20 minutos. Em comparação com as amostras não tratadas termicamente é possível observar que houve uma redução considerável na intensidade do pico referente aos hidrocarbonetos (C-H) na amostra sem fotofuncionalização e uma redução sutil para a amostra fotofuncionalizada . Analisando os resultados apresentados para C1s (e) e (f) verifica-se que após a fotofuncionalização o componente C-H apresentou grande intensidade, evidenciando que a fotofuncionalização não foi efetiva para a redução dos hidrocarbonetos, sendo que o tratamento térmico foi o método com maior relevância na oxidação dos componentes C-H. Porém a fotofuncionalização tem o papel fundamental na ionização dos átomos de O e Ti. Isso é confirmado pelos resultados do espectro O1s, onde é possível verificar um aumento considerável da intensidade dos picos relativos ao TiO₂ e TiOH. Conforme [83], a

maior presença de H₂O na amostra, representada pelo pico a 534 eV, está associada a forte ligação entre o TiO₂ e a água.

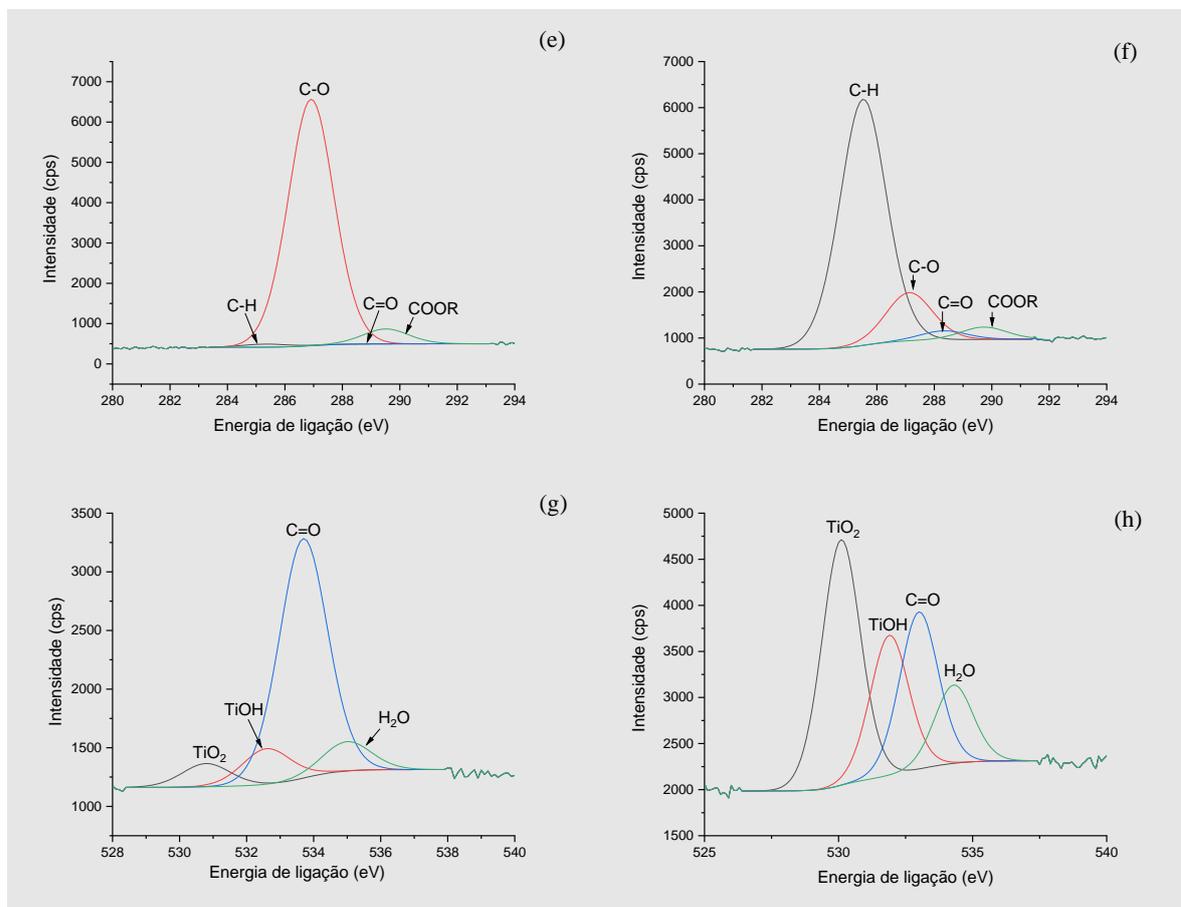


Figura 58: Linhas centrais do espectro C1s e O1s para (e) Espectro C1s para amostra Tratada Termicamente a 595° C não fotofuncionalizada ; (f) Espectro C1s para amostra Tratada Termicamente a 595° C fotofuncionalizada ; (g) Espectro O1s para amostra Tratada Termicamente a 595° C não fotofuncionalizada ; (h) Espectro O1s para amostra Tratada Termicamente a 595° C fotofuncionalizada .

Os resultados de XPS apresentados ressaltam a validação de que realmente a fotofuncionalização altera quimicamente os componentes disponíveis nas amostras corroborando com a literatura. O que reflete o resultado apresentado anteriormente do ângulo de molhabilidade, dessa forma, por meio do XPS identificou-se as diferenças no material, refletindo no comportamento diferente após o depósito da gota. Mesmo assim, as áreas de estudo aqui apresentados, contendo manufatura por ISF, tratamento térmico e fotofuncionalização buscam apresentar um melhor resultado estético e funcional ao paciente que receberá a prótese obtida. Os resultados de MEV, EDS e XPS só comprovam que fisicamente a estrutura permaneceu a mesma, porém quimicamente obteve-se um comportamento distinto. Esse comportamento comprovado tende a melhorar o resultado da aplicação do implante nos primeiros instantes de contato entre a prótese e corpo.

6 CONCLUSÕES

A produção das próteses obtidas por meio de ISF foi realizada de maneira satisfatória, já que o modelo final das próteses ficaram similares ao modelo projetado em 3D o qual foi obtido das imagens tomográficas do paciente.

