

## NITRETAÇÃO DO TITÂNIO EM CÁTODO OCO PARA USO BIOMÉDICO

### **Custodio Leopoldino de Brito Guerra Neto**

Professor Doutor do Departamento de Engenharia Biomédica da UFRN  
custodioguerra@yahoo.com.br

### **Haroldo Reis Alves de Macêdo**

Doutorando em Ciência e Engenharia de Materiais PPGCEM UFRN  
haroldoram@gmail.com

### **Marina de Oliveira Cardoso Macêdo**

Doutoranda em Ciência e Engenharia de Materiais PPGCEM UFRN  
nativabio@gmail.com.

### **Marco Aurélio Medeiros da Silva**

Doutorando em ciências da Saúde da UFRN  
.marcoareliobucofacial@yahoo.com.br

### **Clodomiro Alves Junior**

Professor Titular do Departamento de Engenharia Mecânica da UFRN  
clodomiro.jr@hotmail.com.

## **RESUMO**

Amostras de Ti em forma de discos foram nitretadas em descarga por cátodo oco, visando a sua utilização na área biomédica. Buscou-se condições que resultasse em superfícies com maior área superficial, de modo a aumentar a molhabilidade da superfície. Esta característica é importante nos mecanismos precursores da osseointegração de implantes dentais. Para isto foi realizado um estudo sistemático de surgimento do efeito do cátodo oco, utilizando diferentes pressões e distâncias entre cátodos. A configuração que apresentou maior estabilidade foi para a distância entre cátodos de 9 mm. Nessas condições as amostras foram nitretadas a pressão de 2,5 e 1,5 mbar, temperatura entre 400 e 500 °C e tempos entre 1 e 2h. As amostras foram caracterizadas por microscopia ótica e eletrônica, difratometria de raios-X, além de ensaios de rugosidade e molhabilidade. Verificou-se que para temperaturas acima de 500°C, as amostras apresentavam coloração escura e camadas pouco uniformes, com desprendimento durante limpeza com o ultra-som. Os valores da rugosidade de todas amostras tratadas foram superiores aos valores das amostras sem tratamento. A molhabilidade apresentou ótimos resultados ficando muito acima do resultado da amostra sem tratamento, motivando um estudo posterior em implantes.

**Palavras chave:** Nitretação Iônica, Biomateriais, Implantes Dentais, Engenharia Biomédica.

## **ABSTRACT**

Disk shaped samples of titanium were submitted to ionic nitriding by hollow cathode discharge with a view to biomedical applications. The main goal was to obtain good process conditions leading to higher surface contact area and, as a result of which, an increase in the wettability of the surface was expected. This is a very important surface feature to be considered during the precursory mechanisms of the osseointegration to dental implants. The experimental parameters ranged from the pressure of 2,5 to 1,5 mBar, temperature from 400 to 600 °C and exposing time between 1 and 2 hours. The samples

were characterized by optical and electronic microscopy, diffractometry of X-ray, as well as roughness and wettability rehearsal. It could be observed that for temperatures above 500°C, the samples presented dark coloration and non-uniform layers. Furthermore, these layers proved to be easily detached under ultrasound cleaning procedure. The achieved values for the roughness of the complete set of treated samples were higher when compared with the values obtained from the untreated samples. Owing to this fact, the wettability presented optimal results. Once more, these figures were higher than those of the untreated samples, thus encouraging subsequent studies in dental implants.

**Keywords:** Plasma Nitriding, Biomaterials, Implants Dental, Biomedical Engineering.

## NITRETAÇÃO DO TITÂNIO EM CÁTODO OCO PARA USO BIOMÉDICO

### INTRODUÇÃO

A deposição óssea em superfícies sintéticas é conhecida como osseointegração, este processo envolve principalmente bioquímica, resposta celular e mecanismos reguladores de neoformação-reabsorção óssea <sup>(1),(12)</sup>. Os resultados de pesquisas laboratoriais e estudos em humanos indicam a viabilidade de sua utilização clínica <sup>(2)</sup>.

