

PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
FACULDADE DE ODONTOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ODONTOLOGIA
MESTRADO EM PRÓTESE DENTÁRIA

Marcelo Augusto Pinto Cardoso Goularte

**AVALIAÇÃO DO TÂNTALO APÓS TRATAMENTO DE SUPERFÍCIE COM
OXIDAÇÃO POR PLASMA ELETROLÍTICO (PEO)**

Porto Alegre

2014

Marcelo Augusto Pinto Cardoso Goularte

**AVALIAÇÃO DO TÂNTALO APÓS TRATAMENTO DE SUPERFÍCIE COM
OXIDAÇÃO POR PLASMA ELETROLÍTICO (PEO)**

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Prótese Dentária pelo Programa de Pós-Graduação da Faculdade de Odontologia da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul.

Orientadora: Profa. Dra. Luciana Mayumi Hirakata

Porto Alegre

2014

Marcelo Augusto Pinto Cardoso Goularte

**AVALIAÇÃO DO TÂNTALO APÓS TRATAMENTO DE SUPERFÍCIE COM
OXIDAÇÃO POR PLASMA ELETROLÍTICO (PEO)**

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Prótese Dentária pelo Programa de Pós-Graduação da Faculdade de Odontologia da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul.

Aprovada em: _____ de _____ de 2014.

BANCA EXAMINADORA

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Luciana Mayumi Hirakata – PUCRS

Examinadora: Prof.^a Dr.^a Daniela Maffei Botega – UFRGS

Examinador: Prof. Dr. Hugo Mitsuo Silva Oshima – PUCRS

Dedico esta dissertação à minha família e aos amigos que me incentivaram e apoiaram ao longo do curso.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus e a Nossa Senhora que, com suas presenças constantes em minha vida, mais uma vez me abençoaram com a realização desse trabalho, muito obrigado.

Agradeço a todos, colegas e professores que, direta ou indiretamente, participaram deste trabalho; colaborações essas de suma importância para o bom resultado de minha dissertação.

À minha orientadora Prof.^a. Dr.^a Luciana Mayume Hirakata por me incentivar e me conduzir nesse projeto.

Agradeço ao Prof. Dr. Nilson Cristino Cruz pelo apoio e oportunidade de trabalhar no Laboratório de Plasmas Tecnológicos da UNESP – Campos de Sorocaba – SP.

Ao amigo Cesar Augusto Antônio por compartilhar o conhecimento nesta área tão ampla e complexa que é a anodização de metais.

Aos amigos e colegas Prof. Dr. Francisco Lacroix, Prof. Dr. Celso Lacroix e Prof. Dr. Rodrigo Lacroix por sempre me apoiar e ajudar, tanto nos meus caminhos profissionais, como na minha formação pessoal.

“ Dá um motivo sobrenatural à tua atividade profissional de cada dia, e terás santificado o trabalho.”

São Josemaría Escrivá

RESUMO

A cada ano, cientistas e empresas biomédicas trazem ao mercado novos materiais biocompatíveis para o uso em dispositivos protéticos para o corpo humano. Seguindo esse propósito, implantes dentários fabricados com uma liga de Tântalo foram introduzidos no mercado em 2010 por uma empresa líder em produtos ortopédicos. Embora esse metal já tenha sido utilizado sem muito sucesso tanto do ponto de vista experimental quanto clínico, na odontologia, a falta de uma resposta satisfatória foi devido à pouca compreensão de muitos fatores importantes envolvidos no fenômeno da Osseointegração. Do desenho do implante ao entendimento da biologia óssea, os anos de pesquisas mostraram que a sobrevivência e o sucesso dos implantes dentários são muito mais do que uma liga metálica possa representar.

E já que a histologia óssea tem mostrado que o Tântalo tem uma boa resposta cicatricial, nós decidimos submeter esse metal a um tratamento superficial similar àqueles normalmente utilizados nos implantes de Titânio.

Usando especialmente um protocolo desenvolvido para anodização PEO (Oxidação por Plasma Eletrolítico), nós tentamos avaliar a produção de oxidação superficial e deposição de sais sobre a superfície do metal e verificamos os resultados no MEV (Microscópio Eletrônico de Varredura) e o EDS (Espectroscopia por Dispersão de Energia Raio-X).

Para a pesquisa, quatro grupos foram preparados: Grupo 1 – Lâminas de Tântalo não tratadas; Grupo 2 – Lâminas de Tântalo expostas ao PEO por 1 minuto; Grupo 3 - Lâminas de Tântalo expostas ao PEO por 3 minutos; Grupo 4 - Lâminas de Tântalo expostas ao PEO por 5 minutos.

Os resultados foram muito satisfatórios ao considerar a deposição de sais e modificação superficial, muito similar àqueles já vistos no Titânio depois de exposto ao processo de anodização.

Palavras-chave: Tântalo; Anodização por Plasma Eletrolítico PEO; Anodização; Implantes Odontológico.

ABSTRACT

Every year scientists and biomedical manufacturers bring to the market new biocompatible materials to use as prosthetic devices for the human body. Following that trend, oral implants manufactured with a Tantalum alloy started to be marketed in 2010 by a top orthopedic company. Although this metal has already been tested in dentistry and did not show satisfactory results from an experimental as well as a clinical standpoint in the past, the lack of a successful record was due to a poor comprehension of many important factors involved in the Osseointegration phenomenon. From the fixture design to the understanding of bone biology, the years of research have shown that survival and success in oral implantology is much more than the alloy can tell.

And since bone histology has proved that Tantalum has a good healing response, we decided to subject this metal to a surface treatment similar to those regularly applied to Titanium fixtures.

Using an especially PEO (Plasma Electrolytic Oxidation) devised protocol we have tried to evaluate the production of a surface oxidation and salt deposition on the metal surface and verify them using SEM (Scanning Electron Microscopy) and EDS (Energy Dispersive X-Ray Detector or EDX).

For that matter, four groups were prepared: Group 1 – non-altered Tantalum metal sheets surfaces; Group 2 – Tantalum metal sheets exposed to PEO for 1 minute; Group 3 – Tantalum metal sheets exposed to PEO for 3 minutes; Group 4 – Tantalum metal sheets exposed to PEO for 5 minutes.

The results were very satisfactory regarding salt deposition and surface modification and similar to those already seen on Titanium after anodization.

Key words: Tantalum; Plasma Electrolytic Oxidation PEO; Anodization; Oral Implants.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	9
1.1 BIOCMPATIBILIDADE ÓSSEA.....	9
1.2 TÂNTALO.....	9
1.3 TRATAMENTO SUPERFICIAL POR ANODIZAÇÃO.....	10
2. REVISÃO DE LITERATURA.....	11
2.1 TÂNTALO.....	11
2.2 TRATAMENTO DE SUPERFÍCIE.....	12
2.3 OXIDAÇÃO POR PLASMA ELETROLÍTICO.....	13
3. OBJETIVO.....	14
3.1 OBJETIVO GERAL.....	14
3.2 OBJETIVO ESPECÍFICO.....	14
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	15
4.1 MATERIAIS.....	15
4.1.1 Tântalo (Ta).....	15
4.1.2 Tratamento Superficial.....	17
4.1.2.1 Processo de anodização.....	17
5. RESULTADOS.....	21
5.1 TRATAMENTO SUPERFICIAL.....	21
5.2 ANÁLISE DA DEPOSIÇÃO DE SAIS.....	25
6. DISCUSSÃO.....	37
7. CONCLUSÃO.....	39
REFERÊNCIAS.....	40

1. INTRODUÇÃO

1.1 BIOCMPATIBILIDADE ÓSSEA

A biocompatibilidade de novos materiais com o tecido humano vem sendo amplamente estudada nos últimos anos. Ela consiste na habilidade do material não produzir reação de corpo estranho no organismo humano. Pesquisas vêm, ao longo do tempo, apresentando novos materiais e disponibilizando-os para o uso nas áreas biomédicas.¹ A biocompatibilidade óssea com as ligas constituídas de Platina, Titânio, Zircônia, Tântalo, Poliéter-éter-cetona (PEEK), entre outros, sempre foi muito pesquisada devido à necessidade de reestabelecer a função das estruturas esqueléticas e, até mesmo em muitos casos, a substituição de partes do esqueleto no organismo. Neste aspecto, a segurança biológica, que implica a não toxicidade ou a não existência de algum efeito danoso ao sistema biológico, é extremamente exigida dos materiais que ficarão em contato com o tecido ósseo por longos períodos de tempo, ou mesmo indefinidamente em alguns pacientes.

1.2 TÂNTALO (Ta)

Com seu nome originário da mitologia Grega (filho de Zeus), o Tântalo foi descoberto em 1802 em minerais proveniente da Suécia e da Finlândia por Anders Gustav Ekeberg e isolado em 1820 por Jons Berzelius. O Tântalo é bastante estável quimicamente, sendo oxidado por volta dos 300°C. Possui excelente resistência à corrosão, sendo atacado somente por ácidos e bases fortes (ex: ácido fluorídrico).² Black² afirma em seu artigo de 1994 que devido à combinação da excelente propriedade mecânica e da resistência ao ataque químico, poderíamos considerar o Tântalo como um bom biomaterial. Antes mesmo em 1979, ao avaliar as reações teciduais de implantes de Tântalo em macacos, Meenaghan e colaboradores³ afirmavam que, devido às propriedades físicas do Tântalo, esse metal seria uma excelente escolha como um material de implante. Embora as técnicas cirúrgicas daquela época fossem muito diferentes das atuais, a biocompatibilidade desse material já era conhecida entre os pesquisadores.