O tratamento térmico da chapa de titânio é um recurso que contribui para o alívio de tensões, dessa maneira, é possível afirmar que a fabricação de implantes personalizados, de acordo com a geometria de cada paciente contribui para a eficiência funcional e estética para o paciente. No estudo o melhor resultado de tratamento térmico foi utilizando-se de 595° C, a mesma temperatura recomendada para alívio de tensões pela literatura.

Por meio do escaneamento 3D verificou-se que as medidas do Modelo 3D e da peça pronta, tratada termicamente a 595° C, ficaram com discrepância geométrica média entre 0,23 mm a -0,24 mm, o que resulta em um implante estético e funcionalmente aplicável no paciente.

Seguindo-se o que recomenda a literatura optou-se pelo polimento das próteses utilizando lixas d'água de granulometria 600 e 1200, afim de obter a rugosidade recomendada na literatura como sendo entre 100 a 500 μm . O resultado obtido foi de 207 μm .

O efeito da fotofuncionalização pode ser verificada por meio da medição do ângulo de molhabilidade. Realizou-se a fotofuncionalização por 20 minutos onde se pôde obter um ângulo de contato de 0° o que conforme norma D7334, atribui uma característica de hidroflicidade dos implantes. A partir desse resultado, e observando a literatura, é possível identificar que poderá ocorrer uma melhor taxa de sucesso na aplicação de implantes fotofuncionalizados.

Observou-se por meio do MEV que os grãos antes e após a fotofuncionalização permaneceram os mesmos, o que comprova a literatura de que a fotofuncionalização é um processo que altera as propriedades químicas e não físicas do implante. Além disso, os dados apresentados de quantidade de Ti, O e C nas amostras *As Received*, com 83,39%, 11,44% e 5,17%, respectivamente, quando comparados aos dados da amostra TT 595° C fotofuncionalizada por 20 minutos, com 66,42% de Ti, 32,12% de O e 1,45% de C, demonstram que a fotofuncionalização modificou quimicamente a superfície da amostra evidenciado pelo comportamento de ângulo de molhabilidade que atingiu 0°.

Por meio de EDS, foram mapeados os componentes químicos das amostras, foi possível verificar uma redução nos quantitativos de C e um aumento considerável na quantidade de O, o segundo, podendo ser observado também no resultado da análise de XPS. Comprovando a alteração química da superfície do titânio com ionização dos átomos de O e Ti.