Atualmente a seleção de um material para a confecção de implantes odontológicos baseia-se nas diferentes propriedades químicas e físicas exigidas <sup>(3)</sup>. Há, entretanto, o aspecto concernente à sua biocompatibilidade, ou seja, como o meio biológico responde aos estímulos e distúrbios bioquímicos que o material estranho induz e como este material implantado responde, química e fisicamente, ao meio biológico <sup>(4),(14),(15)</sup>.

Basicamente as maiorias dos implantes fabricados atualmente são confeccionadas de Ti puro ou umas de suas ligas Ti6Al4V<sup>(5),(14)</sup>. Dentro dos procedimentos preparatórios das superfícies desses materiais é comumente utilizada a texturização superficial por meio de diferentes técnicas. Estas abrangem jateamento com diversos materiais como óxido de alumínio <sup>(6)</sup>, esfera de vidro, plasma de titânio <sup>(7)</sup>, entre outras, com finalidade de aumentar a área de contato superfície/tecido ósseo e, assim, influenciar o comportamento da interface nas respostas iniciais em longo prazo, melhorando a transferência do estresse interfacial e, conseqüentemente, a biomecânica da interface <sup>(8,17)</sup>. Com a consolidação do uso clínico dos implantes osseointegrados, estudos agora se direcionam para a viabilização mais rápida da utilização desses implantes osseointegrados, tentando minimizar ou até eliminar o período de cicatrização óssea livre de carga funcional, recomendado pelo protocolo de pesquisa estabelecido pelo grupo de Gotemburgo – Suécia <sup>(9)</sup>. Dentre os vários planos de pesquisa vislumbrando tais objetivos, as características topográficas na interface osso-implante foram consideradas relevantes pela grande influência na qualidade de osseointegração obtida <sup>(10,16)</sup>.

Baseado no exposto propõe-se a modificação da superfície de amostras visando o uso dessas modificações em implantes dentários. Utilizou-se plasma de nitrogênio como meio modificador destas superfícies<sup>(13)</sup>. As amostras de Ti em forma de disco foram nitretadas em três temperaturas diferentes: 400° C, 450° C e 500° C; pressão nos valores de 1,5 e 2,5 mBar e tempos de 1 e 2 horas. As amostras nitretadas foram caracterizadas com relação às fases superficiais presentes, rugosidade, molhabilidade e microdureza.

## MATERIAIS E MÉTODOS

Para a realização desta pesquisa, utilizaram-se barras cilíndricas, Ti cp, grau II, fornecidas pela Conexão. As barras possuíam comprimentos de 300 mm e diâmetro de 4 mm, o qual foi dividido em discos de 2mm de espessura. Sendo estes as amostras a serem nitretadas. A superfície a ser nitretada era polida até um acabamento final de 0,2  $\mu\text{m}$  de rugosidade. Após a nitretação, as amostras foram caracterizadas quanto ao aspecto visual, rugosidade, fase superficial, molhabilidade, textura e dureza da camada nitretada.

O processo de nitretação em plasma foi realizado num equipamento já descrito na literatura <sup>(11)</sup>. Utilizou-se a configuração de cátodo oco, com distância entre cátodos de 9 mm para as superfícies superiores e as laterais. Após o procedimento de limpeza, colocavam-se as amostras no porta amostra (cátodo) para serem nitretadas. A partir de estudos da literatura e resultados de pesquisa obtidos em nosso laboratório, decidiu-se pela faixa de temperatura entre 400°C e 500 °C, pressão entre 1,5 e 2,5 mBar. As condições de nitretação estão na tabela Tab. 1 .

As amostras foram caracterizadas quanto à rugosidade, fase superficial, dureza e molhabilidade. A técnica usada para a determinação do ângulo de contato é conhecida na literatura como técnica da gota sésil.