1.3 TRATAMENTO SUPERFICIAL POR ANODIZAÇÃO

A Oxidação por Plasma Eletrolítico (Plasma Electrolytic Oxidation - PEO), também conhecida por Oxidação por Micro-Arco (Micro-Arc Oxidation – MAO), é um processo de anodização que teve seu estudo aprofundado e descrito na década de 30 por Günterschultze e Betz.⁴ E é hoje estudada e utilizada no processo de tratamento de superfície de implantes dentários e ortopédicos por algumas empresas. Este é um processo de oxidação da superfície do metal que produz um aumento no revestimento de óxido na amostra e modificações na sua estrutura, composição química e morfologia.^{5,6} Os revestimentos depositados por PEO conferem à amostra maior resistência ao desgaste e à corrosão, promove proteção térmica e proporciona uma boa adesão interfacial⁴, além de aumentar, e de forma cada vez mais ordenada, a camada de óxido sobre um metal. Uma camada de óxido ordenada pode ser arranjada quando controlado o tipo de eletrólito, a intensidade da corrente elétrica, a concentração do eletrólito, a temperatura do eletrólito, a velocidade de agitação e as quantidades de área de superfície do cátodo e do ânodo.^{7,8} Atualmente, a formação de uma camada de óxido com nanoporos ou nanotubos com um diâmetro controlado e uniformizado é possível de ser obtido por oxidação anodizada. Uma camada de óxido com formato de nanotubos apresenta um papel importante no incremento da osseointegração através do aumento da adesão do depósito de hidróxiapatita sobre a superfície oxidada do metal.⁹

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1 TÂNTALO

O Tântalo começa a ser utilizado na década de 30 em experimentos com animais e em cirurgias ortopédicas com o Dr. Gerald Burk.¹⁰ Nesses estudos, além de se detalhar os problemas causados pela oxidação de um metal aos tecidos vivos, descobriu-se que o Tântalo é um metal inerte aos fluídos corpóreos.¹⁰ Comprovou-se também a resistência dele à maioria dos ácidos, bases e sais conhecidos, tendo sido alterado somente quando exposto aos ácidos hidro fluorídrico e ao sulfúrico. Observou-se também a sua estabilidade estrutural em temperaturas menores que 150°C. O estudo apresentou a excelência do Tântalo em importantes aspectos biomecânicos como dureza, resistência e maleabilidade.¹⁰ Após essas primeiras pesquisas, uma série de outros estudos de aplicabilidades e acompanhamentos clínicos se desenvolveram na área médica.¹¹⁻²² Em 1962, o Tântalo começou a ser utilizado para confeccionar implantes dentários. No entanto, devido ao seu rudimentar design, estes implantes “agulhados”, não obtiveram a sobrevivência e tão pouco o sucesso esperados nas aplicações clínicas em que foram submetidos. Além disso, o alto custo e o difícil método de metalurgia, fizeram com que se abandonasse o Tântalo como material para o uso em implantes dentários . Anos mais tarde, em 1979, Meenaghan e colaboradores³ apresentam seus primeiros estudos do Tântalo com algumas formas de tratamento de superfícies em macacos. Embora já se conhecessem as propriedades biocompatíveis e as qualidades biomecânicas desse metal na medicina,²³ o Tântalo ainda deixava a desejar na odontologia . Hoje, o Tântalo volta a ser usado na área odontológica como implantes dentários.²⁴ Os designs desenvolvidos nas últimas década com os implantes de Titânio, novos processos de produção, novas fontes de obtenção do metal e o aumento na utilização de próteses na área ortopédica, como próteses de cabeça de fêmur, por exemplo, fizeram com que o Tântalo tivesse o seu ressurgimento como um metal alternativo na Implantodontia Dentária.

2.2 TRATAMENTO DE SUPERFÍCIE

Com o advento dos implantes intraósseos, a busca de uma melhor biocompatibilidade celular sobre a superfície metálica se fez crucial. Pesquisas nessa área têm dado ênfase ao desenvolvimento de métodos de tratamento superficial, com a finalidade de criar uma topografia ideal para a proliferação celular, adesão de proteínas e melhor deposição de sais minerais, em conformidade com alguns tecidos.^{25,26}

Segundo Ito et al.²⁶ em 1991, há basicamente duas diferentes abordagens para alterar a superfície de um implante. As superfícies poderiam ser modificadas por processos físico-químicos e por processos bioquímico (ou morfológico).

Os processos físico-químicos consistem em modificar algumas de suas características na região da superfície do metal utilizado, como por exemplo, a energia de superfície, composição e carga superficial. Isso tem como objetivo aumentar a interação tecido-implante com o aumento das propriedades de adesão celular ao metal.²⁷ No entanto, não se tem uma eficaz seleção na aderência de células/tecidos e isso não tem contribuído para o aumento da força de união na interface entre osso e implante.²⁸

Os processos bioquímicos ou morfológicos consistem, com efeito, em alterar a morfologia e a rugosidade da superfície com o intuito de influenciar na adesão celular/tecidual sobre a superfície de um implante.^{29,30} Muitos estudos afirmam que o crescimento ósseo, ao ser induzido para o sentido interno das macro-rugosidades da superfície, aumenta as forças interfaciais e de cisalhamento na união osso-implante.³¹ Mais ainda, superfícies com especial contorno, como sulcos, por exemplo, podem induzir uma orientação de contato ósseo, onde a direção do movimento celular é afetado pela morfologia do substrato.³²

Os tipos mais comumente utilizados no tratamento de superfície de implantes dentários são:

Spray Plasma de Titânio (SPT);

Spray Plasma de Hidroxiapatita (SPH);

Modificada por Feixe de Laser;

Ataque Ácido;

Jateamento com Ataque Ácido;

Jateamento com Óxido de Alumínio (Al₂O₃);

Processo de Anodização.

2.3 OXIDAÇÃO POR PLASMA ELETROLÍTICO (PEO)

O processo de anodização pela Oxidação por Plasma Eletrolítico (Plasma Electrolytic Oxidation - PEO), também conhecido como por Oxidação por Micro-Arco (Micro-Arc Oxidation - MAO) ou (Anodic Spark Deposition – ASD),³³ foi primeiramente utilizada comercialmente na implantodontia, embora com algumas modificações, no ano de 2000, quando a empresa Nobel Biocare® lançou no mercado implantes com tratamento superficial chamado TiUnite.^{34,35} Esse tratamento consiste do processo de anodização PEO, com eletrólitos não divulgados, cuja parte da solução eletrolítica é composta de ácido fosfórico, com o objetivo de melhorar a micro estrutura superficial dos implantes de Titânio.³⁶ Resultados bastante satisfatórios foram obtidos desse processo,^{35,37} sendo hoje a superfície TiUnite o principal tratamento dado ao seguimento de alto padrão dos implantes da empresa. Hoje, existem outras empresas conhecidas no mercado que também usam o processo de anodização PEO, em implantes de Titânio. No entanto, algumas delas citam que há modificações específicas peculiares de seus produtos, sob a tutela de patentes, como é o caso da superfície Ospol® da empresa P-I Developed By P.I. Brånemark / Zimmer-Dental.^{8,38}

3. OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

Desenvolver uma estrutura físico-química de superfície (camada superficial oxidada) do Tântalo compatível com os parâmetros conhecidos para um desenvolvimento celular.

3.2 OBJETIVO ESPECÍFICO

Avaliar a topografia das amostras de Tântalo em microscópio eletrônico com magnitudes pré-definidas;

Analisar a deposição de sais minerais sobre amostras de Tântalo.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 MATERIAIS

4.1.1 Tântalo (Ta)

Foram utilizados amostras de Tântalo em formato de lâminas com dimensões de 7mm de largura, 11mm de comprimento e 0,01mm de espessura (Kurt J. Lesker Company - EUA, 99,95% de pureza). Lavadas em água destilada e colocadas com acetona em uma cuba ultrassônica (Ultra Sonic-1440 Plus – Odontobrás, Ribeirão Preto/SP, Brasil) para remoção de resíduos. No grupo 1 (controle), foi utilizado o Tântalo sem tratamento. No grupo 2, foram utilizadas lâminas de Tântalo expostas a Oxidação por Plasma Eletrolítico (PEO) com tempo de 1 minuto. No grupo 3, foram utilizadas lâminas de Tântalo expostas a Oxidação por Plasma Eletrolítico (PEO) com tempo de 3 minutos. No grupo 4, foram utilizadas lâminas de Tântalo expostas a Oxidação por Plasma Eletrolítico (PEO) com tempo de 5 minutos. Conforme o quadro abaixo:

Quadro1: Distribuição dos grupos

Grupos	Oxidação por Plasma Eletrolítico Tempo (min)	Voltagem (V)	Corrente (A)
1	-	-	
2	1	$\Delta U = 160$ a $200V$	$\cong 0,18$ A
3	3	$\Delta U = 160$ a $280V$	$\cong 0,19$ A
4	5	$\Delta U = 160$ a $300V$	$\cong 0,18$ A

Logo após, as amostras foram lavadas com álcool etílico anidro (99,3° INPM, BM Ciclo Álcool Anidro, Serrana/SP).

4.1.2 Tratamento Superficial

4.1.2.1 Processo de anodização

Uma superfície porosa auto-organizada de Ta foi obtida através da formação de óxido de Ta pelo processo de Oxidação por Plasma Eletrolítico (PEO). O processo de anodização foi realizado pela solução eletrolítica de 0,2 mol de acetato de cálcio $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$ H_2O e 0,02 mol de glicerofosfato de sódio (sal hidratado) $\text{C}_3\text{H}_7\text{Na}_2\text{O}_6\text{P}$ diluídos em 1L de água deionizada.^{33,39-41}

O processo de anodização, segundo Yerokhin (1999),³ consiste na utilização de uma amostra de Ta, cuja superfície foi limpa em etanol, água destilada e seca com jatos de ar. Então, as amostras foram imersas na solução eletrolítica e ligadas a um circuito elétrico aberto, onde o Ta foi o ânodo (ligado ao pólo positivo), e a uma placa de platina que era o cátodo (ligado ao pólo negativo). As amostras foram tratadas em um reator (ilustrado pela figura 1), o qual é acionado por um sistema elétrico composto pelos seguintes componentes: fonte de alimentação alternada com tensão de saída variável (I); um transformador (II); um circuito de retificação (III); um disjuntor (IV); um amperímetro (V) e um voltímetro (VI). Um osciloscópio (VII) foi utilizado para verificar a forma de onda após a retificação.⁴⁰ O sistema de processamento é composto pelo suporte dos eletrodos (VIII) e a cuba eletrolítica (IX).⁴⁰