Por meio do XPS, foi possível aprofundar o entendimento da alteração química da superfície do titânio após a fotofuncionalização, já que o mesmo faz uma varredura em toda a amostra. A partir das linhas centrais O1s e C1s obtidas pelo experimento, observou-se que a fotofuncionalização tem o papel fundamental na ionização dos átomos de O e Ti. A fotofuncionalização faz com que a superfície da amostra contenha o máximo de Ti (Titânio) o que melhora a performance quando implantado no corpo.

Por fim, entende-se que o objetivo principal da pesquisa foi atingido, já que a produção das próteses por ISF, em conjunto com o tratamento térmico e a fotofuncionalização fez com que o Ti-CP obtivesse característica de hidrofobicidade por meio do ensaio de molhabilidade, já que atingiu 0°. Portanto, vinculando diretamente as áreas de conhecimento e aplicabilidade dos processos de manufatura e análise atingiu-se o objetivo principal da pesquisa.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Um dos trabalhos futuros que pode ser aplicado, está relacionado ao processo de fotofuncionalização com outros tipos de LED, variando a potência de incidência de luz. O mesmo não foi possível de ser executado nessa pesquisa devido as restrições orçamentárias e dificuldades de importação de outras potências de LED.

Outro trabalho futuro que poderá ser feito será dar sequência nos experimentos pós fotofuncionalização, buscando identificar o comportamento biológico do processo, esses procedimentos podem ser realizados *in vitro* e posteriormente *in vivo*. Pode-se ainda aprofundar e ampliar os estudos visando o recobrimento, revestimento ou tratamento desses implantes.

Poderá ainda ser realizado o tratamento térmico de alívio de tensões em atmosfera controlada, buscando verificar se o comportamento químico das próteses muda, e qual o comportamento da gota depositada pelo ensaio de molhabilidade.

Uma outra pesquisa que poderá ser realizada, será verificar se o uso da banha de porco como lubrificante, o que auxiliar no processo de não contaminação, influencia no resultado obtido de carbono por meio da análise de XPS.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] B. D. Ratner, “A Perspective on Titanium Biocompatibility,” in *Titanium in Medicine*, Seattle: Springer, 2001, pp. 1–12.
- [2] ABNT, “ISO 10993-1: Avaliação biológica de produtos para a saúde Parte 1 : Avaliação e ensaio,” pp. 1–15, 2003.
- [3] R. L. Oréfice, M. de M. Pereira, and H. S. Mansur, *Biomateriais Fundamentos e Aplicações*, 1st ed. Rio de Janeiro, 2012.
- [4] T. Ogawa, “Ultraviolet Photofunctionalization of Titanium Implants,” *Int J Oral Maxillofac Implant.*, vol. 29, pp. 95–102, 2014, doi: 10.11607/jomi.te47.
- [5] É. S. N. LOPES, “Transformações de fases e relação entre microestrutura e propriedades mecânicas de ligas Ti-Nb-Fe para aplicações biomédicas: Concepção de implantes ortopédicos com rigidez gradual,” UNICAMP, 2013.
- [6] K. Wang, “The use of titanium for medical applications in the USA,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 213, no. 1–2, pp. 134–137, 1996, doi: 10.1016/0921-5093(96)10243-4.
- [7] D. van Steenberghe, R. Jacobs, M. Desnyder, G. Maffei, and M. Quirynen, “The relative impact of local and endogenous patient-related factors on implant failure up to the abutment stage,” *Clin Oral Implant. Res.*, vol. 13, no. 6, pp. 617–622, 2002, doi: clr130607 [pii].
- [8] A. Funato and T. Ogawa, “Photofunctionalized dental implants: a case series in compromised bone.,” *Int. J. Oral Maxillofac. Implants*, vol. 28, no. 6, pp. 1589–1601, 2013, doi: 10.11607/jomi.3232.
- [9] H. Aita *et al.*, “The effect of ultraviolet functionalization of titanium on integration with bone,” *Biomaterials*, vol. 30, no. 6, pp. 1015–1025, 2009, doi: 10.1016/j.biomaterials.2008.11.004.
- [10] R. Wang *et al.*, “Light-induced amphiphilic surfaces,” *Nature*, vol. 388, pp. 431–432, 1997, doi: 10.1038/41233.

