



AVALIAÇÃO DO DUPLO ATAQUE ÁCIDO (DAE) EM LIGAS Ti-xNb-ySn DEFORMADAS PARA APLICAÇÃO EM IMPLANTES

Silva, M. V.^{1*}; Oliveira, A. S.²; Lima, E. V.³; Martins, K. V.⁴ e Griza, S.⁵;

1 - Departamento de Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Sergipe (UFS), São Cristóvão, SE. Rua Santo Antônio, 260, Santos Dumont, CEP 49087-540, SE.

myllenasilva18@gmail.com

2 - Departamento de Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Sergipe (UFS), São Cristóvão, SE.

3 - Departamento de Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Sergipe (UFS), São Cristóvão, SE.

4 - Departamento de Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Sergipe (UFS), São Cristóvão, SE.

5 - Departamento de Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Sergipe (UFS), São Cristóvão, SE.

RESUMO

Implantes de titânio são amplamente utilizados na odontologia para substituição de dentes perdidos. Diversas modificações de superfície têm sido empregadas para aprimorar a retenção do implante e sua osseointegração, o ataque ácido é um dos processos de modificação mais comumente utilizados nos implantes dentários disponíveis no mercado atual, se destacando entre eles o uso do duplo ataque ácido (DAE). No presente estudo, o efeito do ataque em duas etapas foi estudado e avaliado na superfície das ligas Ti-xNb-ySn (x= 35 e 42 e y= 0 e 2) deformadas a frio por meio de propriedades físico-químicas, como topografia, rugosidade e hidrofobicidade. Os resultados deste estudo sugerem uma alteração topográfica, aumento da área superficial e conseqüentemente o potencial de osseointegração e sustentação do implante dentário.

Palavras-chave: Titânio, Nióbio, Deformação, Envelhecimento, Duplo ataque ácido, Superfície.

INTRODUÇÃO

A utilização de implantes dentários é uma solução acessível, duradoura e funcional para substituir dentes perdidos. O sucesso desses implantes depende da biocompatibilidade do material, sua resistência à corrosão e capacidade de promover a osseointegração. O titânio e suas ligas são amplamente utilizados devido às suas excelentes propriedades. Além disso, a modificação da superfície dos implantes, como o uso do duplo ataque ácido, cria uma topografia micro e nanoestruturada que melhora a adesão celular e estimula a formação óssea ao redor do implante, tornando essa técnica promissora [6].

O duplo ataque ácido melhora a osseointegração, resultando em uma fixação mais estável dos implantes e reduzindo as falhas, o que favorece uma recuperação mais rápida e eficiente. A integração entre o implante e o tecido circundante é crucial para a longevidade e a funcionalidade dos implantes, o que impacta diretamente na qualidade de vida dos pacientes. A topografia e a rugosidade da superfície do implante influenciam a adesão celular e a formação óssea, promovendo uma fixação mecânica mais forte e acelerando o processo de cicatrização.

Superfícies rugosas criadas pelo duplo ataque ácido aumentam a área de contato entre o implante e o tecido ósseo, favorecendo a estabilidade do implante. Essa rugosidade não só promove a fixação mecânica como também influencia a distribuição das forças aplicadas ao implante, contribuindo para sua durabilidade. Além disso, o aumento da molhabilidade das superfícies resultante do duplo ataque ácido facilita a adsorção de proteínas e a adesão celular, essenciais nos estágios iniciais de cicatrização.

As ligas de titânio beta, compostas por elementos como nióbio (Nb) e estanho (Sn), são uma alternativa promissora devido às suas excelentes propriedades mecânicas e biocompatibilidade. Essas ligas apresentam resistência à corrosão e menor resposta inflamatória, além de formarem uma camada de óxido estável que melhora a osseointegração. O nióbio e o estanho estabilizam a fase beta do titânio, prevenindo a formação de fases indesejadas. Este estudo busca analisar a influência do duplo ataque ácido nas ligas de titânio, nióbio e estanho, focando na melhoria da osseointegração e suas implicações clínicas [3].