Para análise da rugosidade mediu-se o parâmetro Ra, utilizando um rugosímetro modelo SURTRATONIC 3, Robson Taylor com cut-off igual a 0.25, antes e após a nitretação da amostra. As medidas foram tomadas em três direções diferentes, em ângulos de aproximadamente 120°. A dispersão nestas três direções foi inferior a 10%.

Foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura, para análise da textura. Esta caracterização foi utilizada apenas para os implantes nitretados. Comparou-se o aspecto superficial da camada com a de outros implantes comerciais, em diferentes aumentos. Verificava-se a existência de oclusões, heterogeneidades e outros detalhes que pudessem interferir numa boa molhabilidade.

Para análise das fases superficiais utilizou-se um difratômetro de raios-X, Shimadzu modelo XRD-6000. Após a nitretação, as amostras eram analisadas com ângulos de varredura entre 30 e 80°, numa velocidade de 1°/min.

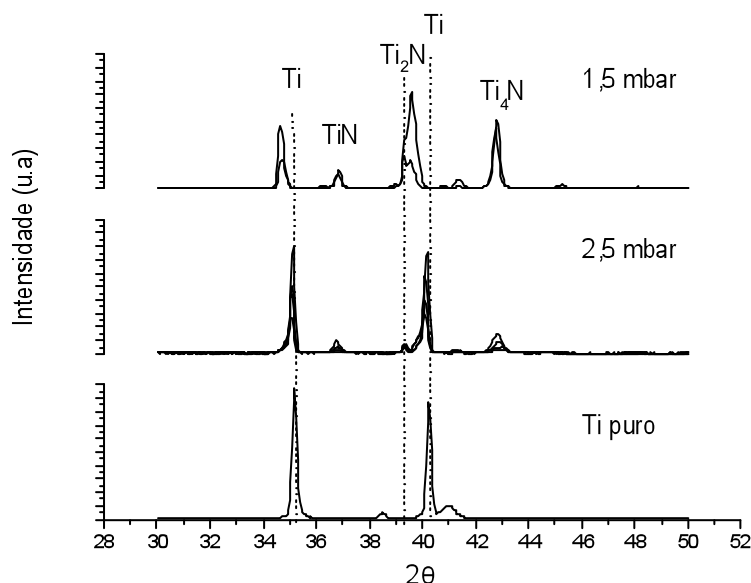
**Tabela 1: Condições de Tratamento**

Amostras	Pressão (mBar)	Temperatura (°C)	Tempo (h)
1	1,5	400	1
2	1,5	450	
3	1,5	500	
4	2,5	400	
5	2,5	450	
6	2,5	500	
7	1,5	400	2
8	1,5	450	
9	1,5	500	
10	2,5	400	
11	2,5	450	
12	2,5	500	

Um microdurometro shimadzu, HMV-2, foi utilizado nos ensaios de microdureza, estes ensaios utilizando-se uma carga de 100g e as identificações foram feitas em um total de três com distância entre elas de 0.3mm, na região central de cada amostra.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Fig. 1 são mostrados os espectros obtidos para as amostras nitretadas e para a amostra não nitretada. Verifica-se que as amostras nitretadas a pressão de 1,5 mBar apresentaram picos com maior intensidade para os nitretos, significando uma maior cinética de formação de nitretos para esta condição. Também para esta condição observou-se deslocamento para a esquerda do pico referente ao titânio puro, comparado com as amostras tratadas a 2,5 mBar. Este deslocamento está associado a expansão da rede do titânio, provocado pelo nitrogênio intersticialmente inserido.