- [11] F. Iwasa, N. Hori, T. Ueno, H. Minamikawa, M. Yamada, and T. Ogawa, "Enhancement of osteoblast adhesion to UV-photofunctionalized titanium via an electrostatic mechanism," *Biomaterials*, vol. 31, no. 10, pp. 2717–2727, 2010, doi: 10.1016/j.biomaterials.2009.12.024.
- [12] F. Iwasa *et al.*, "TiO₂ micro-nano-hybrid surface to alleviate biological aging of UV-photofunctionalized titanium.," *Int. J. Nanomedicine*, vol. 6, pp. 1327–1341, 2011, doi: 10.2147/IJN.S22099.
- [13] S. Ozawa *et al.*, "Ovariectomy hinders the early stage of bone-implant integration: Histomorphometric, biomechanical, and molecular analyses," *Bone*, vol. 30, no. 1, pp. 137–143, 2002, doi: 10.1016/S8756-3282(01)00646-9.
- [14] M. L. Nevins, M. N. Y. Karimbux, H. P. Weber, W. V Giannobile, and J. P. Fiorellini, "Wound Healing Around Endosseous Implants in Experimental Diabetes," *Int. J. Oral Maxillofac. Implants*, vol. 13, no. 5, 2000.
- [15] H. Zhang, C. G. Lewis, M. S. Aronow, and G. a Gronowicz, "The Effects of Patient Age on Human Osteoblasts' Response to Ti-6Al-4V Implants In Vitro.," *J. Orthop. Res.*, vol. 22, no. 1, pp. 30–8, 2004, doi: 10.1016/S0736-0266(03)00155-4.
- [16] F. Takeshita, K. Murai, Y. Ayukawa, and T. Suetsugu, "Effects of aging on titanium implants inserted into the tibiae of female rats using light microscopy, SEM, and image processing," *J. Biomed. Mater. Res.*, vol. 34, no. 1, pp. 1–8, 1997, doi: 10.1002/(SICI)1097-4636(199701)34:1<1::AID-JBM1>3.0.CO;2-V.
- [17] T. Ueno *et al.*, "Novel antioxidant capability of titanium induced by UV light treatment," *Biomaterials*, vol. 108, pp. 177–186, 2016, doi: 10.1016/j.biomaterials.2016.08.050.
- [18] E. D. de Avila *et al.*, "Effect of UV-photofunctionalization on oral bacterial attachment and biofilm formation to titanium implant material," *Biomaterials*, vol. 67, pp. 84–92, 2015, doi: 10.1016/j.biomaterials.2015.07.030.
- [19] A. Funato, M. Yamada, and T. Ogawa, "Success rate, healing time, and implant stability of photofunctionalized dental implants.," *Int. J. Oral Maxillofac. Implants*, vol. 28, no. 5, pp. 1261–71, 2013, doi: 10.11607/jomi.3263.

- [20] V. N. Pacheco, J. Nolde, A. S. de Quevedo, F. Visioli, and D. Ponzoni, “Improvement in the chemical structure and biological activity of surface titanium after exposure to UVC light,” *Odontology*, no. 0123456789, pp. 10–12, 2020, doi: 10.1007/s10266-020-00540-w.
- [21] A. Daleffe, “Fabricação de Próteses Cranianas Personalizadas em Chapas de Titânio Através da Estampagem Incremental Fabricação de Próteses Cranianas Personalizadas em Chapas de Titânio Através da Estampagem Incremental,” Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2014.
- [22] H. J. Rack and J. I. Qazi, “Titanium alloys for biomedical applications,” *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 26, no. 8, pp. 1269–1277, 2006, doi: 10.1016/j.msec.2005.08.032.
- [23] P.-H. V. C. SITTIG, M. TEXTOR, N.D. SPENCER, M. WIELAND, “Surface characterization of implant materials c.p. Ti, Ti-6Al-7Nb and Ti-6Al- 4V with different pretreatments,” *J. Mater. Sci. Mater. Med.*, vol. 1621, no. June, pp. 35–43, 1999, doi: 10.1023/A.
- [24] D. D. Costa, H. Pedrini, and O. Bazan, “Usinagem de próteses a partir de imagens tomográficas,” *III Congr. Bras. Eng. Fabr. (COBEF 2005)*, no. 41, p. 10 p., 2005, [Online]. Available: <http://www.docdatabase.net/more-usinagem-de-pr211teses-a-partir-de-imagens--1043329.html>.
- [25] J. Castelan, L. Schaeffer, A. Daleffe, D. Fritzen, V. Salvato, and F. P. Da Silva, “Manufacture of custom-made cranial implants from DICOM® images using 3D printing, CAD/CAM technology and incremental sheet forming,” *Rev. Bras. Eng. Biomed.*, vol. 30, no. 3, pp. 265–273, 2014, doi: 10.1590/rbeb.2014.024.
- [26] C. Dini *et al.*, “UV-photofunctionalization of a biomimetic coating for dental implants application,” *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 110, no. January, p. 110657, 2020, doi: 10.1016/j.msec.2020.110657.
- [27] O. BAZAN, “USINAGEM DE PRÓTESES PARA CRANIOPLASTIA A PARTIR DE IMAGENS TOMOGRÁFICAS,” Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Paraná, 2004.

