

## Estudo da molhabilidade do titânio tratado termicamente

H. R. A. Macêdo<sup>\*1</sup>, M. O. Cardoso<sup>1</sup>, D. O. Freitas<sup>2</sup>, C. A. Júnior<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais –, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Campus Universitário Lagoa Nova, 1524, CEP 59072-970, Natal – RN

<sup>2</sup>Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica – Universidade Federal do Rio Grande do Norte

<sup>3</sup>Departamento de Engenharia Mecânica – Universidade Federal do Rio Grande do Norte

(Recebido em 20/08/2009; revisado em 17/12/2009; aceito em 13/04/2010)

(Todas as informações contidas neste artigo são de responsabilidade dos autores)

---

### Resumo:

Diversos autores relatam que a hidrofiliabilidade é um dos fatores mais importantes a influenciar a biocompatibilidade dos biomateriais. A adesão e crescimento das células em superfícies são fortemente influenciados pelo balanço hidrofiliabilidade/hidrofobicidade, frequentemente descritos como molhabilidade. O estudo da molhabilidade compreende a análise do ângulo de contato e da tensão superficial permitindo-nos observar o comportamento de um líquido sobre uma superfície quando postos em contato. O titânio e suas ligas atualmente são os materiais mais utilizados como biomaterial devido à excelente combinação de suas propriedades em relação a outros biomateriais. Durante o processo de fabricação dos materiais implantáveis estes estão sujeitos a modificações estruturais e superficiais devido ao aquecimento. Visando estudar as conseqüências superficiais das alterações provocadas por tratamentos térmicos foi proposto este trabalho, onde amostras de titânio em forma de discos foram tratadas termicamente por têmpera e revenimento. Esses tratamentos produzem modificações estruturais no material e essas modificações por sua vez refletem em propriedades superficiais diferenciadas, dentre as quais destaca-se a energia de superfície (molhabilidade) que foi objeto deste estudo. Posteriormente aos tratamentos térmicos foram realizadas análises de ângulo de contato usando três líquidos: água, formamida e glicerol. Com esses valores medidos foi calculada a energia de superfície utilizando a aproximação de Fowlers que permiti-nos determinar o grau de hidrofiliabilidade de uma superfície. Foi observado que entre os discos temperados, o temperado a 1100°C e entre os revenidos, o revenido 700°C por 4h foram os que apresentaram melhor molhabilidade, ou seja, apresentaram-se mais hidrofílicos.

**Palavras-chave:** Titânio; molhabilidade; tratamento térmico; energia de superfície.

---

### Abstract:

Several authors have reported that the hydrophilicity is one of the most important factors affecting the biocompatibility of biomaterials. The adhesion and growth of cells on surfaces are strongly influenced by the balance hydrophilicity/hydrophobicity, frequently described as wettability. The wettability study involves assessment of the contact angle and surface energy allowing us to observe the behavior of a liquid on a surface when put into contact. Titanium and its alloys are the materials currently used as biomaterial due to its excellent combination of properties compared to other biomaterials. During the manufacturing process of implantable materials these are subject to structural and superficial change due heat treatment. In order to study the consequences of changes caused by heat treatment was proposed this work, where titanium discs were heat treated by quenching and tempering. These treatments produce structural changes in the material and those changes in turn reflect different surface properties, among which one can cite the surface energy (wettability), which was the object of this study. Subsequent to the thermal treatments were analyzed in terms of contact angle using three liquids: water, formamide and glycerol. With these measured values was calculated surface energy using the approximation Fowlers which allows us to determine the hydrophilicity degree of surface. It was observed that among the quenching discs, the quenching at 1100°C and among the tempering discs, the tempering at 700°C by 4h presented the best wettability, in order words, were more hydrophilic.

**Keywords:** Titanium; wettability; heat treatment, surface energy.

---

\* E-mail: [haroldolabplasma@gmail.com](mailto:haroldolabplasma@gmail.com) (H. R. A. Macêdo)

## 1. Introdução

Nas últimas décadas muitos pesquisadores de biomateriais focaram seus trabalhos no desenvolvimento de modificações superficiais aplicadas principalmente ao titânio, visando melhorar suas propriedades de biocompatibilidade. Técnicas como: nitretação, oxidação e deposição a plasma, ataque ácido, plasma spray, tratamento térmico, entre outras são bastante utilizadas por modificarem a topografia e em alguns casos a química superficial [1,2].