**Figura 1 - Difratoograma de raio X de amostras de titânio puro e tratados a 1.5 e 2.5 mBar**

Com relação a temperatura e o tempo do processo, estes parâmetros tiveram pouca influência quando comparados com a pressão. Sabe-se que em cátodo planar, quando há influência da pressão sobre as características da camada, esta atua no sentido de aumento da cinética de formação da camada. Como neste caso isto não ocorreu, pelo contrário, a cinética variou com o inverso da pressão, pode-se imaginar que a pressão é mais um indicador da densidade de íons que de si própria. Isto é, para a pressão de 1,5 mbar o efeito de cátodo oco foi mais pronunciado. A molhabilidade foi determinada através da medida do ângulo de contato da gota séssil. Os resultados para todas as condições analisadas foram inferiores a  $29^\circ$ , enquanto para o Ti não nitretado este valor é de  $50^\circ$ . Estes resultados são mostrados na Fig. 2. Observa-se que as amostras nitretadas a pressões de 1.5 mBar, durante 2h apresentaram melhores molhabilidades para a faixa de temperatura estudada. Com exceção apenas da amostra nitretada a  $500^\circ\text{C}$ , em que os valores dos ângulos de contato são iguais para as duas pressões estudadas. A literatura geralmente associa a molhabilidade como uma dependência direta com a rugosidade da superfície (Fig. 3). Neste trabalho, o tempo de nitretação teve um papel importante no resultado da molhabilidade. Verifica-se que variando-se o tempo de tratamento de 1 h para 2 h, há uma grande variação na molhabilidade da superfície, principalmente para amostras nitretadas a pressão de 1,5 mbar.

Pelos resultados apresentados na Fig. 3, verifica-se que o processo a plasma produz grandes modificações na superfície, em amostras nitretadas. Quando elevou-se a pressão de 1,5mBar para 2,5mBar mantendo o tempo em 1h ocorreu uma diminuição da rugosidade pela metade. Para 1.5 mBar mantendo o tempo em 2h a rugosidade foi boa quando comparada com a de uma pressão de 2,5 com o mesmo tempo. Como mostrado na Fig. 3. Isto ocorre porque em baixa pressão os íons chegam com maior energia promovendo maiores danos na amostra. Quando se manteve a pressão e o tempo e variou-se a temperatura ocorreu aumento na rugosidade, pois ao aumentar a energia aumenta-se também o número de íons e conseqüentemente maiores danos superficiais.

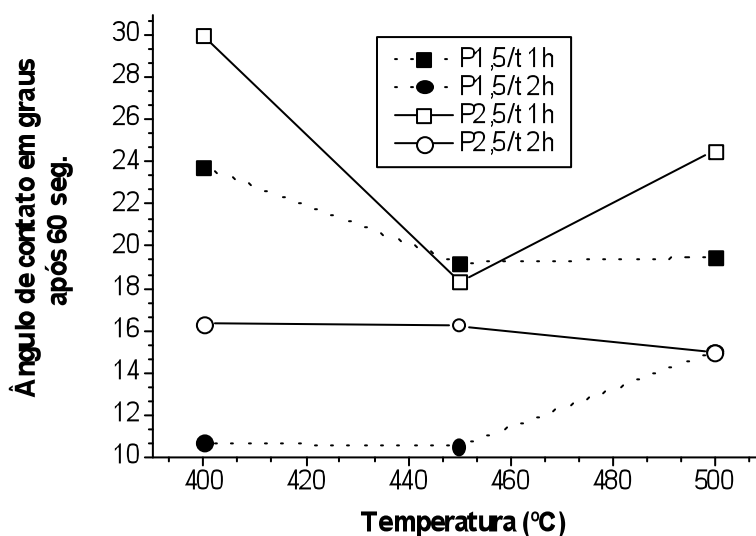


Figura 2 – Resultados do ângulo de contato da gota séssil para todas as condições estudadas