- [28] J. Castelan, “Estampagem incremental do titânio comercialmente puro para aplicação em implante craniano,” Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2010.
- [29] J. León *et al.*, “Analysis of the influence of geometrical parameters on the mechanical properties of incremental sheet forming parts,” *Procedia Eng.*, vol. 63, pp. 445–453, 2013, doi: 10.1016/j.proeng.2013.08.206.
- [30] I. Paniti and J. Somló, “Novel Incremental Sheet Forming System with Tool-Path Calculation Approach,” *Acta Polytech. Hungarica*, vol. 11, no. 7, pp. 43–60, 2014.
- [31] D. Fritzen, “Estudo do Processo de Estampagem Incremental em Chapa de Latão 70/30,” Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2012.
- [32] D. S. Malwad and V. M. Nandedkar, “Deformation Mechanism Analysis of Single Point Incremental Sheet Metal Forming,” *Procedia Mater. Sci.*, vol. 6, no. Icmpc, pp. 1505–1510, 2014, doi: 10.1016/j.mspro.2014.07.130.
- [33] M. B. Silva, L. M. Alves, and P. a F. Martins, “Single point incremental forming of PVC: Experimental findings and theoretical interpretation,” *Eur. J. Mech. A/Solids*, vol. 29, no. 4, pp. 557–566, 2010, doi: 10.1016/j.euromechsol.2010.03.008.
- [34] H. Meier, C. Magnus, and V. Smukala, “Impact of superimposed pressure on dieless incremental sheet metal forming with two moving tools,” *CIRP Ann. - Manuf. Technol.*, vol. 60, no. 1, pp. 327–330, 2011, doi: 10.1016/j.cirp.2011.03.134.
- [35] A. Daleffe, “Estudo do processo de estampagem incremental em chapa de alumínio puro,” Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2008.
- [36] L. C. Cavaler, “Estampagem Incremental de Chapas de Aço Inoxidável AISI 304,” Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2007.
- [37] Amino, “Dieless NC Forming Catalog.pdf,” 2012.
- [38] A. Attanasio, E. Ceretti, and C. Giardini, “Optimization of tool path in two points incremental forming,” *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 177, no. 1–3, pp. 409–412, 2006, doi: 10.1016/j.jmatprotec.2006.04.047.

- [39] A. N. Bramley, J. Jeswiet, F. Micari, J. Duflou, and J. Allwood, “Asymmetric single point incremental forming of sheet metal,” vol. 1, no. 1, 2005, doi: 10.1016/S0007-8506(07)60021-3.
- [40] N. . REDDY, R. LINGAM, and J. CAO, “Incremental Metal Forming Processes in Manufacturing,” *Handb. Manuf. Eng. Technol.*, pp. 411–452, 2015.
- [41] D. Nimbalkar and V. Nandedkar, “Review of Incremental Forming of Sheet Metal Components,” *Int J Eng Res Appl*, vol. 3, no. 5, pp. 39–51, 2013.
- [42] J. Duflou, Y. Tunçkol, A. Szekeres, and P. Vanherck, “Experimental study on force measurements for single point incremental forming,” *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 189, no. 1–3, pp. 65–72, 2007, doi: 10.1016/j.jmatprotec.2007.01.005.
- [43] P. a F. Martins, N. Bay, M. Skjoedt, and M. B. Silva, “Theory of single point incremental forming,” *CIRP Ann. - Manuf. Technol.*, vol. 57, no. 1, pp. 247–252, 2008, doi: 10.1016/j.cirp.2008.03.047.
- [44] G. Ambrogio, L. Filice, and F. Micari, “A force measuring based strategy for failure prevention in incremental forming,” *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 177, no. 1–3, pp. 413–416, 2006, doi: 10.1016/j.jmatprotec.2006.04.076.
- [45] I. Bagudanch, G. Centeno, C. Vallellano, and M. L. Garcia-Romeu, “Forming force in Single Point Incremental Forming under different bending conditions,” *Procedia Eng.*, vol. 63, pp. 354–360, 2013, doi: 10.1016/j.proeng.2013.08.207.
- [46] F. Micari, G. Ambrogio, and L. Filice, *Shape and dimensional accuracy in Single Point Incremental Forming: State of the art and future trends*, vol. 191. 2007.
- [47] T. F. R. da S. Lopes, “Estampagem Incremental: Compensação do Retorno Elástico e Análise à Rotura,” Dissertação de Mestrado, Universidade do Porto, 2013.
- [48] L. Schaeffer, *Conformação Mecânica*. Porto Alegre, 2004.
- [49] H. L. Freese, M. G. Volas, and J. R. Wood, “Metallurgy and Technological Properties of Titanium and Titanium Alloys,” in *Titanium in Medicine*, Monroe: Springer, 2001, pp. 25–51.