Propriedades como energia superficial e a molhabilidade exercem um importante papel na adsorção de proteínas, aumentando a formação de adesões focais por osteoblastos na superfície do implante, e como consequência exercendo papel fundamental na biocompatibilidade. Considerando que a rugosidade e a molhabilidade, interferem no processo de adsorção de proteínas, é possível que as células sejam fortemente influenciadas por ambos [3], [4].

O comportamento celular em superfícies de biomateriais depende da interação célula-implante correlacionados com as propriedades de superfície, como hidrofiliabilidade, rugosidade, textura, composição química, carga e morfologia, pois estas afetam fortemente as respostas celulares em contato com o implante [5].

Hallab et. al. [6] demonstraram que a energia livre de superfície foi a característica mais importante na aderência e proliferação celular do que a rugosidade, e que os componentes da superfície de energia dos diversos materiais testados mostraram-se relacionados com a força de adesão celular. Schakenraad et. al. [7] concluíram que, apesar do grande número de parâmetros que interferem na adesão celular e na difusão, a energia livre de uma superfície sólida, aparentemente é um fator dominante na adesão celular.

A importância relativa da molhabilidade no espalhamento de fibroblastos foi estudada por Webb et. al [8]. Foi demonstrado que o espalhamento e a adesão de células foram significativamente maiores em superfícies hidrofílicas do que em superfícies hidrofóbicas, e que as superfícies moderadamente hidrofílicas promoveram um maior nível de adesão celular. Den Braber et. al. [9] avaliaram o efeito de microranuras

paralelas e energia de superfície sobre o crescimento celular. A conclusão mais significativa foi a de que parâmetros físico-químicos tais como hidrofobicidade e energia livre de superfície influenciam o crescimento celular. Georgi et. al. [10], demonstraram que a proliferação celular foi maior com o aumento da molhabilidade do material de superfície (água método da gota séssil).

Baseado na importância do estudo de propriedades como molhabilidade e tensão superficial, realizou-se este trabalho onde estas propriedades foram estudadas em discos de ti-cp tratados termicamente, pois este tipo de titânio é bastante utilizado como biomaterial.

O objetivo deste estudo foi de entender melhor o efeito dos tratamentos térmicos na molhabilidade (ângulo de contato e energia de superfície) visto que existem muitos trabalhos que relacionam estas propriedades com a resposta biológica do material implantado [7], [8-10] e sugerir um tratamento térmico que possa ser utilizado para obter uma boa resposta biológica. Entretanto neste trabalho não realizou-se testes biológicos, e as sugestões que serão apresentadas mais adiante baseiam-se nos resultados de teste já relacionados disponíveis na literatura.

## 2. Metodologia

Neste trabalho foram utilizados discos de Ti-cp grau 2 medindo 15mm de diâmetro e 1mm de espessura. Tratamentos térmicos de têmpera e revenimento foram realizados segundo a Tabela 1. Após os tratamentos térmicos os discos foram preparados metalograficamente e atacados quimicamente com a solução Kroll

Antes do ensaio de molhabilidade os discos passaram por um rigoroso processo de limpeza com detergente enzimático, álcool etílico absoluto e água destilada, sendo 10 min para cada etapa, para remoção de gorduras e outras impurezas. A técnica utilizada na determinação do ângulo de contato foi o da gota séssil (Figura 1) e os líquidos usados foram água, formamida e glicerol. A aquisição das imagens foi feita utilizando o software Pinnacle studio 8.5 e a medição do ângulo de contato foi feita utilizando o software surf tens 3.0. Os valores apresentados neste trabalho são a média de cinco medições do ângulo para cada líquido.

Tabela 1: Simbologia e descrição dos tratamentos térmicos realizados.

