

**UNESP – UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
CAMPUS DE ARARAQUARA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**Aplicação do processo sol-gel na produção de recobrimentos de hidroxiapatita sobre
ligas a base de Ti empregadas em implantes odontológicos**

MÁRCIO LUIZ DOS SANTOS

**Tese de Doutorado
2005**

MÁRCIO LUIZ DOS SANTOS

Aplicação do processo sol-gel na produção de recobrimentos de hidroxiapatita sobre ligas a base de Ti empregadas em implantes odontológicos

**Tese apresentada ao Instituto de Química,
Universidade Estadual Paulista, como parte
dos requisitos para obtenção do título de
Doutor em Química**

Orientador: Prof. Dr. Antônio Carlos Guastaldi

**Araraquara
2005**

FICHA CATALOGRÁFICA

S237a Santos, Márcio Luiz dos
Aplicação do processo sol-gel na produção de recobrimentos de hidroxapatita sobre ligas a base de Ti empregadas em implantes odontológicos / Márcio Luiz dos Santos. -- Araraquara : [s.n], 2005
151 f. : il.

Tese (doutorado) – Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química
Orientador: Antonio Carlos Guastaldi
Co-orientador: Ariovaldo de Oliveira Florentino

1. Sol-gel. 2. Recobrimentos. 3. Fosfatos de cálcio. 4. Biomateriais.
I. Título.

Elaboração: Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação do Instituto de Química de Araraquara
Seção Técnica de Aquisição e Tratamento da Informação

1 DADOS PESSOAIS

Nome: Márcio Luiz dos Santos

Filiação: José Vicente dos Santos e Nair Honorina Lopes dos Santos

Nascimento: 08/02/1972, São Carlos/SP – Brasil

Carteira de Identidade: 21383582 / SSP / SP / 26/08/1986

CPF: 18112083800

Endereço residencial: Rua Antônio Botelho, 78 – Vila Prado

CEP: 13574-270 São Carlos, SP – Brasil

Telefone: (16) 3307-3539

2 FORMAÇÃO ACADÊMICA/TITULAÇÃO

2002 – 2005 Doutorado em Química

Universidade Estadual Paulista – UNESP, São Paulo – Brasil

Título: Aplicação do processo sol-gel na produção de recobrimentos de hidroxiapatita sobre ligas a base de Ti empregadas em implantes odontológicos.

Orientador: Antônio Carlos Guastaldi

Bolsista: FAPESP

2000 – 2002 Mestrado em Química

Universidade Estadual Paulista – UNESP, São Paulo – Brasil

Título: Estudo de corrosão das juntas soldadas a laser e brasagem utilizando-se ligas metálicas odontológicas empregadas em prótese sobre implantes.

Orientador: Antônio Carlos Guastaldi

Bolsista: FAPESP

1995 – 1998 Graduação em Licenciatura em Química

Universidade Federal de São Carlos, UFSCar, São Paulo – Brasil

3 PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Trabalhos completos em anais de eventos

1 GABRIELLI, A.C.R., PANZERI, H., GUASTALDI, A.C., SANTOS, M.L. Estudo da junta soldada empregando-se laser e TIG (Tungsten Inert Gas) em titânio comercialmente puro (Ti cp). In: SIMPÓSIO BRASILEIRO DE PESQUISAS ODONTOLÓGICAS, 20^a, SBPqO 2003, Águas de Lindóia, Anais da Reunião Anual, 20^a, SBPQO. 2003. v. 17, Suplemento 2, p. 144.

3.2 Resumos simples em anais de eventos

1 SANTOS, Márcio Luiz dos; VERCIK, Luci Cristina de Oliveira; GUASTALDI, Antonio Carlos; FLORENTINO, Ariovaldo de Oliveira. Modificação de superfície da liga Ti-6Al-7Nb empregando-se a técnica plasma-spray – TiO₂. In: III CONGRESSO LATINO AMERICANO DE ÓRGÃOS ARTIFICIAIS E BIOMATERIAIS, 2004, Campinas. Livro de resumos do III COLAOB. 2004. p. 111.

2 SANTOS, Márcio Luiz dos; FLORENTINO, Ariovaldo Oliveira; SAEKI, Margarida Juri; A.O.Florentino; GUASTALDI, Antonio Carlos. Obtenção de filmes de hidroxiapatita utilizando-se o método sol-gel sobre Ti-6Al-7Nb. In: II CONGRESSO EM CIÊNCIA DE MATERIAIS DO MERCOSUL, 2004, JOINVILLE. Livro de resumos do II SULMAT. 2004. p. 75.

3 FRAGA, Alexandre Félix; SANTOS, Márcio Luiz dos; GUASTALDI, Antonio Carlos. Emprego da soldagem TIG em juntas de titânio comercialmente puro aplicado em próteses odontológicas. In: CONGRESSO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA DA UFSCar, XII, 2004, São Carlos. Livro de resumos do CONGRESSO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA DA UFSCar, XII. 2004.