- [50] M. Olsson, G. Urde, J. B. Andersen, and L. Sennerby, "Early loading of maxillary fixed cross-arch dental prostheses supported by six or eight oxidized titanium implants: results after 1 year of loading, case series.," *Clin. Implant Dent. Relat. Res.*, vol. 5 Suppl 1, pp. 81–87, 2003.
- [51] G. A. Carvalho, J. C. Lopes, and F. B. Vicente, "Estudo da influência do tratamento térmico na microestrutura do Ti (Titânio) grau 2," *Rev. Ciência e Tecnol.*, pp. 67–74, 2017.
- [52] H. R. A. de Macedo, "Efeito do Tratamento Térmico do Titânio Sobre a Proliferação de Células Pré-Osteoblásticas Efeito do Tratamento Térmico do Titânio Sobre a Proliferação de Células Pré-Osteoblásticas," 2008.
- [53] F. B. Vicente, D. R. N. Correa, T. A. G. Donato, V. E. Arana-Chavez, M. A. R. Buzalaf, and C. R. Grandini, "The Influence of Small Quantities of Oxygen in the Structure, Microstructure, Hardness, Elasticity Modulus and Cytocompatibility of Ti-Zr Alloys for Dental Applications," *Materials (Basel)*, vol. 7, no. 1, pp. 542–553, Jan. 2014, doi: 10.3390/ma7010542.
- [54] T. Arai *et al.*, "ASM Metal Handbook vol 4 Heat Treatment," vol. 4, p. 1897, 1998.
- [55] Asm International, "Heat Treating, Vol. 4," *ASM Int. Mater. Park. OH*, p. 860, 1991.
- [56] C. N. Elias, D. J. Fernandes, C. R. S. Resende, and J. Roestel, "Mechanical properties, surface morphology and stability of a modified commercially pure high strength titanium alloy for dental implants," *Dent. Mater.*, vol. 31, no. 2, pp. e1–e13, 2015, doi: 10.1016/j.dental.2014.10.002.
- [57] D. Nyong *et al.*, "Titanium dental implants surface-immobilized with gold nanoparticles as osteoinductive agents for rapid osseointegration," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 469, pp. 129–137, 2016, doi: 10.1016/j.jcis.2016.02.022.
- [58] W. F. Oliveira, I. R. S. Arruda, G. M. M. Silva, G. Machado, L. C. B. B. Coelho, and M. T. S. Correia, "Functionalization of titanium dioxide nanotubes with biomolecules for biomedical applications," *Mater. Sci. Eng. C*, no. May, pp. 0–1, 2017, doi: 10.1016/j.msec.2017.08.017.