Símbolo	Tratamento Térmico	Temperatura – Tempo	Resfriamento
T11	Têmpera	1100° – 1h	Água
T10	Têmpera	1000° – 1h	Água
T95	Têmpera	950° – 1h	Água
T11R51h	Revenimento	500° - 1h	Forno
T11R54h	Revenimento	500° - 4h	Forno
T11R58h	Revenimento	500° - 8h	Forno
T11R71h	Revenimento	700° - 1h	Forno
T11R74h	Revenimento	700° - 4h	Forno
T11R78h	Revenimento	700° - 8h	Forno

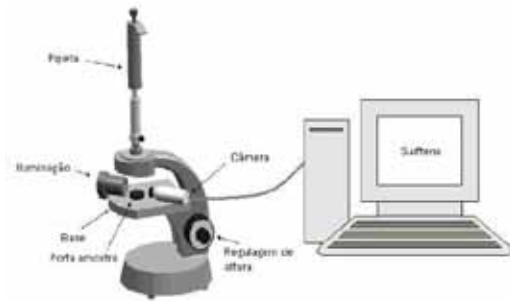


Figura 1: Ilustração do goniômetro utilizado para determinação do ângulo de contato.

Para o cálculo da tensão superficial foi utilizado a aproximação de Fowkes Eq. (1) que relaciona o co-seno do ângulo com as coordenadas da tensão superficial do líquido e com as coordenadas da tensão do substrato. Onde:  $\gamma_1$  – tensão superficial total do líquido;  $\gamma_1^d$  – coordenada dispersiva da tensão superficial do líquido;  $\gamma_1^p$  – coordenada polar da tensão superficial do líquido;  $\gamma_s^d$  – coordenada dispersiva da tensão superficial do sólido em análise;  $\gamma_s^p$  – coordenada polar da tensão superficial do sólido em análise.

$$\left[ \frac{1 + \cos \theta}{2} \right] x \left[ \frac{\gamma_1}{\sqrt{\gamma_1^d}} \right] = \sqrt{\gamma_s^p} x \sqrt{\frac{\gamma_1^p}{\gamma_1^d}} + \sqrt{\gamma_s^d} \quad (1)$$

### 3. Resultados e Discussão

Nas Figuras 2 e 3 são apresentados a diminuição do ângulo de contato com o tempo de 60s. Verifica-se na Figura 2 que há uma grande diferença nos valores do ângulo de contato para as diferentes temperaturas de têmpera. Nota-se ainda que para as amostras

T95 houve uma grande diminuição do ângulo de contato nos primeiros 20s enquanto que os demais tratamentos essa diminuição se deu de forma contínua (quase linear).

Na Figura 3 são apresentados os resultados do comportamento do ângulo de contato da água com o tempo para os tratamentos de revenimento. Observou-se que com o mesmo tempo de relaxação da gota os tratamentos de 4h, destacam-se por apresentarem os maiores e os menores valores para os ângulos de contato, sendo 78,25° para T11R54h e 59,15° para o T11R74h. Os demais tratamentos apresentaram valores semelhantes em torno de 70°. Outra observação que pode ser feita na Figura 3 é a grande diminuição no valor do ângulo de contato nos primeiros 10s para o tratamento T11R74h

Uma forma de entender as grandes diminuições verificadas nos instantes iniciais (T95 e T11R74h) é que a têmpera promove a criação de estruturas lamelares de forma aleatória, Figura 4, e o revenimento não desfaz essas estruturas nem tão pouco a aleatoriedade das lamelas, no entanto alguns grãos apresentaram estruturas lamelares orientadas. A gota de água utilizada continha 10µl, essa é suficientemente grande, de tal forma que quando depositada na superfície esta gota abrange vários grãos podendo ou não encontrar um grão que tenha suas lamelas orientadas. É sabido que essa organização topográfica orientada pode induzir/orientar o espalhamento da gota sobre a superfície de modo que esse espalhamento possa ocorrer mais rápido. Assim é possível que nos dois casos citados a gota de água possa ter atingido uma topografia orientada, espalhando rapidamente e depois

encontrando outro grão aleatório e este tenha contido a velocidade de espalhamento dessa gota