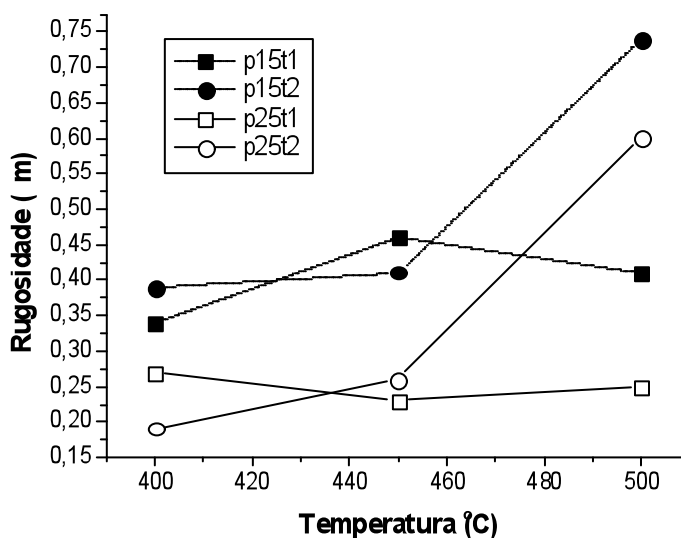


Figura 3 - Resultados dos ensaios de rugosidade nas amostras nitretadas em catodo oco.

Nos ensaios de microdureza observou-se que para tempo de 1h, variando-se a pressão de 1.5 para 2.5 mbar ocorre uma diminuição nos valores de microdureza em aproximadamente três vezes. Quando o tempo foi fixado em duas horas, o mesmo fenômeno aconteceu só que em intensidade menor, como mostrado na Fig. 4.

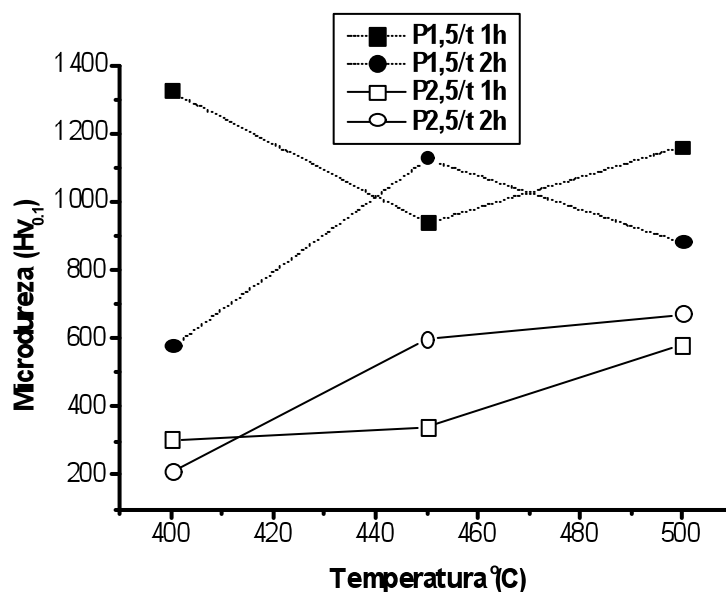


Figura 4 – Microdureza das amostras nitretadas durante 1 e 2 h, sob pressões de 1.5 e 2.5 mBar

## CONCLUSÕES

- A nitretação de titânio por descarga em catodo oco mostrou-se eficaz tanto na cinética de formação de nitretos como nas propriedades da camada, quando comparada a descarga planar.
- A nitretação a 1,5 mbar foi mais eficaz que a nitretação a 2,5 mbar, para todas as propriedades estudadas.
- Todas as amostras apresentaram melhoras em todas as propriedades importantes para a aplicação em implantes dentais, como molhabilidade, microdureza, rugosidade e fases superficiais em comparação as amostras sem tratamento.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. DINATO, J. C., POLIDO, W. D., Implantes Osseointegrados, Cirurgia e Prótese, editora Artes Médicas LTDA, ed. 1ª 2001.
2. BRÅNEMARK P.I, BREINEU, R, LINDSTRÖM, J., et al., Scand J. Past. Reconstruct. Surg. Intra-osseous anchorage of dental prostheses. I – experimental studies v.3, p. 81. 1969
3. PARR, G. R., GARDNER, L. K., TOTH, R. W., J. prosth. Dent. Titanium: the mystery metal of implants dentistry, dental materials aspects. V. 54, n. 3, p. 410-14, Sept. 1985.
4. GROSS, U.M., J. dent. Educ. Biocompatibility – the interaction of biomaterials and host response , v. 52, n.12, p. 798-803, Dec. 1988