4 VERCIK, Luci Cristina de Oliveira; LIA FOOK, Marcus Vinícius; SANTOS, Márcio Luiz dos; GUASTALDI, Antonio Carlos. Nucleação e crescimento de apatita sobre superfícies de titânio induzido por grupos silanos. In: 19^a REUNIÃO ANNUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE PESQUISA ODONTOLÓGICA, SBPQO, 2002, Águas de Lindóia. Suplemento da Pesquisa Odontológica Brasileira. Anais da 19^a REUNIÃO ANNUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE PESQUISA ODONTOLÓGICA, SBPQO, 2002. v. 16, p. 257.

5 VERCIK, Luci Cristina de Oliveira; ACCIARI, Heloísa Andréa; SANTOS, Márcio Luiz dos; GUASTALDI, Antonio Carlos. Novel process and growth of apatite coatings on TiO₂/cp Ti surfaces. (Trabalho premiado no congresso). In: EUROPEAN SOCIETY FOR BIOMATERIALS CONFERENCE, 17th, 2002, Barcelona, Spain. Proceedings EUROPEAN SOCIETY FOR BIOMATERIALS CONFERENCE, 17th, 2002. p. 52.

6 ACCIARI, Heloísa Andréa; SANTOS, Márcio Luiz dos; VERCIK, Luci Cristina de Oliveira; GUASTALDI, Antonio Carlos. Adhesion determination of the hydroxyapatite over cp Ti using electrochemical impedance. In: ANNUAL MEETING OF THE INTERNATIONAL SOCIETY OF ELECTROCHEMISTRY, 54th (ISE), 2003, São Pedro – SP, ANNUAL MEETING OF THE INTERNATIONAL SOCIETY OF ELECTROCHEMISTRY, 54th (ISE), 2003. p. 163.

7 VERCIK, Luci Cristina de Oliveira; ASSIS, Camila Molena; SANTOS, Márcio Luiz dos; SOUZA, Lucina Rocha; GUASTALDI, Antonio Carlos. Comparison of crystallinity between natural hydroxyapatite and synthetic cp Ti/HA coatings. In: FOURTH INTERNATIONAL LATIN-AMERICAN CONFERENCE ON POWDER TECHNOLOGY, PTECH, 2003, Guarujá-SP. Proceedings FOURTH INTERNATIONAL LATIN-AMERICAN CONFERENCE ON POWDER TECHNOLOGY, PTECH, 2003. p. 152.

8 ACCIARI, Heloísa Andréa; VERCÍK, Luci Cristina de Oliveira; SANTOS; Márcio Luiz dos; GUASTALDI, Antonio Carlos. Determinación de la adhesión de hidroxiapatita sobre Ti cp utilizando impedancia electroquímica. In: CONGRESO INTERNATIONAL DE BIOMATERIALES, III BIOMAT'03, 2003, La Habana, Cuba. Cd-Roon do CONGRESO INTERNATIONAL DE BIOMATERIALES, III BIOMAT'03, 2003. p. 19.

9 SANTOS; Márcio Luiz dos; VERCÍK, Luci Cristina de Oliveira; ACCIARI, Heloísa Andréa; GUASTALDI, Antonio Carlos. Estudo de la corrosión de juntas soldadas empleando laser e abrasión de una aleación odontológica AuPdAgIn. In: CONGRESO INTERNATIONAL DE BIOMATERIALES, III BIOMAT'03, 2003, La Habana, Cuba. Cd-Roon do CONGRESO INTERNATIONAL DE BIOMATERIALES, III BIOMAT'03, 2003. p. 47.

10 ASSIS, Camila Molena; VERCÍK, Luci Cristina de Oliveira; SANTOS, Márcio Luiz dos; GUASTALDI, Antonio Carlos. Effect of thermal treatment in the crystallinity of the hydroxyapatite. In: ENCONTRO DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE PESQUISA EM MATERIAIS – SBPMAT, 2003, Rio de Janeiro. ENCONTRO DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE PESQUISA EM MATERIAIS – SBPMAT, 2003. p. 106.

11 VERCÍK, Luci Cristina de Oliveira; ACCIARI, Heloísa Andrea; SANTOS, Márcio Luiz dos; GUASTALDI, Antônio Carlos. Resistência à corrosão de filmes de hidroxiapatita sobre Ti cp com e sem pré-tratamento com depósito de TiO₂. In: CONGRESSO DA SOCIEDADE IBERO-AMERICANA DE ELECTROQUÍMICA, XV, SIBAE, 2002, Évora, Portugal. CONGRESSO DA SOCIEDADE IBERO-AMERICANA DE ELECTROQUÍMICA, XV, SIBAE. 2002.

3.3 Artigos completos publicados em periódicos

1 SANTOS, Márcio Luiz dos; ACCIARI, Heloísa Andrea; VERCÍK, Luci Cristina de Oliveira; GUASTALDI, Antônio Carlos. Laser weld: microstructure and corrosion study of Ag-Pd-Au-Cu alloy of the dental application. *Materials Letters*, Elsevier Science, v. 57, p. 1888-1893, 2003.