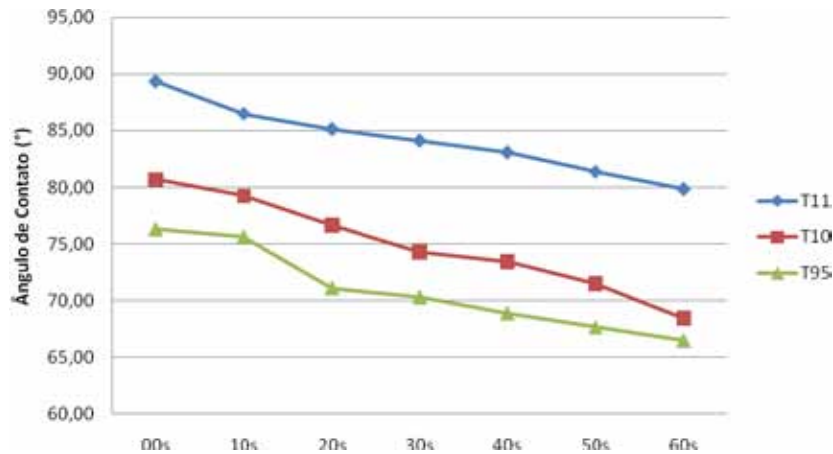


Figura 2: Comportamento do ângulo de contato com o tempo para os tratamentos de têmpera.

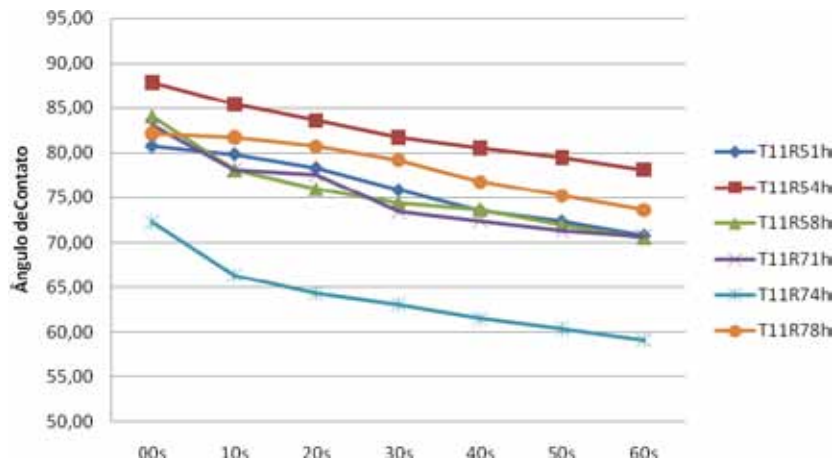


Figura 3: Comportamento do ângulo de contato com o tempo para os tratamentos de revenimento.

As Tabelas 2 e 3 mostram as médias dos valores dos ângulos de contato para os três líquidos utilizados e medidos a partir do método da gota séssil. Observa-se na Tabela 2 uma semelhança nos valores dos ângulos de contato da água e glicerol para os tratamentos T10 e T95. Os menores ângulos para a água e formamida são para o tratamento T95 enquanto que para o glicerol o menor valor medido foi para o tratamento T11. Já na Tabela 3 observa-se que o tratamento T11R74h apresentou os menores valores de ângulo de contato para os três líquidos.

As medidas dos ângulos de contato indicam que todas as superfícies são moderadamente molháveis. No entanto as componentes da energia superficial indicam diferentes graus na relação hidrofobicidade/hidrofilicidade, esta

relação é considerada como influenciadores da adesão e proliferação celular. A Figura 5 mostra claramente que as amostras tratadas T11 apresentaram um caráter dispersivo (elevado valor  $\gamma^d$ ), embora a energia total ( $\gamma_s$ ) seja semelhante para todos os tratamentos de têmpera. A Figura 6 mostra que o tratamento T11R74h apresentou maior valor para  $\gamma_s$  e que prevalecem a característica polar ( $\gamma^p$ ) em detrimento da característica dispersiva ( $\gamma^d$ ) e que as amostras tratadas T11R54h apresentaram uma semelhança entre os valores das componentes  $\gamma^p$  e  $\gamma^d$ . Já existem trabalhos que relacionam a influência da componente  $\gamma^p$  da energia superficial com a adesão celular [11-14]. De forma que o grau de hidrofobicidade/hidrofilicidade da superfície depende do tipo de célula a ser utilizada.

Assim este trabalho apresenta uma serie de tratamentos termicos que podem ser utilizados para produzir diferentes balanços hidrofobicidade/hidrofilicidade podendo ser utilizados em diversas aplicações que incluem diferentes tipos de células.