- [59] R. E. Baier, “Surface Characterization of Biomaterials, (Progress in Biomedical Engineering, 6), B. D. Ratner, Editor, Elsevier Science Publishers, 1988,” *J. Biomed. Mater. Res.*, vol. 23, no. 3, pp. 369–371, Sep. 2018, doi: 10.1002/jbm.820230307.
- [60] V. Borsari *et al.*, “Comparative in vitro study on a ultra-high roughness and dense titanium coating,” *Biomaterials*, vol. 26, no. 24, pp. 4948–4955, 2005, doi: 10.1016/j.biomaterials.2005.01.010.
- [61] E. Burkarter, “Construção de Imagens por Padrões Hidrofóbico/Hidrofilico,” Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Paraná, 2006.
- [62] A. R. dos Santos, “Efeito da Oxidação Anódica de Titânio Comercialmente Puro Revestido ou não com Fibronectina na Interface e Osteoblastos Humanos-Superfície de Titânio,” Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, 2008.
- [63] P. Soltanzadeh *et al.*, “Success rate and strength of osseointegration of immediately loaded UV-photofunctionalized implants in a rat model,” *J. Prosthet. Dent.*, pp. 1–6, 2017, doi: 10.1016/j.prosdent.2016.11.008.
- [64] J. Davies, “Mechanisms of Endosseous Integration,” *Int. J. Prosthodont.*, vol. 11, pp. 391–401, Sep. 1998.
- [65] T. Berglundh, I. Abrahamsson, N. Lang, and J. Lindhe, *De novo alveolar bone formation adjacent to endosseous implants. A model study in the dog*, vol. 14. 2003.
- [66] M. Rosa, T. Albrektsson, F. Carlos Eduardo, H. Schwartz-Filho, and A. Wennerberg, *The influence of surface treatment on the implant roughness pattern*, vol. 20. 2012.
- [67] L. Le Guehennec, M.-A. Lopez-Heredia, B. Enkel, P. Weiss, Y. Amouriq, and P. Layrolle, *Osteoblastic cell behavior on different titanium implant surfaces*, vol. 4. 2008.
- [68] T. Albrektsson and L. Sennerby, *Direct bone anchorage of oral implants: clinical and experimental considerations of the concept of osseointegration*. 1990.
- [69] V. Borsari *et al.*, “Physical characterization of different-roughness titanium surfaces, with and without hydroxyapatite coating, and their effect on human osteoblast-like cells,” *J. Biomed. Mater. Res. B. Appl. Biomater.*, vol. 75, no. 2, pp. 359–368, Nov.

2005, doi: 10.1002/jbm.b.30313.

- [70] a B. Carr, D. W. Beals, and P. E. Larsen, “Reverse-torque failure of screw-shaped implants in baboons after 6 months of healing.,” *Int. J. Oral Maxillofac. Implants*, vol. 12, no. 5, pp. 598–603, 1997.
- [71] D. A. Buser, A. Schroeder, F. Sutter, and N. P. Lang, “The new concept of ITI hollow-cylinder and hollow-screw implants: Part 2. Clinical aspects, indications, and early clinical results.,” *Int. J. Oral Maxillofac. Implants*, vol. 3, no. 3, pp. 173–181, 1988.
- [72] V. A. Vehemente, S.-K. Chuang, S. Daher, A. Muftu, and T. B. Dodson, “Risk Factors Affecting Dental Implant Survival,” *J. Oral Implantol.*, vol. 28, no. 2, pp. 74–81, Apr. 2002, doi: 10.1563/1548-1336(2002)028<0074:RFADIS>2.3.CO;2.
- [73] V. Martins, T. Bonilha, R. M. Falcon-Antenucci, A. C. G. Verri, and F. R. Verri, “Osseointegração: Análise de fatores clínicos de sucesso e insucesso,” *Rev. Odontol. Araçatuba*, vol. 32, no. 1, pp. 26–31, 2011.
- [74] P. K. Moy, D. Medina, V. Shetty, and T. L. Aghaloo, “Dental implant failure rates and associated risk factors.,” *Int. J. Oral Maxillofac. Implants*, vol. 20, no. 4, pp. 569–77, 2005.
- [75] D. Steinberg, A. Klinger, D. Kohavi, and M. N. Sela, “Adsorption of human salivary proteins to titanium powder . I . Adsorption of human salivary albumin method,” *Biomatericls*, vol. 16, pp. 1339–1343, 1995.
- [76] A. Klinger, D. Steinberg, D. Kohavi, and M. N. Sela, “Mechanism of adsorption of human albumin to titanium in vitro,” *J Biomed Mater Res*, vol. 36, pp. 387–392, 1996.
- [77] N. Hori *et al.*, “Electrostatic control of protein adsorption on UV-photofunctionalized titanium,” *Acta Biomater.*, vol. 6, no. 10, pp. 4175–4180, 2010, doi: 10.1016/j.actbio.2010.05.006.
- [78] T. Ogawa, “Photofunctionalization of TiO₂ for Optimal Bone-titanium Integration: A Novel Phenomenon of Super Osseointegration,” in *Environmentally Benign Photocatalysts*, 2010, pp. 699–713.