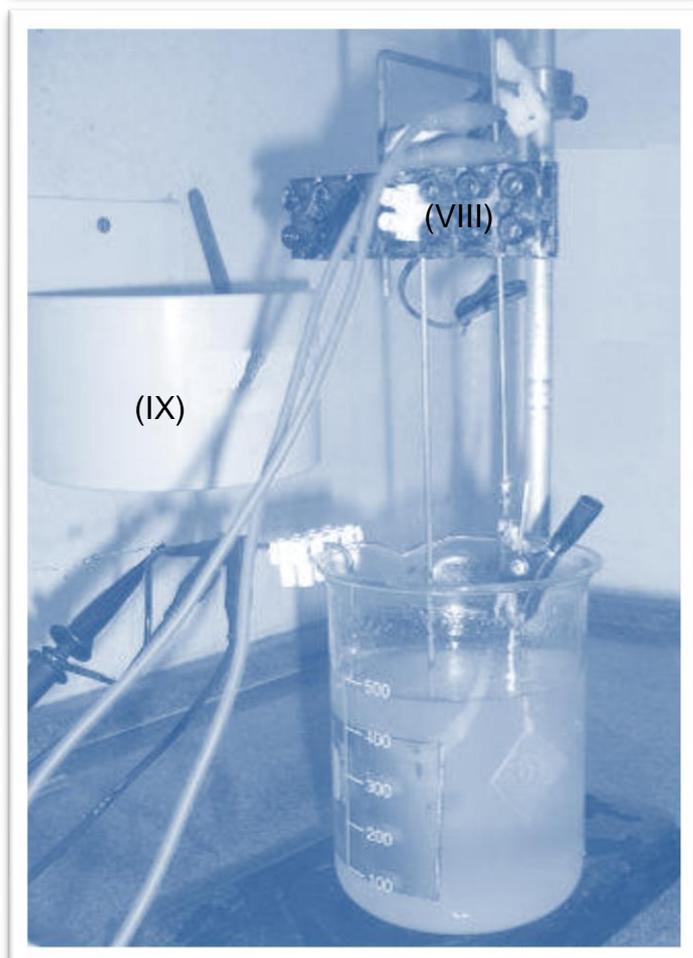
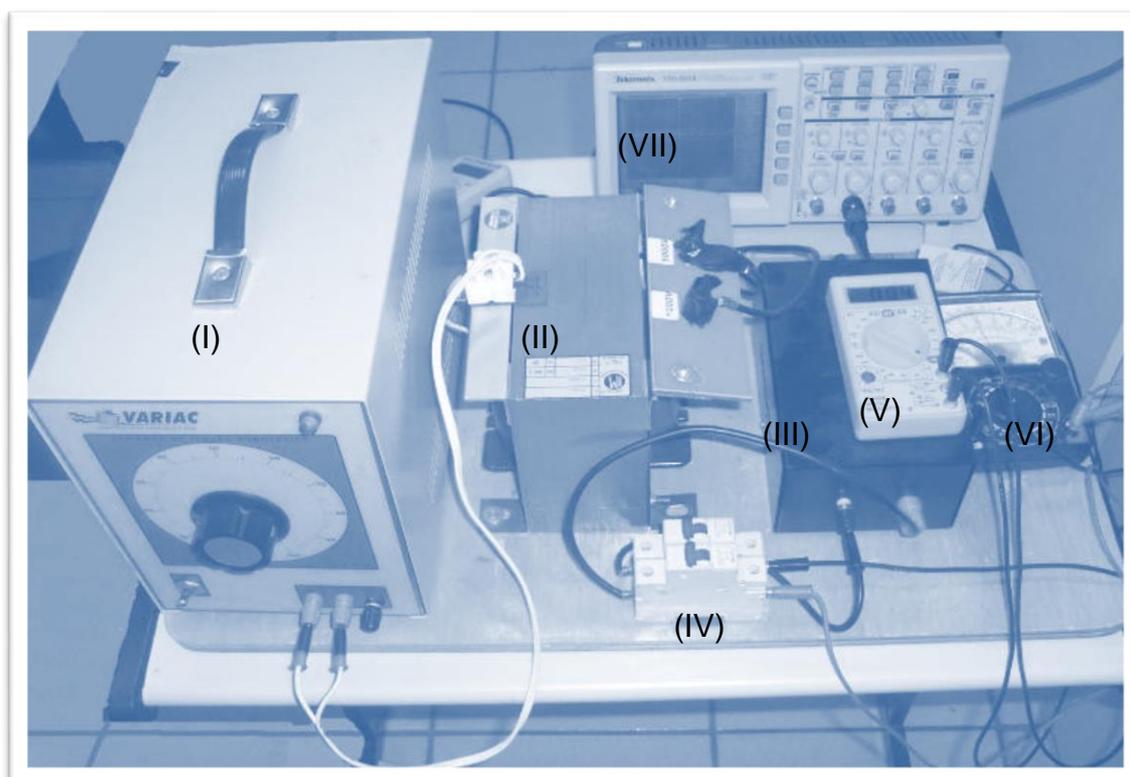


Figura 1: Fotos do equipamento experimental para o processamento PEO, (I) fonte de alimentação alternada com tensão de saída variável, (II) transformador, (III) ponte retificadora, (IV) disjuntor, (V) amperímetro, (VI) voltímetro, (VII) osciloscópio, (VIII) suporte de eletrodos e (IX) célula de processamento (40).

Através do sistema elétrico os eletrodos foram alimentados com tensão DC até 1000 V e corrente máxima de 1,5 A. Um variador de tensão AC, acoplado na fonte permite o ajuste no valor desejado de tensão.

No decorrer do tratamento, a temperatura da solução eletrolítica foi medida com um termômetro portátil.

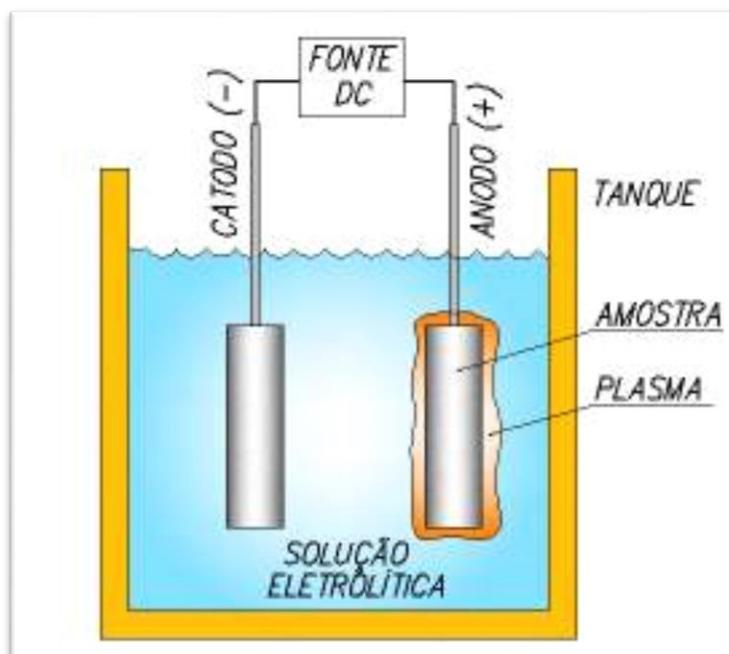


Figura 2 - Representação esquemática de uma célula para o processamento PEO(40).

A solução eletrolítica, conforme descrita acima, dentro de uma cuba de 50 mL recebeu uma variação de voltagem com tensão inicial de 160V no tempo zero e uma tensão final no tempo final pré-estabelecido para cada grupo de amostras. Houve um aumento gradativo da voltagem em decorrência de se manter a corrente constante em torno de 0,15A a 0,25A. A solução eletrolítica foi trocada para não haver saturação da solução. No grupo 2, a solução foi trocada a cada 4 processos de anodização, ou seja, a cada 4 amostras tratadas. No grupo 3, a solução foi trocada a cada 2 processos de anodização, ou seja, a cada 2 amostras tratadas. No

grupo 4, a solução foi trocada a cada processo de anodização, ou seja, a cada 1 amostra tratada. O experimento foi conduzido à temperatura ambiente.

Finalizado o processo de anodização, a amostra foi retirada da solução rapidamente lavada em água destilada e seca ao ar livre. Para uma completa eliminação de resíduos do tratamento anódico, as amostras, então juntas, foram imersas em acetona (P.A-Lote 55.317-Fornecedor Delaware, Porto Alegre/RS, Brasil) e levadas a cuba ultrassônica (Ultra Sonic-1440 Plus – Odontobrás, Ribeirão Preto/SP, Brasil) por 10 min e lavadas novamente em água destilada e secas ao ar livre.

5. RESULTADOS

5.1 TRATAMENTO SUPERFICIAL

A análise das imagens obtidas através da microscopia eletrônica de varredura confirmaram as alterações na superfície das laminas de Tântalo conforme os tempos de exposição.

Na figura 3, pode observar-se a superfície do Ta com rugosidades decorrentes da usinagem do metal, sem o tratamento da superfície. Conforme vai aumentando a magnitude, a imagem mostra o padrão das linhas com suas características peculiares da confecção da lâmina de Tântalo.