2 VERCÍK, Luci Cristina de Oliveira; ASSIS, Camila Molena de; FOOK, Marcus Vinicius Lia; SANTOS, Márcio Luiz dos; GUASTALDI, Antônio Carlos. Recobrimento de apatitas in Vitro sobre titânio-influência do tratamento térmico. *Revista Eclética Química*, São Paulo, v. 28, n. 1, p. 25-31, 2003.

3 SANTOS, Márcio Luiz dos; VERCÍK, Luci Cristina de Oliveira; ACCIARI, Heloísa Andrea; SOUZA, Paulo Cesar Rioli Duarte de; GUASTALDI, Antônio Carlos. Resistência à corrosão das ligas AgPdAuCu e AuPdAgIn soldadas a laser de aplicação odontológica. *Revista Soldagem & Inspeção*, v. 2, p. 87-92, 2003.

4 ASSIS, Camila Molena de; VERCÍK, Luci Cristina de Oliveira; SANTOS, Márcio Luiz dos; LIA FOOK, Marcus Vinicius; GUASTALDI, Antonio Carlos. Comparison of Crystallinity Between Natural Hydroxyapatite and Synthetic cp-Ti/HA Coatings. *Revista Materials Research*, v.8, n.2, p.00-00, 2005.

5 SANTOS, Márcio Luiz dos; FLORENTINO, Ariovaldo Oliveira; SAEKI, Margarida Júri; APARECIDA, Anahi Herrera; LIA FOOK, Marcus Vinicius; GUASTALDI, Antônio Carlos. Síntese de Hidroxiapatita pelo Método Sol-Gel Utilizando-se Precursores Alternativos: Nitrato de Cálcio e Ácido Fosfórico. Revista Eclética Química, v.X, n.X, p.XX-XX, 2005.

6 APARECIDA, Anahi Herrera; LIA FOOK, Marcus Vinicius; SANTOS, Márcio Luiz dos, GUASTALDI, Antônio Carlos. Influência dos ions K^+ e Mg^{2+} na Obtenção de Apatitas Biomiméticas. Revista Eclética Química, v.X, n.X, p.XX-XX, 2005

7 SANTOS, Márcio Luiz dos; ACCIARI, Heloísa Andréa; VERCİK, Luci Cristina de Oliveira; GUASTALDI, Antônio Carlos. Corrosion Resistance of Laser Welded Au-Pd-Ag-In Alloy Used on Implant Prosthesis. Revista Materials Letters (Submetido).

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a minha noiva e grande amor Samira, pelos momentos de convívio, compreensão, amizade, paciência e amor durante as horas mais difíceis.

Aos meus pais e sempre mestres, José e Nair, pela formação moral e espiritual, incentivo, amor e carinho dedicados durante toda minha vida e aos meus queridos irmãos Alexandre e Raylei.

Ao pai Supremo por direcionar e abençoar minha vida em todos os momentos de minha vida no plano terrestre .

“Creio no Deus que fez os homens e não no Deus que os homens fizeram” (Karr).

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Antônio Carlos Guastaldi, pela orientação e amizade durante a realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Ariovaldo Oliveira Florentino, pela amizade, atenção e ajuda imprescindível no trabalho.

Aos meus amigo(a)s Anahi, Chico, Luci, Lucina, Marcus, Nilson e Rafael, pela amizade, paciência e sugestões durante todo desenvolvimento deste trabalho.

Aos amigos Ivan, Heloísa, Paulinho e Geraldo, que passaram por este grupo e deixaram seus conhecimentos, contribuições e amizade.

Aos alunos de IC, Alexandre (Pança) e Igor (Samambaia), pela grande amizade adquirida. Juntos aprendemos e adquirimos conhecimento.

À Regina (Vó) pelo grande carinho, ajuda, incentivo e amizade.

À Profa. Dra. Cecília Zavaglia por conceder a utilização do equipamento plasma-spray e ao amigo Carmo pelo auxílio e realização dos depósitos.

À Profa. Dra. Margarida Júri Saeki por conceder a utilização dos equipamentos de análise térmica, difração de raios X e espectroscopia de infravermelho.

Aos técnicos do departamento de Físico-Química, Ricardo, Neide, Maria Helena e em especial ao Sebastião pela amizade e auxílios sem os quais este trabalho não seria possível.

Aos amigos da pós-graduação, que mesmo durante o desenvolvimento de suas pesquisas tiveram força e anseio para lutar e criar a tão almejada APG. Orgulho-me de ter feito parte desta geração.

Aos professores do Instituto por tudo que me ensinaram e pela amizade adquirida.

A todos aqueles que direta ou indiretamente contribuíram na execução deste trabalho.

À FAPESP pelo suporte financeiro indispensável.