5. BINOR, P. P., WEIR, D. J., MARSHALL, S. J., *Int. J. oral Maxilla fac. Implants. Surface analysis of an original Branemark implant and three related clones*, v. 7, n. 2, p. 168-75, summer. 1992.
6. BRUNETTE, D.M., *Int. J Oral Maxilla fac. Implants. The effects of implants surface topography on the behavior of cells* , v. 3, p. 231-246. 1998.
7. BUSER, D., NYDEGGER. T., OXILAND, T., et al., *J Biomed Mater Res. Interface shear strength of titanium implants with sandblasted and acid-etched surface: a biomechanical study in the maxilla of miniature pigs* (1999), v. 45, n. 2, p. 75-83.
8. C.JOHANSSON et al., *J Mater Se Mater Med. Commercially pure titanium and Ti6Al4V implants with and without nitrogen-ion implantation: surface characterization and quantitative studies in rabbit cortical bone* (1993), v. 4, n.2, p. 132-141, Mar.
9. KASEMO, B., LAUSMAA, J., *Int. J Oral Maxillo fac. Implants. Biomaterial and implants surfaces: a surface science approach* (1998), v. 3, p. 247-259.
10. AMARANTE, E. DE LIMA, S. L. A., *Pesqui Odonto Brás. Otimização das superfícies dos implantes: plasma de titânio e jateamento com areia condicionado por ácido – estado atual*, v. 15, n. 2, p. 166-173, abril./jun, 2001.
11. GUERRA NETO, C.L.B; *Novas Superfícies para Implantes Dentais Obtidas por Nitretação em Plasma; Dissertação de Mestrado; Departamento de Engenharia Mecânica; Universidade Federal do Rio Grande do Norte; novembro, 2001.*
12. GUERRA NETO, C.L.B., SILVA, M.A.M, ALVES JR, C., *In vitro study of cell behaviour on plasma surface modified titanium. Surface Engineering*, p.146-150, 2009.
13. ALVES JR, C. *Nitretação em plasma pulsado: equipamento, preparação e caracterização da camadas nitretadas, Tese (Doutorado) - Universidade Federal de São Carlos (UFSCar). São Paulo Alves Jr, C., 1995.*
14. GUERRA NETO, CLB.; MORAIS, G.H.S.; SILVA, C.F.; HAJEK, V., ALVES JR, C *Nitriding of titanium disks and industrial dental implants using hollow cathode discharge. Surface and Coatings Technology.*; v. 194, Issues 2-3:196-202,2005
15. SILVA, M. A. M.; MARTINELLI, A. E.; ALVES JR, C.; NASCIMENTO, R. M.; TÁVORA, M. P.; VILAR, C. D. *Surface modification of Ti implants by plasma oxidation in hollow cathode discharge Surface & Coatings Technology* 20, 612 – 620, 2005.
16. SÁ, J.C., BRITO, R.A., MOURA, C.E., SILVA, N.B., ALVES, M.B.M., ALVES JR, C. *Influence of argon-ion bombardment of titanium surfaces on the cell behavior. Surface & Coatings Technology* 203, 1765–1770, 2008.
17. GUERRA NETO, C.L.B; SILVA, M.A.M.; ALVES, JR C., *In vitro study of cell behaviour on plasma surface modified titanium. Surface Engineering*, p.146-150, 2009.