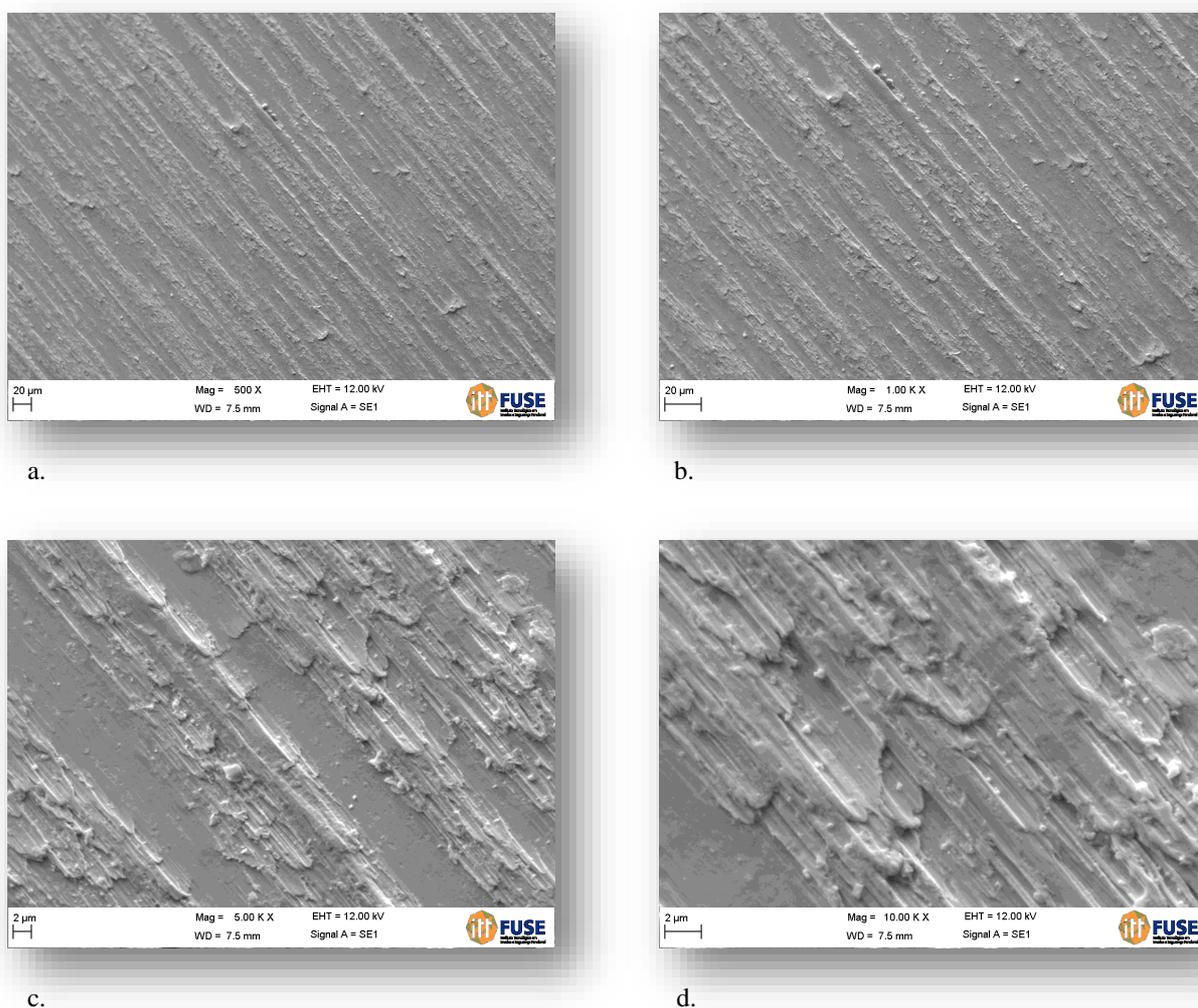
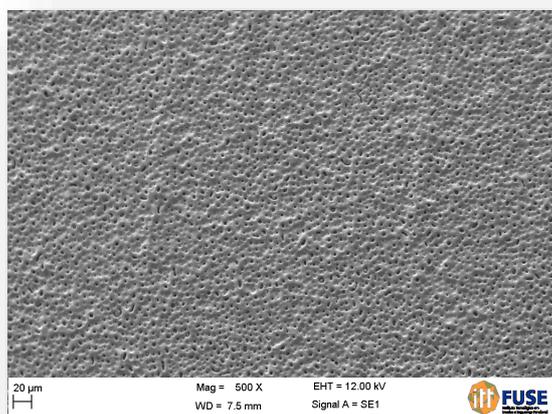
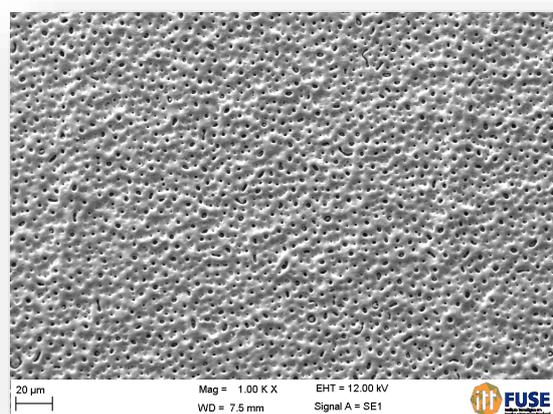


Figura 3 – a. Magnitude de 500x; b. Magnitude de 1000x; c. Magnitude de 5000x e d. Magnitude de 10000x da lâmina de Tântalo.

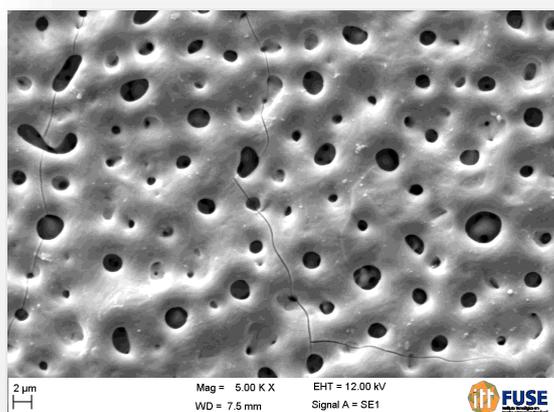
Na figura 4, podem ser observados poros regulares em toda a superfície do Ta após a anodização por 1 min (grupo 2). Além disso, é possível notar a formação de picos e vales de pequena amplitude, criando uma imagem de uma superfície um pouco rugosa no menor aumento (fig. 4 a. e b.). À medida que aumentamos a magnitude das imagens, percebemos a presença de pontos esbranquiçados que são depósitos de sais como produto da oxidação (fig. 4 c. e d.)



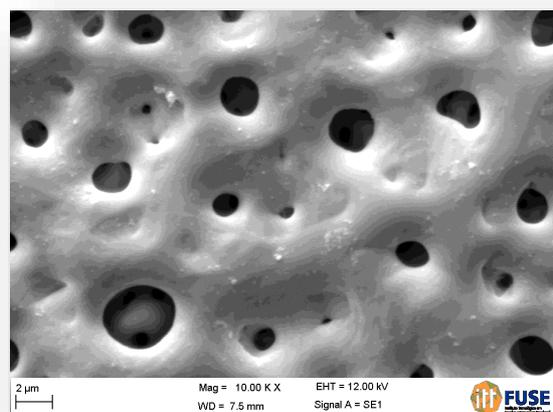
a.



b.



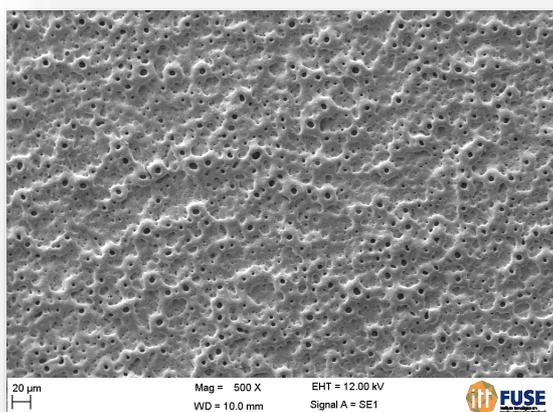
c.



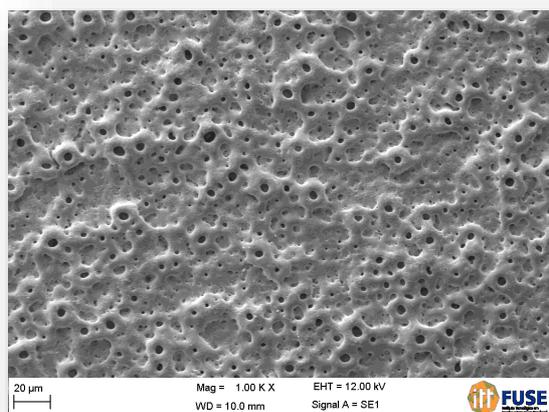
d.

Figura 4 - a. Magnitude de 500x; b. Magnitude de 1000x; c. Magnitude de 5000x e d. Magnitude de 10000x da lâmina de Tântalo.

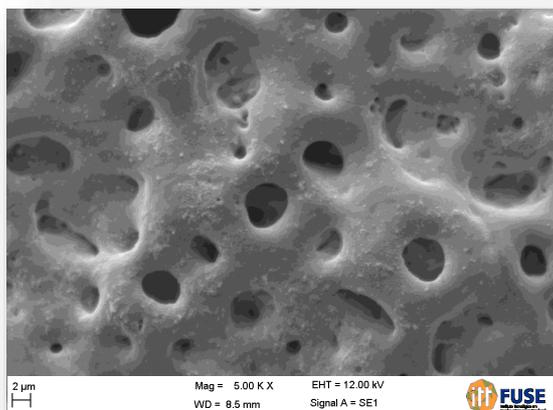
Na figura 5, com amostra de 3 minutos de exposição, percebemos que a topografia já começa a ser alterada. Além dos orifícios, há áreas mais profundas e outras mais altas. A deposição de sal ampliou-se com o aumento da exposição.



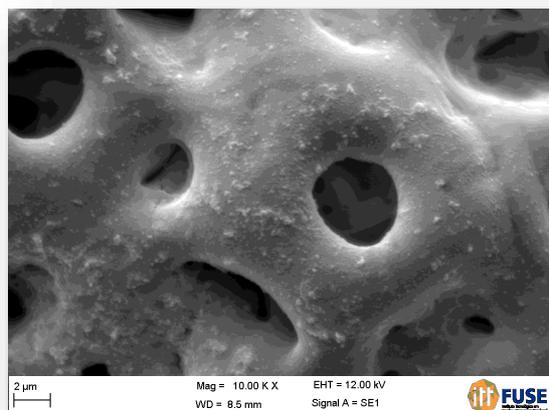
a.



b.