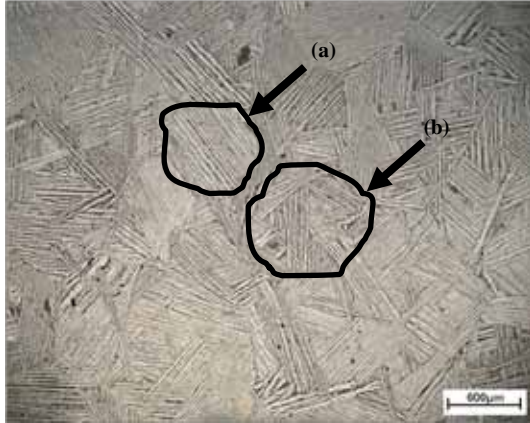


Figura 4: (a) Grãos com lamelas orientadas e (b) grão com lamelas aleatórias. Que podem gerar respostas diferentes para acomodação da gota do líquido.

Tabela 2: Médias dos valores dos ângulos de contato para os tratamentos de têmpera.

	Água	Formamida	Glicerol
T11	79,88±1,00	46,72±1,00	70,93±1,04
T10	68,46±1,13	54,72±0,41	73,11±0,63
T95	66,47±0,91	41,90±0,32	73,29±0,84

Tabela 3: Médias dos valores dos ângulos de contato para os tratamentos de revenimento.

	Água	Formamida	Glicerol
TT1R51H	70,80±0,74	59,58±0,59	85,58±0,40
T11R54H	78,15±0,92	63,79±0,71	81,85±1,17
T11R58H	70,51±1,09	61,85±1,43	85,34±0,96
T11R71H	70,68±0,91	59,48±1,06	79,67±0,81
T11R74H	59,15±0,87	53,9±0,34	73,75±1,28
T11R78H	73,61±0,82	62,98±0,93	86,52±0,98

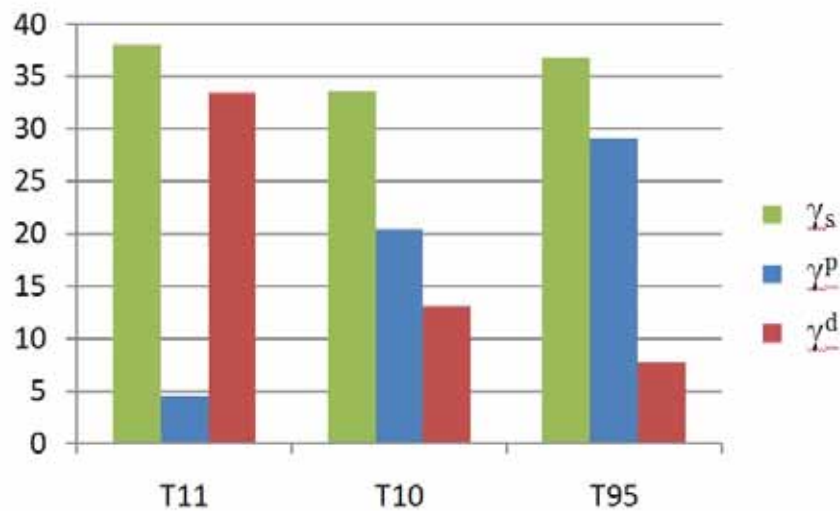


Figura 5: Componentes da energia superficial  $\gamma_s$  – energia total,  $\gamma^p$  – componente polar,  $\gamma^d$  – componente dispersiva, para os tratamentos de têmpera.