MATERIAIS E MÉTODOS

As ligas utilizadas no estudo foram Ti-35Nb-2Sn, Ti-42Nb e Ti-42Nb-2Sn laminadas a frio com 80% de deformação verdadeira. Estas ligas foram fabricadas no estudo de Lima [2]. Foi realizada uma análise metalográfica para verificar a condição microestrutural das amostras, uma vez que a microestrutura pode ter impacto na energia de superfície e isto pode afetar os resultados.

Preparação

Cada grupo, constituído das ligas utilizadas: Ti-35Nb-2Sn deformada a frio (Ti35Nb2Sn-D); Ti-42Nb deformada a frio (Ti42Nb-D) e Ti-42Nb-2Sn deformada a frio (Ti42Nb2Sn-D); possui 5 amostras, sendo 4 para os ataques 1, 2, 3 e 4, respectivamente, e uma última como amostra de controle para as análises posteriores. As amostras passaram pelo processo de lixamento partindo da lixa #80

até a #600 [4]. Sendo esta a condição das amostras referenciadas como grupo controle.

Ataque químico

Para o ataque ácido foi utilizado um comparativo de quatro combinações de ácidos apresentadas na literatura para o tratamento: (1) Uma combinação de ácido clorídrico e sulfúrico: $\text{HCl} + \text{H}_2\text{SO}_4$, (2) Uma combinação de ácido clorídrico e nítrico: $\text{HCl} + \text{HNO}_3$, (3) Uma combinação de ácido sulfúrico e ácido nítrico: $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HNO}_3$, (4) Uma combinação de ácido clorídrico, nítrico e sulfúrico: $\text{HCl} + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$.

- A. Ácido clorídrico: Solução de teor 36,5-38%
- B. Ácido nítrico: Solução de teor 95-97%
- C. Ácido sulfúrico: Solução de teor 95-97%

O procedimento de cada ciclo de ataque é realizado através de um banho de ácido sobre uma placa aquecedora a temperatura de 80°C monitorada por termômetro ocorrendo o ataque no período de 30 minutos. Após cada banho, as amostras foram lavadas com água destilada, álcool 96% e secas, para neutralizar e remover qualquer possível resíduo, para só então passarem para o eventual próximo banho. O ataque 4 é um triplo ataque, pois o material é exposto a 3 banhos, e os outros a somente dois.

Rugosidade

A rugosidade das amostras foi medida através do rugosímetro (Mitutoyo SJ-410), com o objetivo de se mensurar a alteração que o duplo ataque ácido provocou na topografia das amostras. Nas amostras foram realizadas três medidas de rugosidade em cada por todo o comprimento da amostra, distribuídas aleatoriamente em sua superfície, na escala micrométrica, sendo posteriormente calculada a média aritmética.

Molhabilidade

Após a realização do ataque ácido, foi utilizado o microscópio digital da marca HAIZ modelo Digital Zoom 1600x para a medição da molhabilidade através do método da gota séssil estática, mensurando o ângulo de contato aparente. O experimento foi realizado uma vez para cada uma das amostras, podendo ser repetido após um eventual procedimento de secagem. As amostras foram colocadas em uma superfície plana e foi utilizado um micropipetador de volume fixo de 5 μL para depositar uma gota na superfície da amostra, estando o pipetador a uma distância mínima de 2cm. Os fluídos (de tensão superficial conhecida) foram: água destilada e etilenoglicol. As imagens microscópicas obtidas permitiram medir o ângulo adequadamente, com exatidão de 1 grau, através do software ImageJ, se utilizando do plugin Drop Analysis. Imagens de gotas medidas podem ser vistas no anexo II.

Cálculo de energia de superfície

O cálculo da energia livre de superfície pelo método Owens-Wendt é uma técnica utilizada para caracterizar as propriedades de molhabilidade e adesão de materiais sólidos. Esse método é baseado na medição dos ângulos de contato de líquidos de diferentes polaridades na superfície do material e na aplicação de um modelo teórico para separar a energia livre de superfície em componentes dispersivos e polares. A equação (1) apresenta a correlação entre ângulo de contato e energia de superfície.

$$\gamma_l \cdot (1 + \cos\theta) = 2 \left(\sqrt{\gamma_s^d \cdot \gamma_l^d} + \sqrt{\gamma_s^p \cdot \gamma_l^p} \right) \quad (1)$$

A tabela 1 apresenta os líquidos que foram utilizados no ensaio de ângulo de contato da gota séssil, suas respectivas tensões superficiais com as componentes polares e dispersivas.