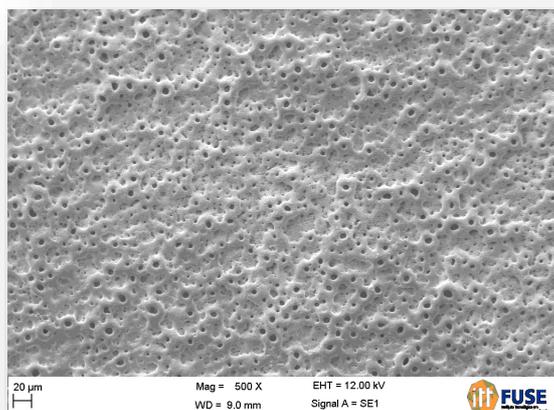
c.



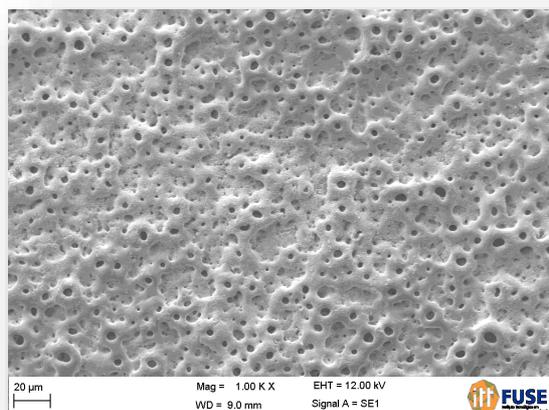
d.

Figura 5 - a. Magnitude de 500x; b. Magnitude de 1000x; c. Magnitude de 5000x e d. Magnitude de 10000x da lâmina de Tântalo.

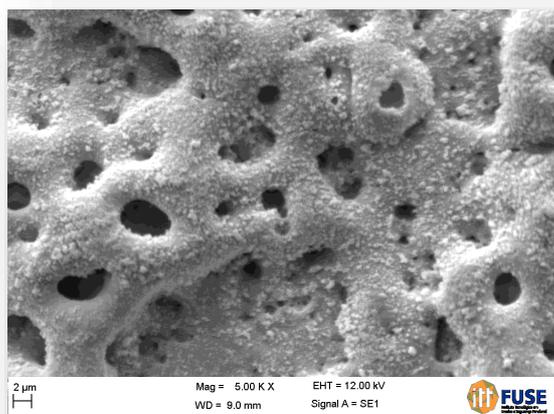
Na figura 6, a superfície fica bastante alterada (5 minutos de exposição). Embora vales e picos estejam bastante evidentes, a topografia parece permanecer a mesma do padrão anterior, com 3 minutos de exposição. No entanto, a deposição de sais se espalham por toda a superfície.



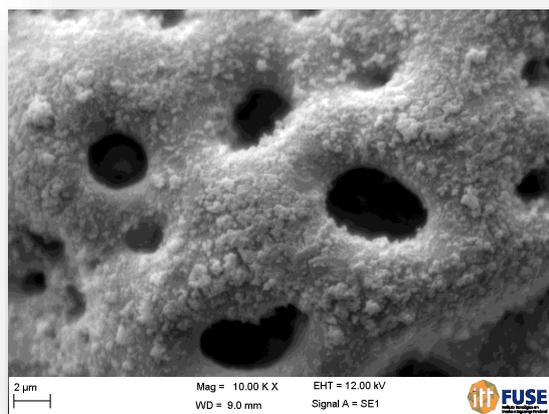
a.



b.



c.



d.

Figura 6 - a. Magnitude de 500x; b. Magnitude de 1000x; c. Magnitude de 5000x e d. Magnitude de 10000x, da lâmina de Tântalo.

5.2 ANÁLISE DA DEPOSIÇÃO DE SAIS

A análise da deposição de sais sobre a amostra na anodização foi feita através do sistema de espectroscopia por dispersão de energia de raios X - EDS (Energy Dispersive X-Ray Detector – EDS or EDX) que é integrado ao aparelho de Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV.

A análise do EDS das amostras confirmaram o aumento da deposição de sais a medida em que o tempo de exposição ao processo de anodização foi aumentando.

Os principais elementos químicos encontrados depositados sobre a superfície oxidada do Tântalo foram aqueles que compunham a solução do PEO (0,2 mol de Acetato de Cálcio – $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e 0,02 mol de Glicerofosfato de Sódio – $\text{C}_3\text{H}_7\text{Na}_2\text{O}_6\text{P}$).

Conforme os quadros abaixo, podemos verificar as proporções quanto ao peso e aos átomos dos elementos que compõe dois determinados pontos (Espectro) do campo. Esses pontos foram escolhidos aleatoriamente na amostra.

Grupo 1

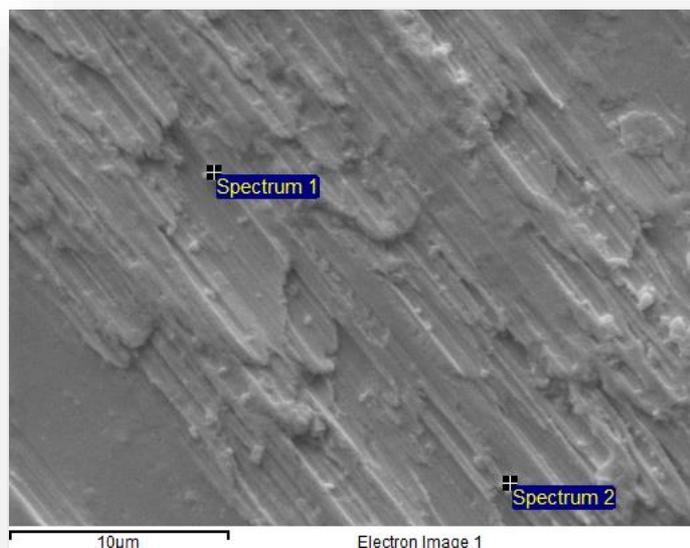


Figura 7: Imagem da amostra de Tântalo do grupo1 (Padrão)(10.000x) com dois pontos (espectros) escolhidos aleatoriamente;

Espectro 1:

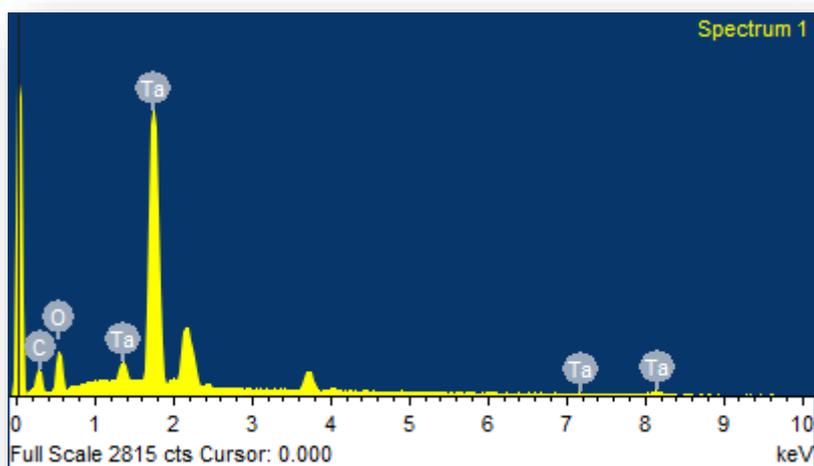


Figura 8: Imagem do EDS com os resultados do Espectro 1 da amostra de Tântalo do grupo 1;

Tabela 1: Análise química de superfície (Espectro 1/Grupo 1)

Elemento	Peso %	Átomos %
Carbono	8,22	37,21
Oxigênio	11,37	38,63
Tântalo	80,41	24,16
Total	100	100

Espectro 2:

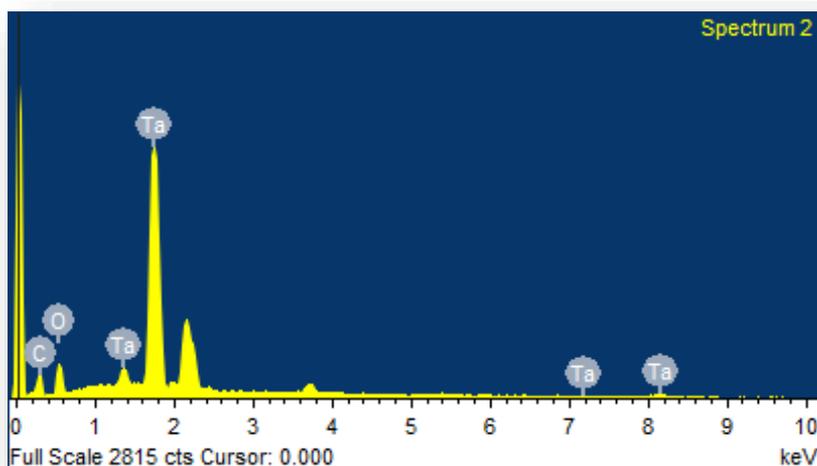


Figura 9: Imagem do EDS com os resultados do Espectro 2 da amostra de Tântalo do grupo 1;

Tabela 2: Análise química de superfície (Espectro 2/Grupo 1)

Elemento	Peso %	Átomos %
Carbono	8,02	38,2
Oxigênio	10,19	36,25
Tântalo	81,79	25,55
Total	100	100

Percebe-se, tanto na tabela 1 quanto na tabela 2, as proporções semelhantes entre os elementos químicos componentes da superfície do Tântalo não tratado.