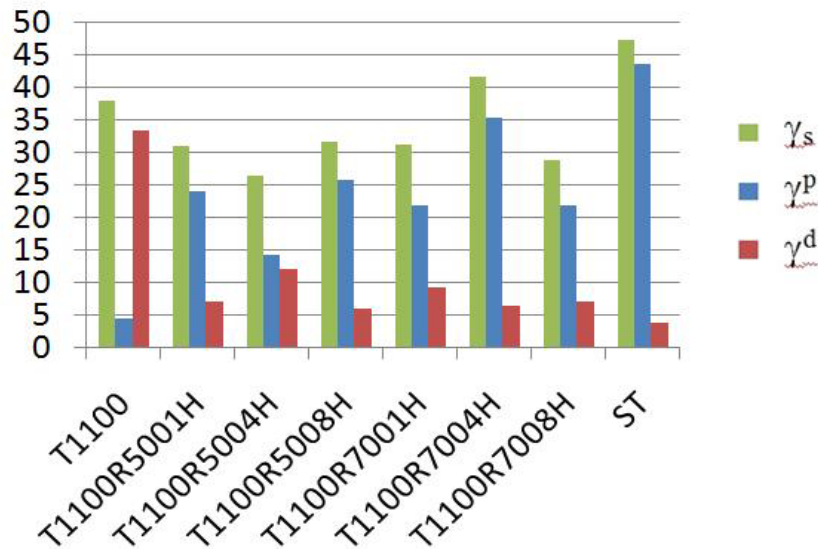


Figura 6: Componentes da energia superficial  $\gamma_s$  – energia total,  $\gamma^p$  – componente polar,  $\gamma^d$  – componente dispersiva, para os tratamentos de revenimento.

#### 4. Conclusões

Todas as amostras mostraram-se moderadamente molháveis. Uma gama de combinações entre as componentes polar e dispersiva da energia de superfície foi obtida com os tratamentos térmico. Portanto com os resultados aqui obtidos pode-se sugerir um teste biológico para amostras tratadas com o tratamento T1174h que foi o que apresentou melhor molhabilidade, bem como maior valor para a componente polar entre todos os demais tratamentos.

#### Referências

- [1] Browne M.; Gregson P.J. Surface modification of titanium alloy implants. *Biomaterials*, 1994.
- [2] Hanawa T. In vivo metallic biomaterials and surface modification. *Mater Sci Eng*, 1999.
- [3] Schneider, G.; Burrigde, K. Formation of focal adhesions by osteoblasts adhering to different substrata. *Exp Cell Res.*, 1994.
- [4] Macdonald, D. E.; et. al. Adsorption and dissolution behavior of human plasma fibronectin on thermally and chemically modified titanium dioxide particles. *Biomaterials*, 23, 1994.
- [5] Oshida, Y.; et. al. Fractal dimension analysis of mandibular bones: towards a morphological compatibility of implants. *Bone Mater. Eng.*,4,1994.
- [6] Hallab, N.; et. al. Evaluation of metallic and polymeric biomaterial surface energy and surface roughness characteristics for directed cell adhesion. *Tissue Eng.*, 71, 2001.
- [7] Schakenraad, J.M.; et. al. Thermodynamic aspects of cell spreading on solid substrata. *J. Cell Biophys*, 13, 1988.
- [8] Webb, K.; et. al. Relative importance of surface wettability and charged functional groups on NIH 3T3 fibroblasts attachment, spreading, and cytoskeletal organization. *J. Biomed. Mater. Res.*, 241, 1998.
- [9] Den Braber, E.T.; et. al. Effect of parallel surface microgrooves and surface energy on cell growth. *J. Biomed. Mater. Res.*, 29, 1995.
- [10] Georgi, A.; et. al. Studies on the biocompatibility of materials: fibroblast reorganization of substratum-bound fibronectin on surfaces varying in wettability. *J. Biomed. Mater. Res.*, 30, 1996.
- [11] Ma, Z., et al. Chondrocyte Behaviors on poly-L-lactic acid (PLLA) Membranes Containing Hydroxyl, Amide or Carboxyl Groups. *Biomaterials*, v. 24, n. 21, 2003.

- [12]Wan, Y., et al. Cell Adhesion on Gaseous Plasma Modified poly- (L-lactide) Surface Under Shear Stress Field. *Biomaterials*, v. 24, n. 21, 2003.
- [13]Tezcaner, A.,et. al. Retinal Pigment Epithelium Cell Culture on Surface Modified poly (hydroxybutyrate – co – hydroxyvalerate) Thin Films. *Biomaterials*, v. 24, n. 25, 2003.
- [14]Hallab, N.; et. al. Cell adhesion to biomaterials: correlations between surface charge, surface roughness, adsorbed protein and cell morphology. *J. Long-Term Eff. Med. Implants*, 53, 1995.