LISTA DE SÍMBOLOS

Símbolos		Unidades
eV	unidade de medida de energia	$1 \text{ eV} = 1,602177 \times 10^{-19} \text{ J}$
v	número de ondas da radiação infravermelha	cm^{-1}
Å	unidade de comprimento (Angström)	$1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$
d	comprimento da diagonal	mm
HV	microdureza na escala Vickers	$\text{N} \cdot \text{mm}^{-2}$
Mach	velocidade do som	$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$
L	média das diagonais	mm
Q, F, P	carga aplicada	N
F_{máx}	carga máxima	N
L	distância entre os apoios	mm
b	largura do corpo de prova	mm
h	espessura do corpo de prova	mm

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Modelo de estruturas cristalinas do Ti; posições dos átomos indicados pela localização das esferas.	27
Figura 2. Diagramas típicos de equilíbrio para as ligas de titânio (a) elementos α estabilizadores, (b) elementos β estabilizadores, (c) elementos β eutetóides	29
Figura 3. Diagramas de equilíbrio de fases parciais dos sistemas binários Ti-Al, Ti-V e Ti-Nb.	30
Figura 4. Diagrama de fase do titânio e oxigênio	39
Figura 5. Representação da (a) formação da camada e (b) seção transversal de um revestimento aspergido termicamente.	44
Figura 6. Representação esquemática mostrando a anatomia do dente.	49
Figura 7. (a) Estrutura molecular da Hidroxiapatita, (b) posições dos átomos no eixo-c	54
Figura 8. Estágios do processo de deposição por imersão e emersão do substrato por <i>dip-coating</i> .	64
Figura 9. Etapa de <i>dip-coating</i> no estado estacionário e a seqüência de estruturação resultante do processo de drenagem seguido de evaporação do solvente.	65
Figura 10. Representação esquemática das propriedades biológica e mecânica dos diferentes materiais utilizados como biomateriais	68
Figura 11. Máquina de corte ISOMET 1000 – BUEHLER	71
Figura 12. Equipamento MICROMET 2003 – BUEHLER utilizado para o ensaio de microdureza Vickers.	79
Figura 13. Dimensão dos corpos de prova utilizados nos ensaios de flexão em 3 pontos.	79
Figura 14. Equipamento Material Test System – MST 810 utilizado para o ensaio de Flexão em três pontos.	80
Figura 15. Micrografias da liga Ti-6Al-4V (a) MO (b) MEV.	82
Figura 16. Micrografias da liga Ti-6Al-7Nb (a) MO (b) MEV.	83
Figura 17. Diagrama de fases Ti-O parte rica em oxigênio	84
Figura 18. Micrografias do depósito de TiO ₂ sobre Ti-6Al-4V.	85
Figura 19. Micrografias do depósito de TiO ₂ sobre o Ti-6Al-7Nb.	86
Figura 20. Mapeamento da seção transversal do substrato-recobrimento (a) região da foto mapeada, (b) mapeamento do oxigênio, (c) mapeamento do alumínio, (d) mapeamento do vanádio e (e) mapeamento do titânio. Aumento: 1000X.	87

Figura 21. Mapeamento da seção transversal do substrato-recobrimento (a) região da foto mapeada, (b) mapeamento do oxigênio, (c) mapeamento do alumínio, (d) mapeamento do nióbio e (e) mapeamento do titânio. Aumento: 1000X.	88
Figura 22 . Análise pontual da interface depósito/substrato para Ti-6Al-4V. Aumento: 1000X.	89
Figura 23. Análise do substrato da liga Ti-6Al-4V por EDS.	90
Figura 24. - Análise pontual da interface depósito/substrato para Ti-6Al-7Nb. Aumento 1000X.	91
Figura 25. Análise do substrato da liga Ti-6Al-7Nb por EDS.	92
Figura 26. Difratoformas de raios X das ligas Ti-6Al-4V e Ti-6Al-7Nb.	93
Figura 27. Difratoformas de raios X (a) pó TiO ₂ (b) depósito TiO ₂ /Ti-6Al-4V (c) depósito TiO ₂ /Ti-6Al-7Nb.	94
Figura 28. Micrografias da superfície das ligas Ti-6Al-4V e Ti-6Al-7Nb (a e c) antes e (b e d) após o tratamento termoquímico com uma solução de NaOH.	96
Figura 29. Micrografias da superfície do depósito de TiO ₂ sobre Ti-6Al-4V e Ti-6Al-7Nb (a e c) antes e (b e d) após o tratamento termoquímico com a solução de NaOH.	98
Figura 30. Difratoformas de raios X (a) Ti-6Al-7Nb (b) Ti-6Al-4V após tratamento com NaOH.	98
Figura 31. Espectros de XPS da superfície da liga Ti-6Al-4V atacado com uma solução de NaOH 5 mol.L ⁻¹ .	100
Figura 32. Espectros de XPS da superfície do TiO ₂ /Ti-6Al-4V atacado com uma solução de NaOH 5 mol.L ⁻¹ .	101
Figura 33. Curvas TGA/DSC do pó obtido do sol precursor seco a 100°C por 12horas.	102
Figura 34. Espectro infravermelho por reflectância difusa de pós de HA calcinados em diferentes temperaturas e comparadas com uma HA comercial. (a) comercial, (b) 700°C, (c) 500°C, (d) 300°C.	104
Figura 35. Difratoformas dos pós de HA calcinados em diferentes temperaturas e comparadas com uma HA comercial. (a) comercial, (b) 700°C, (c) 500°C, (d) 300°C. (H)HA, (O) OCP, (C) CaO.	105
Figura 36. (a) Micrografia do pó de HA obtido via sol-gel tratado termicamente a 700°C (b) espectro de EDS.	106
Figura 37. Procedimento 1: Micrografias do recobrimento de hidroxiapatita sobre as superfícies das ligas (a) Ti-6Al-4V, (b) Ti-6Al-7Nb tratados a 700°C.	108