Tabela 1: Tensão superficial dos líquidos utilizados.

TENSÃO SUPERFICIAL			
LÍQUIDO	Dispersiva	Polar	Total
ÁGUA	51	21.8	72.8
ÉTILENOGLICOL	16.8	30.9	47.7

RESULTADOS E DISCUSSÃO

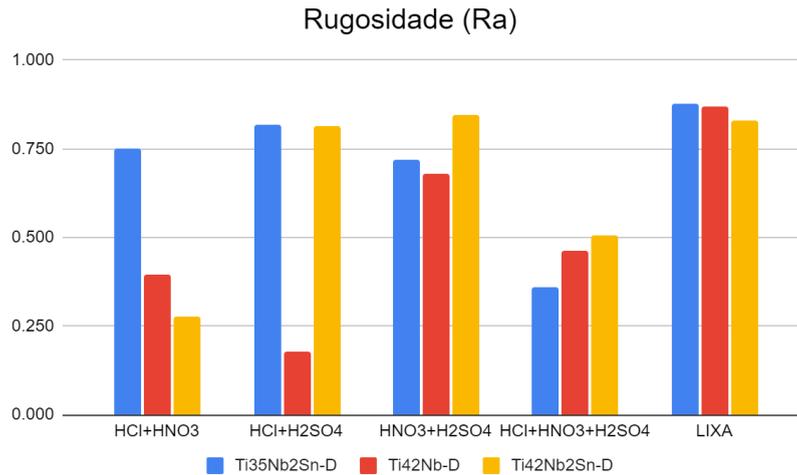
Rugosidade

A rugosidade foi avaliada por meio do parâmetro Ra, que corresponde ao valor médio aritmético das distâncias entre picos e vales da superfície em relação a uma linha média ao longo de um determinado comprimento. Os valores obtidos são apresentados na Figura 2, organizados de acordo com as ligas, permitindo uma comparação dentro de cada grupo [1].

A rugosidade é uma das três características fundamentais de uma superfície para o sucesso dos implantes dentários, juntamente com a molhabilidade e a topografia [4]. Ela influencia diretamente na adesão, adsorção e diferenciação celular, etapas essenciais para o processo de osseointegração.

Os resultados indicam que o tratamento de duplo ataque ácido pode aumentar a rugosidade média, gerando picos e vales que servem como pontos de ancoragem para o tecido ósseo. Isso contribui para uma cicatrização mais rápida e melhora a estabilidade do implante nos estágios iniciais, logo após a implantação [8].

Tabela 2: Rugosidade média das ligas Ti-35Nb-2Sn, Ti-42Nb, Ti-42Nb-2Sn respectivamente para os 4 tratamentos de duplo ataque ácido e o grupo controle.



Análise da Superfície

A topografia é um fator reconhecido por influenciar tanto as células quanto a adsorção de proteínas, que constitui o primeiro passo essencial no processo de cicatrização. Ela também impacta diretamente a orientação, adesão, migração, proliferação, crescimento e diferenciação de osteoblastos, em particular [7]. A energia de superfície será apresentada pelas duas componentes, polar e dispersiva, ao passo que a soma de ambas é o resultado da energia total livre da superfície.

Figura 1: Microscopia eletrônica de varredura (MEV) da superfície das amostras de controle.