Grupo 2

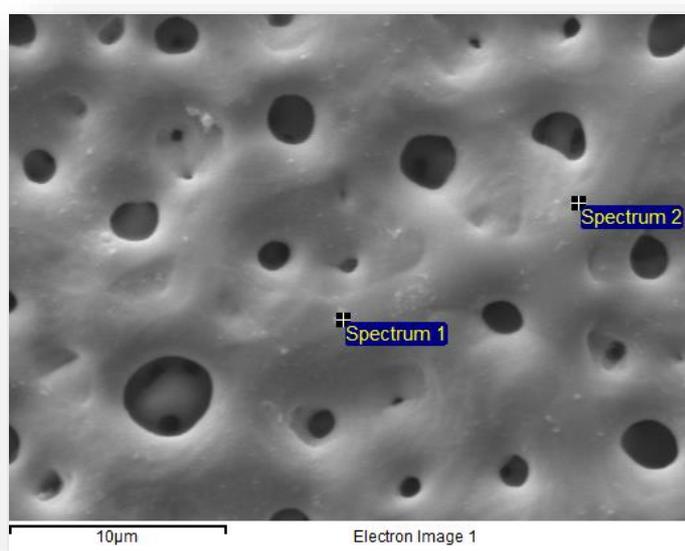


Figura 10: Imagem da amostra de Tântalo do grupo 2 (10.000x) com dois pontos (espectros) escolhidos aleatoriamente;

Espectro 1:

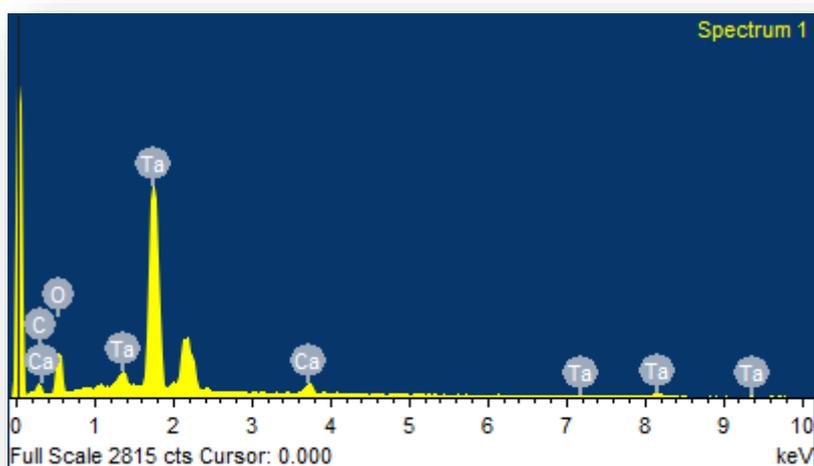


Figura 11: Imagem do EDS com os resultados do Espectro 1 da amostra de Tântalo do grupo 2 (tratamento com anodização com tempo de 1mim);

Tabela 3: Análise química de superfície (Espectro 1/Grupo 2)

Elemento	Peso %	Átomos %
Carbono	4,47	19,93
Oxigênio	15,79	52,89
Cálcio	3,41	4,56
Tântalo	76,33	22,62
Total	100	100

Espectro 2:

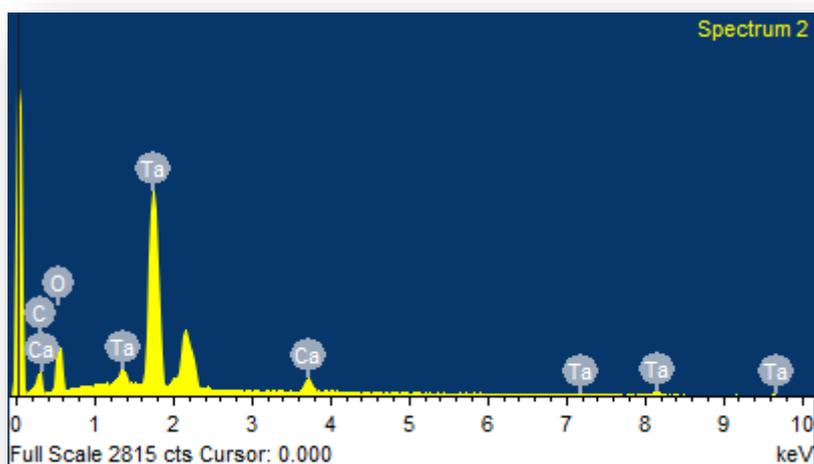


Figura 12: Imagem do EDS com os resultados do Espectro 2 da amostra de Tântalo do grupo 2 (tratamento com anodização com tempo de 1mm);

Tabela 4: Análise química de superfície (Espectro 2/Grupo 2)

Elemento	Peso %	Átomos %
Carbono	8,54	31,34
Oxigênio	16,96	46,73
Cálcio	4,43	4,87
Tântalo	70,07	17,06
Total	100	100

Nas configurações das tabelas 3 e 4, visualiza-se, além da manutenção dos elementos químicos e suas proporções semelhantes ao grupo 1, a presença do elemento químico Cálcio (Ca).

Grupo 3

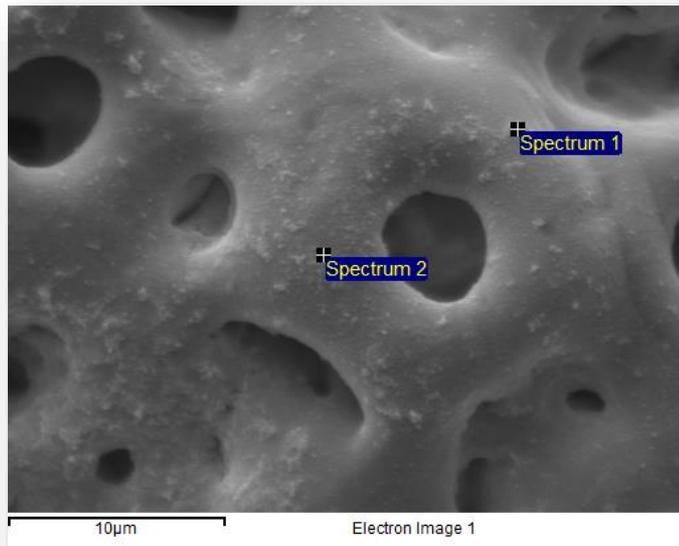


Figura 13: Imagem da amostra de Tântalo do grupo 3 (10.000x) com dois pontos (espectros) escolhidos aleatoriamente;

Espectro 1:

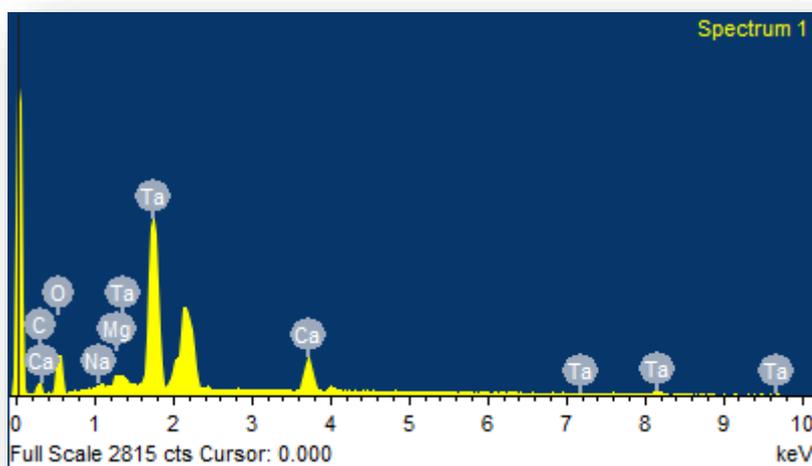


Figura 14: Imagem do EDS com os resultados do Espectro 1 da amostra de Tântalo do grupo 3 (tratamento com anodização com tempo de 3mim);

Tabela 5: Análise química de superfície (Espectro 1/Grupo 3)

Elemento	Peso %	Átomos %
Carbono	4,79	18,86
Oxigênio	16,05	47,44
Sódio	0,53	1,10
Magnésio	1,36	2,63
Cálcio	10,64	12,56
Tântalo	66,63	17,41
Total	100	100

Espectro 2:

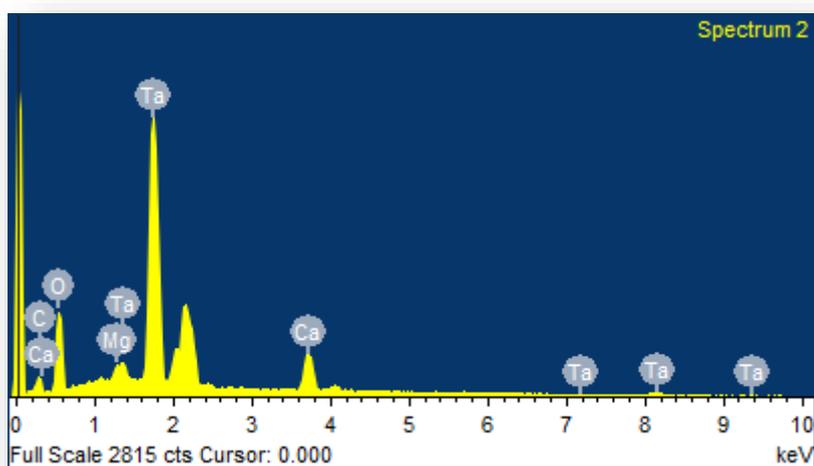


Figura 15: Imagem do EDS com os resultados do Espectro 2 da amostra de Tântalo do grupo 3 (tratamento com anodização com tempo de 3min);

Tabela 6: Análise química de superfície (Espectro 2/Grupo 3)

Elemento	Peso %	Átomos %
Carbono	4,12	15,29
Oxigênio	20,34	56,78
Sódio	-	-
Magnésio	1,06	1,94
Cálcio	8,78	9,78
Tântalo	65,70	16,21
Total	100	100

Podemos perceber que a amostra do grupo 3, nas tabelas 5 e 6, além de apresentar os elementos químicos básico dos grupos anteriores com suas proporções assemelhadas, há um acréscimo de elementos químicos como o Magnésio (Mg) e o Sódio (Na), embora este último em pequena quantidade. Nota-se também a diminuição da proporção do Tântalo (Ta) na amostra.