Figura 38. Procedimento 2: Micrografias do recobrimento de hidroxiapatita sobre as superfícies das ligas (a) Ti-6Al-4V, (b) Ti-6Al-7Nb tratados a 700°C.	108
Figura 39. Procedimento 3: Micrografias do recobrimento de hidroxiapatita sobre as superfícies das ligas (a) Ti-6Al-4V, (b) Ti-6Al-7Nb tratados a 700°C.	108
Figura 40. Procedimento 4: Micrografias do recobrimento de hidroxiapatita sobre as superfícies das ligas (a) Ti-6Al-4V, (b) Ti-6Al-7Nb tratados a 700°C.	109
Figura 41. Procedimento 1: Micrografias dos recobrimentos de hidroxiapatita sobre as superfícies das ligas (a) TiO ₂ /Ti-6Al-4V, (b) TiO ₂ /Ti-6Al-7Nb tratados a 700°C.	109
Figura 42. Procedimento 2: Micrografias dos recobrimentos de hidroxiapatita sobre as superfícies das ligas (a)TiO ₂ /Ti-6Al-4V, (b) TiO ₂ /Ti-6Al-7Nb tratados a 700°C.	110
Figura 43. Procedimento 3: Micrografias dos recobrimentos de hidroxiapatita sobre as superfícies das ligas (a)TiO ₂ /Ti-6Al-4V, (b) TiO ₂ /Ti-6Al-7Nb tratados a 700°C.	110
Figura 44. Procedimento 4: Micrografias dos recobrimentos de hidroxiapatita sobre as superfícies das ligas (a)TiO ₂ /Ti-6Al-4V, (b) TiO ₂ /Ti-6Al-7Nb tratados a 700°C.	110
Figura 45. FTIR dos recobrimentos de hidroxiapatita sobre as superfícies (a) Ti-6Al-4V, (b) Ti-6Al-7Nb tratados a 700°C. Procedimentos 1 e 2.	112
Figura 46. FTIR dos recobrimentos de hidroxiapatita sobre as superfícies (a) Ti-6Al-4V, (b) Ti-6Al-7Nb tratados a 700°C. Procedimentos 3 e 4.	112
Figura 47. FTIR dos recobrimentos de hidroxiapatita sobre as superfícies (a) TiO ₂ /Ti-6Al-4V, (b) TiO ₂ /Ti-6Al-7Nb tratados a 700°C. Procedimentos 1 e 2.	113
Figura 48. FTIR dos recobrimentos de hidroxiapatita sobre as superfícies (a) TiO ₂ /Ti-6Al-4V, (b) TiO ₂ /Ti-6Al-7Nb tratados a 700°C. Procedimentos 3 e 4.	113
Figura 49. Difractogramas de raios X dos recobrimentos de hidroxiapatita sobre as superfícies (a) Ti-6Al-4V (b) Ti-6Al-7Nb tratadas a 700°C. Procedimentos 1 e 2.	115
Figura 50. Difractogramas de raios X dos recobrimentos de hidroxiapatita sobre as superfícies (a) Ti-6Al-4V (b) Ti-6Al-7Nb tratadas a 700°C. Procedimentos 3 e 4.	116
Figura 51. Difractogramas de raios X dos recobrimentos de hidroxiapatita sobre (a) TiO ₂ /Ti-6Al-4V, (b)TiO ₂ /Ti-6Al-7Nb tratados a 700°C. Procedimentos 1 e 2.	117
Figura 52. Difractogramas de raios X dos recobrimentos de hidroxiapatita sobre (a) TiO ₂ /Ti-6Al-4V, (b) TiO ₂ /Ti-6Al-7Nb tratados a 700°C. Procedimentos 3 e 4.	118
Figura 53. Procedimento 1: Micrografias da secção transversal dos recobrimentos de hidroxiapatita.	120