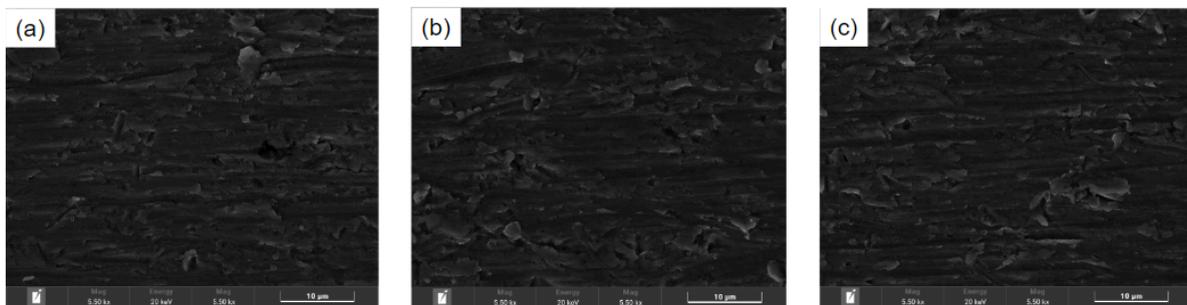
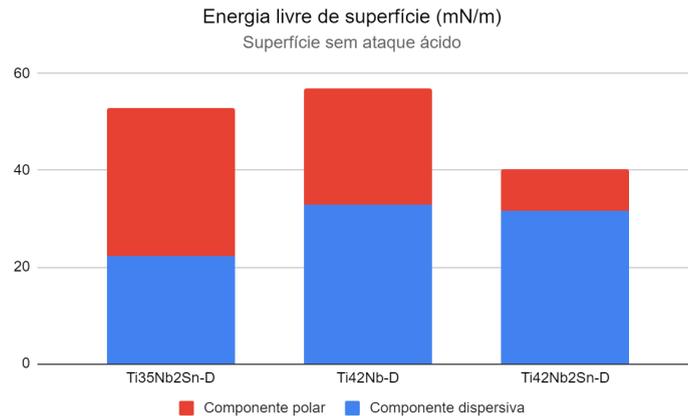


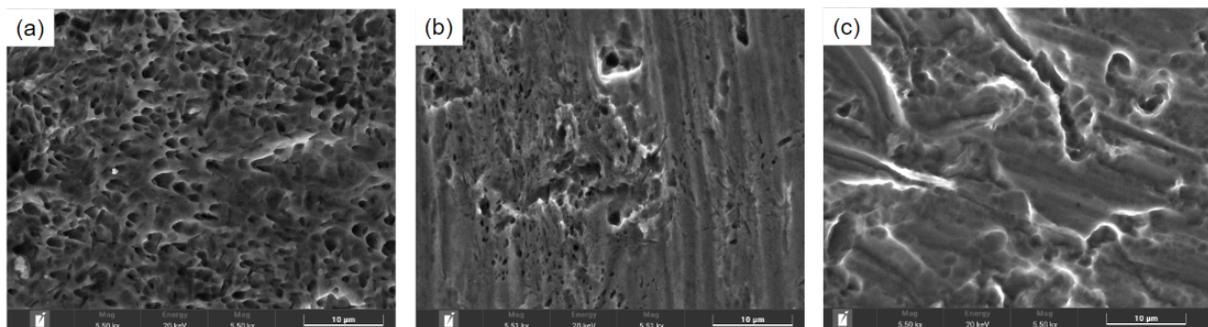
Figura 2: Energia livre de superfície calculada através do ângulo de contato para as amostras de controle.



Ataque 1 - Ácido clorídrico e nítrico

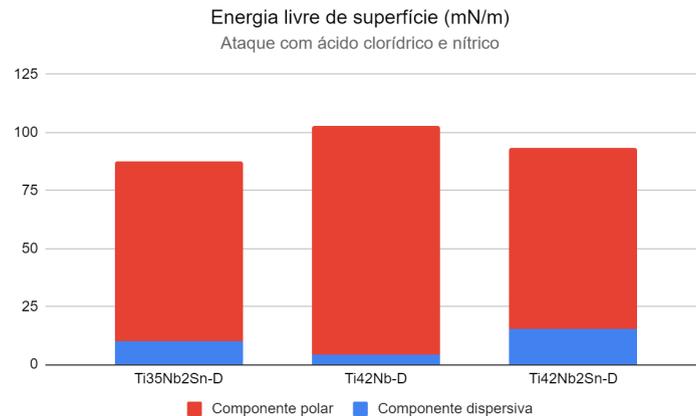
Para o Ti-35Nb-2Sn é possível observar a formação de uma topografia semelhante às que são apresentadas em ataques SLA em implantes, com a formação de microporos. Para a liga que foi somente deformada é possível observar a formação desses poros seguindo a linha da laminação a qual foi submetida. Para o Ti42Nb foi observado um ataque mais singelo se comparado a liga anterior, embora houve a formação de uma rugosidade e até mesmo de poros, ainda que eles tenham ficado restritos a certas regiões não se apresentando continuamente na amostra. Ademais, o Ti-42Nb-2Sn para a superfície apresentou melhores resultados com a adição de estanho e a maior estabilização da fase β , com a formação de poros e vales que parecem seguir as linhas formadas pelo lixamento [5].