Grupo 4

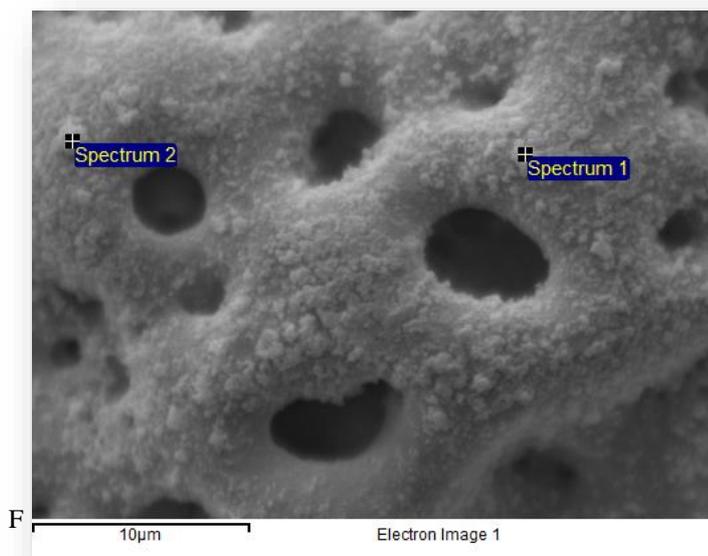


Figura 16: Imagem da amostra de Tântalo do grupo 4 (10.000x) com dois pontos (espectros) escolhidos aleatoriamente;

Espectro 1:

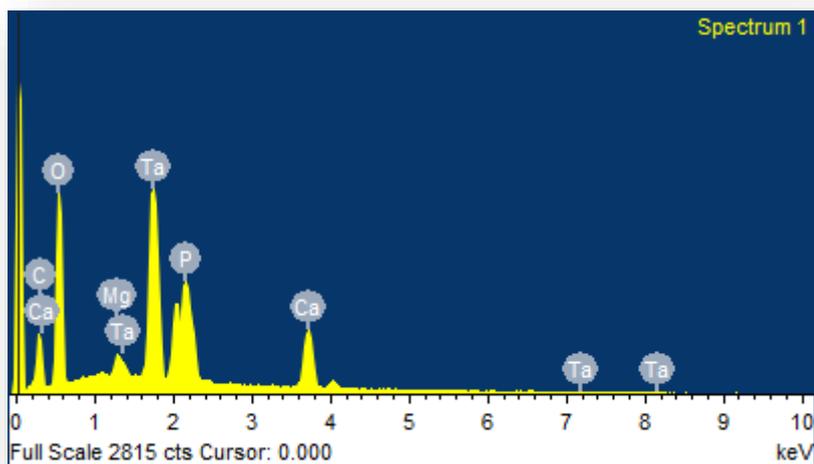


Figura 17: Imagem do EDS com os resultados do Espectro 1 da amostra de Tântalo do grupo 4 (tratamento com anodização com tempo de 5min);

Tabela 7: Análise química de superfície (Espectro 1/Grupo 4)

Elemento	Peso %	Átomos %
Carbono	10,43	23,42
Oxigênio	35,02	59,04
Sódio	-	-
Magnésio	1,12	1,24
Fósforo	3,68	3,20
Cálcio	10,82	7,29
Tântalo	38,93	5,81
Total	100	100

Espectro 2:

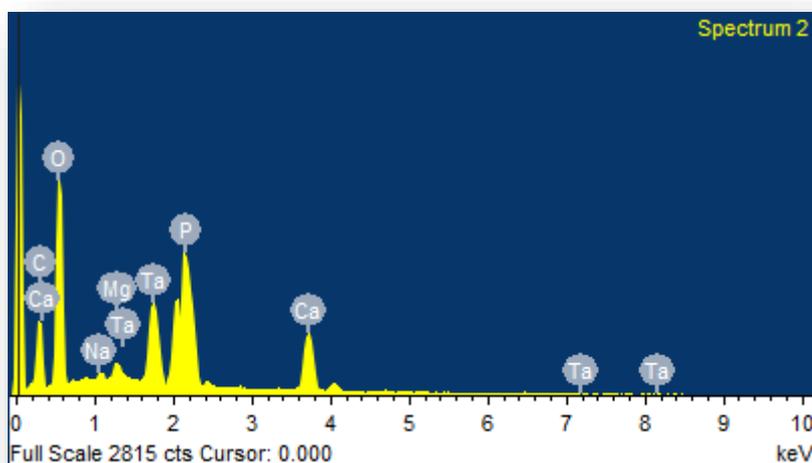


Figura 18: Imagem do EDS com os resultados do Espectro 2 da amostra de Tântalo do grupo 4 (tratamento com anodização com tempo de 5min);

Tabela 8: Análise química de superfície (Espectro 2/Grupo 4)

Elemento	Peso %	Átomos %
Carbono	15,07	26,19
Oxigênio	45,97	59,99
Sódio	0,58	0,52
Magnésio	1,38	1,18
Fósforo	4,51	3,04
Cálcio	13,12	6,84
Tântalo	19,37	2,24
Total	100	100

Visualizamos nas tabelas 7 e 8 que as proporções dos elementos químicos se mantem entre os dois espectros da amostra do grupo 4. Há o acréscimo de mais um elemento químico: o Fósforo (P). Ocorre a diminuição do Tântalo na superfície em função do aumento da camada de oxidação.

6. DISCUSSÃO

O propósito do presente estudo foi resgatar a utilização do Tântalo, um metal amplamente conhecido na Ortopedia Médica, e aplicar a ele uma técnica de preparação superficial (PEO), comumente utilizada no Titânio de uso na Implantodontia Odontológica.

Nesse trabalho, verificou-se a mesma eficiência do processo de anodização por PEO de outros metais (ex.: Titânio, Alumínio, etc.) no Tântalo. Desse resultado, foi possível criar um protocolo baseado em tempos de exposição onde o objetivo era alcançar as mesmas alterações superficiais capazes de propiciar crescimento celular ósseo satisfatório, comumente conhecido no Titânio. Então, diante da eficiência do processo no Tântalo e dos ajustes adequados dos tempos, foram obtidas superfícies com uma micro topografia bastante satisfatória que, quando observadas ao Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), visualizaram-se imagens semelhantes aos padrões já conhecidos e consagrados no Titânio. Na análise do depósito de sais através do EDS, verificou-se um aumento da camada de oxidação a medida que o tempo de exposição da amostra era elevado. Outros elementos químicos constituintes da solução eletrolítica foram se agregando na camada de oxidação das amostras, ao decorrer do tempo de exposição e do aumento do potencial elétrico. A presença do Tântalo na superfície foi diminuindo em quanto a camada de óxido ia aumentando a cada grupo.

No entanto, não existe unanimidade em relação ao conhecimento da exata composição química do óxido da superfície (com suas proporções entre seus elementos químicos) e dos elementos químicos que são realmente importantes para uma boa formação e aderência ósseas. Portanto, conhecendo-se as limitações do estudo *in vitro*, mais estudos são necessários. Há a necessidade de se confirmar o protocolo estabelecido e definir, juntamente, a composição ideal da superfície em um futuro estudo de tratamento superficial do Tântalo. Posteriormente, serão importantes outros estudos como o de citotoxicidade e bioatividade óssea do Tântalo com essa alteração da superfície.

A busca de novos biomateriais, bem como metais biocompatíveis, sempre foi objetivo comum de centros de pesquisa relacionados a estudos de reabilitação humana em diversas áreas do corpo humano. O Tântalo teve seu início nesses estudos meados dos anos 40, mas na implantodontia, esse metal começou a ser pesquisado por volta dos anos 60. O início do Tântalo na Odontologia, de certa forma, não teve uma resposta tão positiva como o Titânio

tem hoje. Alguns fatores, como por exemplo o custo do metal Tântalo e o próprio desenho do implante, não foram favoráveis para uma implantodontia de altos índices de sucesso como é na geração de implantes usinados de Titânio. No entanto, a Ortopedia Médica se utiliza do Tântalo até hoje em algumas de suas próteses.

Muito embora o alto custo do Tântalo, o futuro desse metal, mesmo assim, é promissor em âmbito mundial. Com o crescente uso do Tântalo em outras tecnologias, aumento esse em torno de 10% do consumo ao ano no mundo, novas jazidas foram descobertas e a extração do Tântalo tem diminuído seu custo ao passar do tempo.⁴² No Brasil em 2008, foi declarada a descoberta da maior mina de Tântalo do mundo, situada no estado do Amazonas. Com isso, o Brasil, a contar somente com as jazidas encontradas na Amazônia, já detém a liderança com 47,4% das reservas mundiais, seguido da Austrália com 41,5%.⁴²

Em relação as baixas taxas de sucesso nos primeiros desenhos dos implantes empregado na implantodontia, o Tântalo, como foi o metal pioneiro, acabou sofrendo com o descredito desse tipo de tratamento nos seus primórdios. Os implantes da época não tinham uma estabilidade apropriada. Não se tinha um conhecimento mais aprofundado dos fatores necessários para uma boa instalação, da biomecânica aplicada, e tão pouco da peculiar cicatrização óssea ao redor dos implantes, descrita como osseointegração pelo Professor Brånemark, em 1977.⁴³

Atualmente, há uma empresa no mercado, líder em biomateriais ortopédicos, que lançou em 2010 um implante dentário com uma estrutura mista de Titânio e Tântalo.⁴⁴ Estudos apresentados por essa empresa mostram as excelentes propriedades do Tântalo e sua vasta experiência com esse metal. No entanto, o desenho utilizado no implante dentário dessa empresa difere completamente daquele utilizado e proposto neste estudo. Vale lembrar que, embora nessa dissertação foram utilizados tiras de Tântalo com superfície tratada com o processo PEO, a ideia futura é de se utilizar em novos testes um implante dentário de Tântalo com o desenho comumente utilizado na implantodontia, tratado com PEO, conforme descrito nesse trabalho.

7. CONCLUSÃO

Dentro das limitações deste trabalho in Vitro, sem referências previas, é possível concluir que o processo de anodização por Plasma Eletrolítico (Plasma Electrolytic Oxidation - PEO) foi capaz de produzir tanto uma alteração superficial, como a deposição de sais no Tântalo e que, através da utilização de um protocolo desenvolvido para tal, foi possível obter imagens no Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) compatíveis com os resultados já conhecidos em outros metais.