Figura 54. Procedimento 2: Micrografias da secção transversal dos recobrimentos de hidroxiapatita.	121
Figura 55. Procedimento 3: Micrografias da secção transversal dos recobrimentos de hidroxiapatita.	121
Figura 56. Procedimento 4: Micrografias da secção transversal dos recobrimentos de hidroxiapatita.	121
Figura 57. Microscopia óptica das impressões realizadas pelo ensaio de microdureza Vickers nos recobrimentos de hidroxiapatita.	124
Figura 58. Medida da profundidade de penetração do indentador de diamante realizado nas medidas de dureza Vickers dos recobrimentos de hidroxiapatita, F: carga (N).	124
Figura 59. Esquema do ensaio mostrando o recobrimento sob tração (a) teste de flexão usado para medir a resistência de materiais frágeis (b) deflexão v obtida pela flexão.	126
Figura 60. Curva tensão-deformação da liga Ti-6Al-4V retirada do ensaio de tração.	126
Figura 61. Curva tensão-deformação da amostra (a) P1HALiV (b) P1HAOLiNb.	127
Figura 62. Micrografias da superfície da amostra P1HALiV realizada (a) antes ao ensaio de flexão, (b) e (c) após o ensaio.	128
Figura 63. Micrografias da superfície da amostra P1HALiV na região onde as amostras foram apoiadas com diferentes aumentos.	129
Figura 64. Micrografias da superfície da amostra P1HALiNb realizada (a) antes ao ensaio de flexão, (b), (c) e (d) após o ensaio.	130
Figura 65. Micrografias da superfície das amostras P1HAOLiV (a) anterior ao ensaio de flexão e (b) após o ensaio e P1HAOLiNb (c) anterior ao ensaio de flexão e (d) após o ensaio.	131
Figura A-1. Canhão de <i>plasma-spray</i>	146
Figura C-1. Desenho esquemático para ensaio de flexão (a) em três pontos e (b) em quatro pontos.	149

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Propriedades do titânio	26
Tabela 2. Ligas Metálicas de Aplicação Biomédica	31
Tabela 3. Composição química (%m/m) para utilização do Ti c.p. (ASTM F67-00), liga Ti-6Al-4V ELI (ASTM F136-98) e liga Ti-6Al-7Nb (ASTM F1295-97a) como biomaterial.	31
Tabela 4. Propriedades mecânicas do Ti c.p e suas ligas	33
Tabela 5. Propriedades mecânicas obtidas para vários tipos de osso	48
Tabela 6. Vários tipos de fosfatos de cálcio	52
Tabela 7. Comparação das propriedades mecânicas da HA sinterizada com tecidos calcificados de vertebrados	55
Tabela 8. Procedimentos efetuados na obtenção dos recobrimentos de HA.	55
Tabela 9. Composição química da ligas Ti-6Al-4V ELI e Ti-6Al-7Nb (%m/m).	81
Tabela 10. Composição do Pó e depósito de TiO ₂ (%m/m)	83
Tabela 11. Resultados da microanálise por EDS para Ti-6Al-4V (%m/m).	90
Tabela 12. Resultados da microanálise por EDS para Ti-6Al-7Nb (%m/m).	92
Tabela 13. Valores das energias de ligação (eV) dos componentes dos principais picos fotoelétricos. As porcentagens entre parênteses, se referem às quantidades relativas de cada componente do respectivo pico.	100
Tabela 14. Modos de vibração FTIR para as amostras a 300, 500,700°C e comercial.	104
Tabela 15. Modos de vibração FTIR para os recobrimentos de hidroxiapatita.	112
Tabela 16. Nomenclaturas empregadas para as amostras utilizadas nos ensaios de microdureza e flexão em 3 pontos.	122
Tabela 17. Resultados de microdureza Vickers (HV) dos recobrimentos de hidroxiapatita sobre Ti-6Al-4V e Ti-6Al-7Nb submetidas a quatro diferentes procedimentos de deposição e tratados a 700°C.	123
Tabela 18. Resultados do ensaio de flexão obtidos para P1HALiV, P1HALiNb, P1HAOLiV e P1HAOLiNb.	127

RESUMO

Nos últimos anos a área de biomateriais tem direcionado estudos para o desenvolvimento de um material sintético ou artificial que tenha propriedades físico-químicas, biológicas e mecânicas semelhantes ao do tecido ósseo. Dentre as diversas alternativas, uma das mais estudadas é o biocompósito metal-cerâmica, em que se utilizando técnicas de recobrimentos, consegue-se combinar boa biocompatibilidade, propriedades mecânicas e resistência à corrosão do titânio e suas ligas, com a excelente bioatividade das biocerâmicas de fosfato de cálcio, especificamente a hidroxiapatita. Para tanto, o processo sol-gel é uma das técnicas mais flexíveis e promissoras. O objetivo do presente trabalho foi estudar as características físico-químicas e as propriedades mecânicas do recobrimento de hidroxiapatita, obtido pelo processo sol-gel, com e sem pré-modificação de superfície dos substratos Ti-6Al-4V e Ti-6Al-7Nb com depósito de dióxido de titânio via *plasma-spray*. Os resultados mostraram a formação de uma camada rugosa e porosa de dióxido de titânio com forte interação com o substrato metálico devido à similaridade dos dois materiais. Investigou-se quatro diferentes procedimentos de deposição; onde se variou o número de camadas, temperaturas de calcinações, objetivando-se atingir morfologias e fases similares. Pelas técnicas de caracterização utilizadas (MEV, FTIR e DRX), os recobrimentos obtidos pelo processo sol-gel apresentaram uma mistura de fases, hidroxiapatita e β -TCP (fosfato tricálcio). As medidas de espessura, realizadas por MEV, para os quatro procedimentos demonstraram que o recobrimento com dez camadas apresentou-se intacto e uniforme, não sendo encontrados falhas ou trincas entre as camadas e o substrato, demonstrando ser um bom indicador de ligação interfacial, mesmo apresentando uma espessura de aproximadamente 20 μ m. Os resultados dos ensaios de microdureza na escala Vickers apresentaram valores similares para os diferentes números de deposições e temperaturas de tratamento térmico. Os testes de adesão utilizando a técnica de flexão em três pontos

demonstrou que os recobrimentos efetuados sobre a camada intermediária de dióxido de titânio com tratamento térmico apresentou melhor adesão quando comparados aos sem camada intermediária. Portanto, por este trabalho ser o primeiro de muitos que serão desenvolvidos no Grupo de Biomateriais, foi possível adquirir grande conhecimento desta técnica tão versátil e eficaz chamada sol-gel.