Figura 3: Microscopia eletrônica de varredura (MEV) da superfície de amostras representativas dos grupos que foram submetidas ao ataque 1. (a) Ti-35Nb-2Sn, (b) Ti-42Nb, (c) Ti-42Nb-2Sn.



O ataque 1 apresentou energias livres de superfície com componentes dispersivos diminuídos, com os componentes polares sendo as principais adições.

Figura 4: Energia livre de superfície calculada através do ângulo de contato para as amostras do ataque 1.



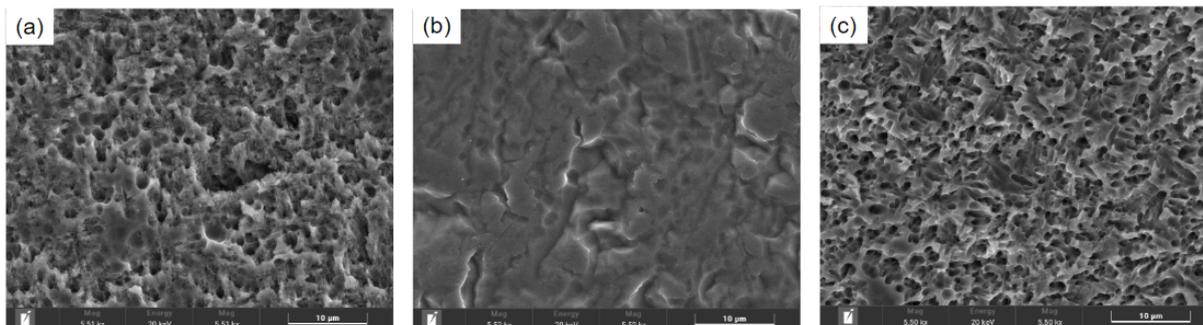
Ataque 2 - Ácido clorídrico e sulfúrico

No ataque 2, as superfícies apresentaram topografias mais semelhantes entre si. Para a Ti35Nb2Sn-D é visto a formação de uma topografia de dois níveis, com a presença de poros bem definidos de diâmetros diversos, características semelhantes aos implantes Osseotite de titânio grau 4 que também passam pelo duplo ataque ácido e apresentam rugosidade similar a encontrada [8].

Para o Ti42Nb novamente a não presença do estanho fomenta uma diferenciação nas respostas ao ácido, pois foi observada uma superfície com poucas elevações aparentando não ter tido o tempo necessário para a criação de uma topografia almejada [4].

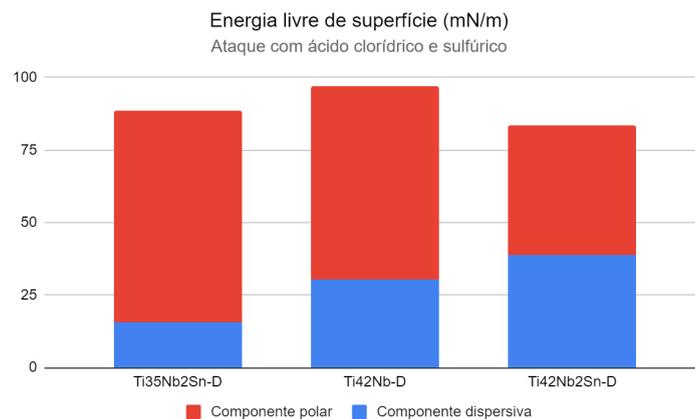
As superfícies da Ti-42Nb-2Sn são muito semelhantes às da Ti35Nb2Sn, com formações, para ambas, semelhantes às da superfície SLA, que passa por um tratamento de jateamento de areia que cria uma rugosidade prévia assim como o processo de lixamento, e após o duplo ataque ácido que também foi realizado [3].

Figura 5: Microscopia eletrônica de varredura (MEV) da superfície das amostras que foram submetidas ao ataque 2. (a) Ti35Nb2Sn-D, (b) Ti42Nb-D e (c) Ti42Nb2SN-D.