REFERÊNCIAS

1. Williams D. **Revisiting the definition of biocompatibility**.pdf. Med Device Technol. 2003;
2. Black J. **Biological Performance of Tantalum**. Clin Mater. 1994;16:167–73.
3. Meenaghan M, Natiella J, Baier R. **Tissue response to surface-treated tantalum implants: Preliminary observations in primates**. J Biomed Mater Res [Internet]. 1979 [cited 2012 Sep 22];13(4):631–43. Available from: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/jbm.820130409/abstract>
4. Yerokhin a. L, Nie X, Leyland a., Matthews a., Dowey SJ. **Plasma electrolysis for surface engineering**. Surf Coatings Technol [Internet]. 1999 Dec;122(2-3):73–93. Available from: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0257897299004417>
5. Curran J a., Clyne TW. **Porosity in plasma electrolytic oxide coatings**. Acta Mater [Internet]. 2006 Apr [cited 2013 Aug 17];54(7):1985–93. Available from: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1359645406000425>
6. Yerokhin AL, Nie X, Leyland A, Matthews A, Dowey SJ. **Plasma electrolysis for surface engineering**. Surf Coatings Technol [Internet]. 1999 Dec [cited 2014 Jan 30];122(2-3):73–93. Available from: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0257897299004417>
7. Sul YT, Johansson CB, Jeong Y, Albrektsson T. **The electrochemical oxide growth behaviour on titanium in acid and alkaline electrolytes**. Med Eng Phys [Internet]. 2001 Jun;23(5):329–46. Available from: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/11435147>
8. Sul Y. **The significance of the surface properties of oxidized titanium to the bone response: special emphasis on potential biochemical bonding of oxidized titanium implant**. Biomaterials [Internet]. 2003 Oct [cited 2014 Feb 5];24(22):3893–907. Available from: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0142961203002618>
9. Oh S, Daraio C, Chen L, Pisanic TR, Fin RR, Jin S. **Significantly accelerated osteoblast cell growth on aligned TiO₂ nanotubes**. J Biomed Mater Res Part A [Internet]. 2006; Available from: www.interscience.wiley.com
10. Burke G. **The corrosion of metals in tissues; and an introduction to tantalum**. Can Med Assoc J [Internet]. 1940 [cited 2013 Oct 13];43(2):125–8. Available from: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC538079/>
11. Pudenz RH. **The use of tantalum clips for hemostasis in neurosurgery**. Surgery. 1942;12:791–7.

12. Carney HM. **An experimental study with tantalum.** Proc Soc Exp Biol Med. 1942;51:147–8.
13. Pudenz RH. **The repair of cranial defects with tantalum.** JAMA. 1943;121:478–81.
14. Delarue, N. C., Linell, E. A. & McKenzie KG. **An experimental study on the use of tantalum in the sub- dural space.** J Neurosurg. 1944;1:239–42.
15. Lewin, W., Graham, M. P. & Northcroft GB. **Tantalum in the repair of traumatic skull defects.** Brit J Surg. 1948;36:26–41.
16. Koontz A, . R. &Kimberly RC. **Tissue reactions to tantalum gauze and stainless steel gauze: An experimental comparison.** Ann Surg. 1953;137:833–40.
17. Schepers GWH. **The biological action of tantalum oxide.** Arch Ind Heal. 1955;12:121–3.
18. Jacobs, H. G. & Kirsch T. **Electron microscope investigation of various endosteal implant materials. Implantologist.** 1976;1(1):157–65.
19. Johnson PF, Bernstein JJ, Hunter G, Dawson WW, Hench LL. **An in vitro and in vivo analysis of anodized tantalum capacitive electrodes: corrosion response, physiology, and histology.** J Biomed Mater Res. 1977;11(5):637–56.
20. Heinrich, B., Pruin, E.-H., Eschberger, J., Kellner, G. & Plenk HJ. **Histological observations of the implant site after endosseal implantation of tantalum in odontostomatological locations.** Osterreichische Z für Stomatol. 1978;75:214–24.
21. Schider, S. & Bildstein H. **Tantalum and niobium as potential prosthetic materials.** Biomater 1980. 1982;13–20.
22. Pflüger, G., Plenk, H. Jr, Bohler, N., Grundschober, F. & Schider S. **Bone reaction to porous and grooved stainless steel, tantalum and niobium implants.** Biomater 1980. 1982;45–9.
23. Wang N, Li H, Wang J, Chen S, Ma Y, Zhang Z. **Study on the Anticorrosion, Biocompatibility, and Osteoinductivity of Tantalum Decorated with Tantalum Oxide Nanotube Array Films.** ACS Appl Mater Interfaces [Internet]. 2012 Aug 27; Available from: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/22894817>
24. Bencharit S, Byrd WC, Altarawneh S, Hosseini B, Leong A, Reside G, et al. **Development and Applications of Porous Tantalum Trabecular Metal-Enhanced Titanium Dental Implants.** Clin Implant Dent Relat Res [Internet]. 2013;1–10. Available from: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/23527899>
25. Ziats NP, Miller KM, Anderson JM. **In vitro and in vivo interactions of cells with biomaterials.** Biomaterials [Internet]. 1988 [cited 2013 Oct 27];9(1):5–13. Available from: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0142961288900634>

26. Ito Y, Kajihara M, Imanishi Y. **Materials for enhancing cell adhesion by immobilization of cell-adhesive peptide.** J Biomed Mater Res [Internet]. 1991 Nov [cited 2013 Oct 21];25(11):1325–37. Available from: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/1797805>
27. Baier RE, Meyer PEAE, Mplants MAI. **Implant Surface Preparation.** Int J Oral Maxillofac Implants. 3:9–20.
28. Thomas M V., Puleo DA. **Implant Surfaces.** Dent Clin North Am [Internet]. 2006 [cited 2013 Oct 27];50(3):323–38. Available from: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0011853206000322>
29. M. Dhanraj AG and GS. **Status of surface treatment in endosseous implant: A literary overview.** Indian J Dent Res. 21(3):433.
30. Zhu X, Kim KH, Jeong Y. **Anodic oxide films containing Ca and P of titanium biomaterial.** Biomaterials [Internet]. 2001 Aug;22(16):2199–206. Available from: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/11456059>
31. Wennerberg A, Albrektsson T. **Suggested guidelines for the topographic evaluation of implant surfaces.** Int J Oral Maxillofac Implants [Internet]. [cited 2013 Nov 11];15(3):331–44. Available from: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/10874798>
32. Brunette DM. **The effects of implant surface topography on the behavior of cells.** Int J Oral Maxillofac Implants [Internet]. 1988 Jan;3(4):231–46. Available from: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/3075965>
33. Jackson MJ, Ahmed W. **2 - Anodization: A Promising Nano-Modification Technique of Titanium-based Implants for Orthopedic Applications.** In: Jackson MJ, Ahmed W, editors. Surface Engineered Surgical Tools and Medical Devices [Internet]. Springer; 2007. p. 581. Available from: <http://books.google.com.br/books?id=q97sFDWclTwC>
34. Xiropaidis A V, Qahash M, Lim WH, Shanaman RH, Rohrer MD, Wikesjö UME, et al. **Bone-implant contact at calcium phosphate-coated and porous titanium oxide (TiUnite)-modified oral implants.** Clin Oral Implants Res [Internet]. 2005 Oct [cited 2014 Feb 6];16(5):532–9. Available from: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/16164458>
35. Ivanoff C-J, Widmark G, Johansson C, Wennerberg A. **Histologic evaluation of bone response to oxidized and turned titanium micro-implants in human jawbone.** Int J Oral Maxillofac Implants [Internet]. 2003;18(3):341–8. Available from: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/12814308>
36. Schüpbach P, Glauser R. **TiUnite® – A Unique Biomaterial.** Nobel Biocare NEWS [Internet]. 2012;8–9. Available from: <http://www.nobelbiocare.co.jp/product/TiUnite.pdf>
37. Zechner W, Tangl S, Fürst G, Tepper G, Thams U, Mailath G, et al. **Osseous healing characteristics of three different implant types- A histologic and**

- histomorphometric study in.** Clin Oral Implants Res [Internet]. 14(2):150–7. Available from: <http://web.a.ebscohost.com/ehost/pdfviewer/pdfviewer?sid=82d9b59f-5768-4267-b32c-2cc08935e82e%40sessionmgr4001&vid=2&hid=4209>
38. Fröjd V, Franke-Stenport V, Meirelles L, Wennerberg A. **Increased bone contact to a calcium-incorporated oxidized commercially pure titanium implant: an in-vivo study in rabbits.** Int J Oral Maxillofac Surg [Internet]. 2008 Jun [cited 2014 Feb 5];37(6):561–6. Available from: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0901502708000222>
39. Kim K-H, Ramaswamy N. **Electrochemical surface modification of titanium in dentistry.** Dent Mater J [Internet]. 2009 Jan;28(1):20–36. Available from: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/19280965>
40. Antônio CA. **Deposição de filmes por plasma eletrolítico em ligas de alumínio** [Internet]. Bauru, SP; 2011. Available from: http://www.athena.biblioteca.unesp.br/exlibris/bd/bba/33004056083P7/2011/antonio_ca_me_bauru.pdf
41. Li Y, Lee I-S, Cui F-Z, Choi S-H. **The biocompatibility of nanostructured calcium phosphate coated on micro-arc oxidized titanium.** Biomaterials [Internet]. 2008 May [cited 2014 Feb 5];29(13):2025–32. Available from: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0142961208000240>
42. Cruz M. **Notícias > Maior mina de tântalo do mundo fica na Amazônia** [Internet]. 2008. Available from: http://pib.socioambiental.org/pt/en/noticias?id=59582&id_pov=299
43. Brånemark PI, Hansson BO, Adell R, Breine U, Lindström J, Hallén O, et al. **Osseointegrated implants in the treatment of the edentulous jaw. Experience from a 10-year period.** Scand J Plast Reconstr Surg Suppl [Internet]. 1977 Jan [cited 2014 Jan 9];16:1–132. Available from: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/356184>
44. Collins M, Bassett J, Bo Wen H, Gervais C, Lomicka M, Papanicolaou S. **Trabecular Metal™ Dental Implants: Overview of design and developmental research.** Zimmer Dent Inc [Internet]. 2012;24–7. Available from: http://www.zimmerdental.com/tm/pdf/tm_TMWhitePaper2096.pdf