Palavras-chaves: sol-gel; recobrimentos; fosfatos de cálcio; biomateriais

ABSTRACT

In recent years biomaterials area has addressed studies for the development of synthetic or artificial material that has chemical-physical, biological and mechanical properties similar to the bone tissue. Among several alternatives, one of the most studied is the metal-ceramic biocomposite, where using the technique coatings, had gotten to combine good biocompatibility, mechanical properties and corrosion resistance of the titanium and their alloys, with the excellent bioactivity of the calcium phosphate bioceramics, specifically the hydroxyapatite. For so much, the sol-gel process is one of the most flexible and promising techniques. The aim of the present work was to study the chemical-physical characteristics and mechanical properties of the hydroxyapatite coating obtained by the sol-gel process, with and without pre-modification of Ti-6Al-4V and Ti-6Al-7Nb substrate surface with titanium dioxide deposit by plasma-spray method. The results showed the formation of a rough and porous layer of titanium dioxide and with a strong interaction with the metallic substrate due to the similarity of the two materials. It was investigated four different deposition procedures, where the layer numbers and calcination temperatures was varied, being aimed at to reach morphology and phase similars. For the characterization techniques (SEM, FTIR and XRD) used, for it, the coatings obtained by the process sol-gel showed a mixture of phases, hydroxyapatite and β -TCP (tricalcium phosphate). The thickness measurement, carried out by SEM, for the four procedures, demonstrated that coating with ten layers showed intact and uniform, not being found flaws or cracks between the layers and substrate, demonstrating so as being a good interfacial connection indicator, even presenting a thickness of approximately 20 μ m. The results of the microhardness Vickers tests has presented similar values for the different depositions number and heat treatment temperatures. The adhesion test using the three-point bend technique has demonstrated that the coatings made on the titanium dioxide intermediate layer with thermal treatment presented better adhesion when compared those

without intermediate layer. Because this work is the first of many others which will be developed by Biomaterials Group, by this way possible to achieve great knowledge of this versatile and effective technique called sol-gel.

Keywords: sol-gel; coatings; calcium phosphates; biomaterials

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	22
1.1 Titânio e suas ligas	26
1.1.1 Ligas de titânio	28
1.1.2 Propriedades mecânicas	32
1.2 Biomateriais	33
1.2.1 Biocompatibilidade	35
1.3 Tratamentos de superfície	36
1.3.1 Óxido de titânio	37
1.3.2 Recobrimentos de óxido de titânio	39
1.4 Processo de aspersão térmica por arco plasma: <i>plasma-spray</i>	43
1.5 Tecidos naturais: ossos e dentes	46
1.6 Biocerâmicas	49
1.6.1 Hidroxiapatita	52
1.6.1.1 Propriedades da hidroxiapatita	54
1.6.2 Apatita não-estequiométrica e biológica	56
1.7 Recobrimentos biocerâmicos	58
1.7.1 Processo Sol-Gel	61
1.7.1.1 Método <i>dip-coating</i>	63
1.7.1.2 Recobrimentos obtidos pelo processo sol-gel	65
1.7.2 Propriedades dos recobrimentos de fosfatos de cálcio	68
2 JUSTIFICATIVA E OBJETIVOS	70
3 PARTE EXPERIMENTAL	71
3.1 Preparação e caracterização dos substratos	71
3.2 Depósito de óxido de titânio por <i>plasma-spray</i>	72
3.3 Tratamento de superfície das amostras	72
3.3.1 Topografia e rugosidade da superfície das ligas Ti-6Al-4V e Ti-6Al-7Nb	72
3.3.2 Tratamento termoquímico: NaOH	73
3.4 Processo sol-gel	74
3.4.1 Obtenção do pó de HA	74
3.4.2 Recobrimentos de HA	75