O ataque 2 se mostrou com melhores resultados que o ataque 1, seja na morfologia da superfície, na energia de superfície ou na rugosidade. No entanto, em particular para a Ti35Nb2Sn-D no ataque 2 houve um aumento nos ângulos de contato, conseqüentemente uma redução na energia de superfície, logo para esta liga em específico o ataque 1 ainda se mantém como o melhor.

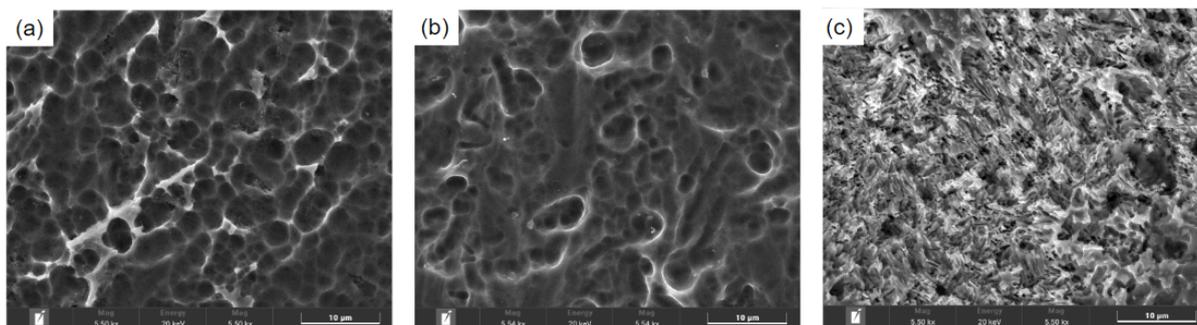
Figura 6: Energia livre de superfície calculada através do ângulo de contato para as amostras do ataque 2.



Ataque 3 - Ácido sulfúrico e nítrico

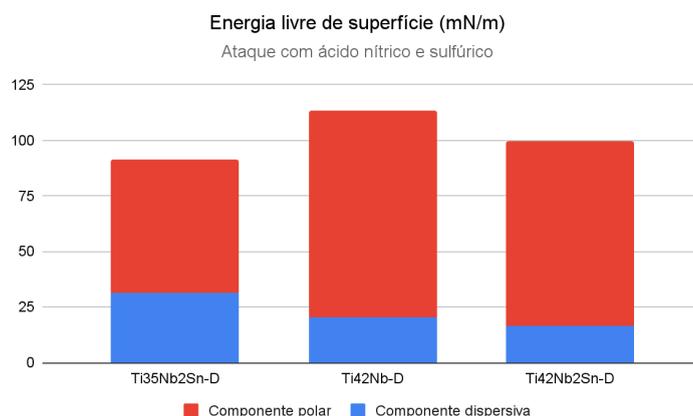
No ataque 3, para a Ti35Nb2Sn-D há a formação de microporos de tamanhos similares, em uma superfície com menos variações de altura e conseqüentemente pouca profundidade. Para a Ti-42Nb há poros de diferentes tamanhos espalhados uniformemente pela superfície. A Ti42Nb2Sn-D apresenta estruturas com poros e formações de certa profundidade. Uma distribuição uniforme dos poros pode melhorar a resposta celular e a integração óssea, além de os poros interconectados serem benéficos por permitir a infiltração celular e a formação de novos vasos sanguíneos [2].

Figura 7: Microscopia eletrônica de varredura (MEV) da superfície das amostras representativas dos grupos que foram submetidas ao ataque 3. (a) Ti35Nb2Sn-D, (b) Ti42Nb-D e (c) Ti42Nb2SN-D.



A energia de superfície para o ataque 3 é a que mais varia. Todas as outras amostras apresentaram resultados satisfatórios de energia de superfície, embora deva se destacar um aumento na componente dispersiva para a Ti35Nb2Sn-D se comparado ao ataque 1 e 2. Em termos de energia de superfície, um componente dispersivo mais alto indica uma superfície com características não polares, o que pode afetar como moléculas biológicas e células interagem com o implante.

Figura 8: Energia livre de superfície calculada através do ângulo de contato para as amostras do ataque 3.