- [79] W. Att *et al.*, “Time-dependent degradation of titanium osteoconductivity: An implication of biological aging of implant materials,” *Biomaterials*, vol. 30, no. 29, pp. 5352–5363, 2009, doi: 10.1016/j.biomaterials.2009.06.040.
- [80] Y. F. Zuo, J. Gu, Z. Qiao, H. Tan, J. Cao, and Y. Zhang, “Effects of dry method esterification of starch on the degradation characteristics of starch/poly(lactic acid) composites,” *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 72, pp. 391–402, 2015, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2014.08.038.
- [81] B. D. Ratner, “The biocompatibility manifesto: Biocompatibility for the twenty-first century,” *J. Cardiovasc. Transl. Res.*, vol. 4, no. 5, pp. 523–527, 2011, doi: 10.1007/s12265-011-9287-x.
- [82] J. M. Cordeiro and V. A. R. Barão, “Is there scientific evidence favoring the substitution of commercially pure titanium with titanium alloys for the manufacture of dental implants?,” *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 71, pp. 1201–1215, 2017, doi: 10.1016/j.msec.2016.10.025.
- [83] M. Roy, A. Pompella, J. Kubacki, J. Szade, R. A. Roy, and W. Hedzelek, “Photofunctionalization of titanium: An alternative explanation of its chemical-physical mechanism,” *PLoS One*, vol. 11, no. 6, pp. 1–11, 2016, doi: 10.1371/journal.pone.0157481.
- [84] N. Hori *et al.*, “Age-dependent degradation of the protein adsorption capacity of titanium,” *J. Dent. Res.*, vol. 88, no. 7, pp. 663–7, 2009, doi: 10.1177/0022034509339567.
- [85] J. Han, M. Lulic, and N. P. Lang, “Factors influencing resonance frequency analysis assessed by Osstell mentor during implant tissue integration: II. Implant surface modifications and implant diameter,” *Clin. Oral Implants Res.*, vol. 21, no. 6, pp. 605–611, 2010, doi: 10.1111/j.1600-0501.2009.01909.x.
- [86] K. Fischer, M. Bäckström, and L. Sennerby, “Immediate and early loading of oxidized tapered implants in the partially edentulous maxilla: A 1-year prospective clinical, radiographic, and resonance frequency analysis study,” *Clin. Implant Dent. Relat. Res.*, vol. 11, no. 2, pp. 69–80, 2009, doi: 10.1111/j.1708-8208.2008.00096.x.

- [87] N. Al-Khaldi, D. Sleeman, and F. Allen, “Stability of dental implants in grafted bone in the anterior maxilla: Longitudinal study,” *Br. J. Oral Maxillofac. Surg.*, vol. 49, no. 4, pp. 319–323, 2011, doi: 10.1016/j.bjoms.2010.05.009.
- [88] J. Castelan, “Utilização Das Tecnologias Cad / Cam Para Estampagem Incremental Do Alumínio Série 1000 Utilização Das Tecnologias Cad / Cam Para Estampagem Incremental Do Alumínio Série 1000,” Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2007.
- [89] V. S. de Viteri and E. Fuentes, “Titanium and Titanium Alloys as Biomaterials,” *Tribol. - Fundam. Adv.*, 2013, doi: 10.5772/55860.
- [90] (ASTM), “D7334 - 08, Standard Practice for Surface Wettability of Coatings , Substrates and Pigments by Advancing Contact Angle Measurement,” *Annu. B. ASTM Stand.*, vol. 08, no. Reapproved 2013, pp. 1–3, 2008, doi: 10.1520/D7334-08R13.2.
- [91] E. F. Plow, T. A. Haas, L. Zhang, J. Loftus, and J. W. Smith, “Ligand binding to integrins,” *J. Biol. Chem.*, vol. 275, no. 29, pp. 21785–21788, 2000, doi: 10.1074/jbc.R000003200.
- [92] T. Kokubo, “Bioactive glass ceramics: properties and applications,” *Biomaterials*, vol. 12, no. 2, pp. 155–163, 1991, doi: 10.1016/0142-9612(91)90194-F.