Ataque 4 - Ácido clorídrico, sulfúrico e nítrico

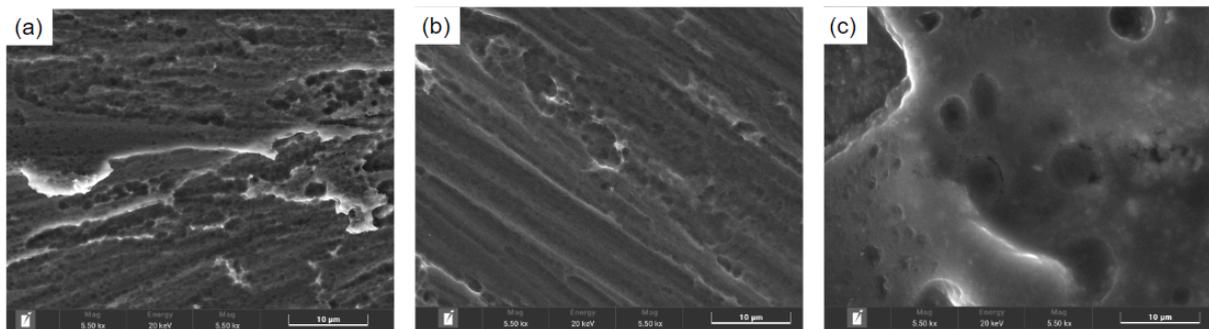
No ataque 4, todas as superfícies apresentaram resultados desfavoráveis. Para a Ti35Nb2Sn-D aparenta ter ocorrido a formação de poros, mas a aplicação de um terceiro banho de ácido findou por retirar material da superfície, deixando o aspecto que pode ser observado na Figura 9(a).

Para a Ti-42Nb, figura 9(b), a superfície apresenta poros com grande dispersão, com uma superfície lisa e apresentando algum desprendimento de material. Antagonicamente, o Ti42Nb2Sn-D apresentou poros, no entanto mal distribuídos e em uma superfície irregular.

Os resultados observados na Figura 9 se devem à utilização do terceiro banho e a exposição exacerbada ao ácido e a temperatura, já que a exposição prolongada pode levar a uma suavização da superfície ao invés da criação de rugosidade.

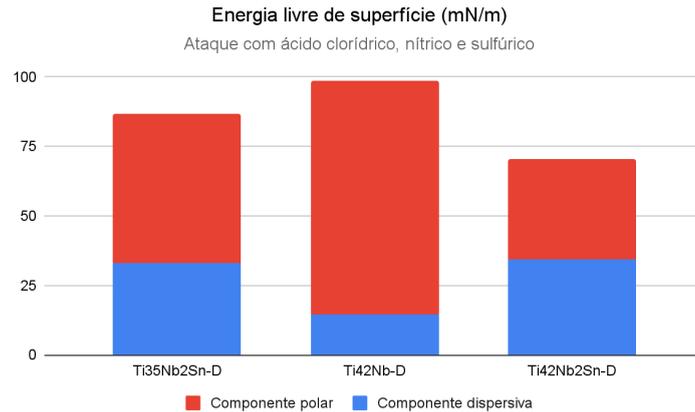
Observando seus resultados de rugosidade, a média dos seus valores é de $0,473 \mu\text{m}$, um valor reduzido se comparado ao ataque 2 que obteve média de $0,718 \mu\text{m}$, demonstrando que a topografia está relacionada aos valores de Ra, de modo que era possível prever que a topografia da superfície resultante do ataque 4 não seria promissora.

Figura 9: Microscopia eletrônica de varredura (MEV) da superfície das amostras que foram submetidas ao ataque 4. (a) Ti35Nb2Sn-D, (b) Ti42Nb-D e (c) Ti42Nb2SN-D.



Nos parâmetros de energia de superfície, o ataque 4 obteve a menor média ($88,172 \text{ mN/m}$) dentre os ataques utilizados, além disso pode se correlacionar o fato de um aumento na componente dispersiva da energia de superfície ocorrer nas morfologias que não atingiram formações topográficas ideais, podendo se atrelar que os resultados observados na morfologia da superfície tiveram influência direta nas avaliações de rugosidade e energia de superfície.

Figura 10: Energia livre de superfície calculada através do ângulo de contato para as amostras do ataque 4.



CONCLUSÕES

Com base nos resultados e discussões, foram alcançadas as seguintes conclusões:

- O tratamento ácido 1, com HCl e HNO₃, mostrou-se a melhor opção para ligas com menor teor de nióbio (35%), devido à maior quantidade de bandas de deformação e à presença de martensita induzida por deformação.
- O tratamento ácido 2, realizado com HCl e H₂SO₄, apresentou os melhores resultados globais para as ligas com 42% de nióbio, considerando rugosidade, topografia e energia de superfície.
- O tratamento com triplo ataque ácido, utilizando três banhos consecutivos de ácido nas condições deste estudo (tempo, temperatura e concentrações), resultou nos piores desempenhos, devido ao excesso de exposição ao ácido e à temperatura elevada.

AGRADECIMENTOS

A CAPES pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

1. LEMOS, A. B. et al. Nanometric Deposition of Fluoride Ions on Titanium Alloys and its Influence on In Vitro Bacterial Adhesion and Viability. **Materials Research**, v. 24, n. 5, p. e20210147, 2021.
2. LI, Ning-bo et al. Micro/nanoscale multistructures of oxide layers on Ti6Al4V achieved by acid etching and induction heating for high osteogenic activity in vitro. **Surface and Coatings Technology**, v. 393, p. 125816, 2020. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2020.125816.
3. LIMA, Tiago Nunes. Estudo do comportamento de propagação de trincas por fadiga de ligas TiNbSn em função do teor de elementos de liga, deformação a frio e envelhecimento. 2017. 95 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, SE, 2017.
4. MARCONI, G. D. et al. Human Periodontal Ligament Stem Cells Response to Titanium Implant Surface: Extracellular Matrix Deposition. **Biology**, v. 10, p. 931, 2021. DOI: 10.3390/biology10090931.

5. NAZAROV, Denis V. et al. Enhanced Osseointegrative Properties of Ultra-Fine-Grained Titanium Implants Modified by Chemical Etching and Atomic Layer Deposition. **ACS Biomaterials Science & Engineering**, v. 4, n. 9, p. 3268-3281, 2018. DOI: 10.1021/acsbiomaterials.8b00342.
6. PALAIOLOGOU, Archontia et al. Altered cell motility and attachment with titanium surface modifications. **Journal of Periodontology**, v. 83, n. 1, p. 90-100, 2012. DOI: 10.1902/jop.2011.100733.
7. PIMENTA, J.; ARAMBURÚ, J. J.; DEDAVID, B. A.; GEHRKE, S. A.; SZMUKLER-MONCLER, S. Physical Characterization and Osseointegration of 3 implants with distinct materials and surfaces. **Clinical Oral Implants Research**, 25 set. 2019.
8. SANTOS MARINO, Juan et al. Clinical Evaluation of Dental Implants with a Double Acid-Etched Surface Treatment: A Cohort Observational Study with Up to 10-Year Follow-Up. **Materials (Basel, Switzerland)**, v. 14, n. 21, p. 6483, 2021. DOI: 10.3390/ma14216483.
9. SEZIN, M.; CROHARE, Luis; IBANEZ, Juan. Microscopic Study of Surface Microtopographic Characteristics of Dental Implants. **The Open Dentistry Journal**, v. 10, p. 139-147, 2016. DOI: 10.2174/1874210601610010139.

EVALUATION OF DOUBLE ACID ETCHING (DAE) IN COLD-WORKED Ti-xNb-ySn ALLOYS FOR IMPLANT APPLICATIONS

ABSTRACT

Titanium implants are widely used in dentistry for the replacement of lost teeth. Several surface modifications have been employed to enhance implant retention and osseointegration, with acid etching being one of the most commonly used processes in dental implants available on the market, notably the double acid etching (DAE) technique. In this study, the effect of the two-step etching process was evaluated on the surface of cold-worked Ti-xNb-ySn (x = 35 and 42, y = 0 and 2) alloys through physical and chemical properties, such as topography, roughness, and hydrophilicity. The results suggest a topographical change, an increase in surface area, and, consequently, an improvement in the potential for osseointegration and support of dental implants.

Keywords: *Titanium, Niobium, Deformation, Aging, Double Acid Etching, Surface.*