3.5 Caracterização da HA na forma de pó e recobrimento	76
3.6 Caracterizações Físico-Química	76
3.6.1 Espectrometria de emissão por plasma induzido em argônio (ICP)	76
3.6.2 Espectrometria de fluorescência de raios X (XRF)	76
3.6.3 Microscopia óptica	76
3.6.4 Microscopia eletrônica de varredura	77
3.6.5 Difração de raios X	77
3.6.6 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)	77
3.6.7 Análises termogravimétricas (TGA) e calorimetria exploratória diferencial (DSC)	78
3.6.8 Espectroscopia infravermelho com transformada de Fourier	78
3.7 Caracterização mecânica do recobrimento de hidroxiapatita	78
3.7.1 Ensaio de microdureza na escala Vickers	78
3.7.2 Ensaio de flexão em três pontos	79
4 RESULTADO E DISCUSSÃO	81
4.1 Espectrometria de fluorescência de raios X	81
4.2 Microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura	82
4.3 Espectrometria de emissão por plasma induzido em argônio	83
4.4 Superfície do depósito de TiO ₂ sobre as ligas Ti-6Al-4V e Ti-6Al-7Nb	84
4.4.1 Mapeamento elementar e análise pontual da interface TiO ₂ / Ti-6Al-4V e TiO ₂ / Ti-6Al-7Nb empregando-se MEV/EDS	86
4.5 Difração de raios X	93
4.6 Caracterização das superfícies submetidas a tratamento termoquímico	95
4.7 Caracterização do Pó de hidroxiapatita	101
4.7.1 Análise térmica: TGA/DSC	101
4.7.2 Espectroscopia infravermelho com transformada de Fourier	102
4.7.3 Difração de raios X	104
4.7.4 Análises MEV/EDS	105
4.8 Caracterização dos recobrimentos de hidroxiapatita	106
4.8.1 Microscopia eletrônica de varredura	107
4.8.2 Espectroscopia infravermelho com transformada de Fourier	111
4.8.3 Difração de raios X	114
4.8.4 Medidas de espessura por microscopia eletrônica de varredura	119
4.9 Caracterização dos ensaios mecânicos dos recobrimentos de HA	122

4.9.1 Ensaio de Microdureza na escala Vickers	122
4.9.2 Ensaio de Flexão em três pontos	125
5 CONCLUSÕES	132
6 REFERÊNCIAS	133
7 GLOSSÁRIO	145
8 APÊNDICES	146
8.1 Apêndice A	146
8.2 Apêndice B	147
8.3 Apêndice C	149

1.1 Titânio e suas ligas

O Titânio, cujas propriedades estão resumidas na Tabela 1, é o nono elemento por ordem de abundância, presente na crosta terrestre e o quarto em uso atrás apenas do ferro, alumínio e magnésio. Teve seu descobrimento no ano de 1794 pelo reverendo inglês William McGregor e foi isolado por Lars Frederik Nilson e Peterson em 1887 (COLLINGS, 1994; LEE, 1996). Na natureza encontra-se combinado quimicamente na forma da ilmenita (FeTiO_3) e rutilo (TiO_2).

Tabela 1. Propriedades do titânio (POLMEAR, 1995; LAMPMAN, 1992).

Densidade	4510 kg.m^{-3}
Estrutura eletrônica	(Ar) $4s^2 3d^2$
Estados de oxidação	+2, +3, +4
Temperatura de fusão	1668°C
Coefficiente de dilatação	$8,64.10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$
Condutividade térmica (25°C)	$21,9 \text{ W (m K)}^{-1}$
Condutividade elétrica (20°C)	$2,38.10^6 \text{ }(\Omega.\text{m})^{-1}$
Suscetibilidade magnética	$1,25. 10^{-6}$

Em nossos dias, mais de 90% desse mineral está relacionado com a utilização de pigmentos e cargas na indústria de tintas, em alguns materiais plásticos, na indústria do papel ou na indústria cerâmica. Apenas cerca de 10% encontra aplicação na indústria metalúrgica, na forma de ferrotitanato para as adições a aços, ou para a elaboração de titânio metálico e suas ligas (LEE, 1996).

A obtenção do titânio na forma metal é complexo, devido a seu grau de reatividade com o oxigênio, nitrogênio e carbono, a temperaturas elevadas. Entretanto, o procedimento desenvolvido pelo alemão Kroll em 1937, aliadas, as técnicas modernas de extração e refino permitem a obtenção de grandes quantidades do metal para a produção de graus comerciais “c.p.” (“comercialmente puro”) de titânio, suas ligas e para o uso em sistemas metálicos como

elemento de liga. Desde então têm sido empregado em um número crescente de aplicações, entre elas as biomédicas (POLMEAR, 1995; ASKELAND, 1996).

Além das propriedades descritas na Tabela 1, o titânio é um elemento alotrópico, isto é, existe em mais de uma forma cristalográfica. Em temperatura ambiente, possui uma estrutura hexagonal compacta, **hcp**, chamada fase (α), cujos parâmetros de rede são a:b:0.295 nm e c:0,468 nm, Figura 1, a qual passa por uma transformação cristalina acima da temperatura de 882°C, tornando-se uma estrutura cúbica de corpo centrado, **ccc**, chamada fase β , sendo estável até o ponto de fusão do metal próximo de 1672°C (LAMPMAN, 1992; COLLINGS, 1994; LONG, 1998),.

Esta transformação alotrópica possibilita a realização de tratamentos térmicos com transformação total. O diferente comportamento frente à deformação dos tipos de redes permite dispor de um metal resistente e pouco deformável a temperatura ambiente (fase α) e facilmente deformável, mediante um aquecimento (fase β). No entanto, sua baixa condutividade térmica origina problemas de aquecimentos locais, e dificulta os tratamentos térmicos (LAMPMAN, 1992).

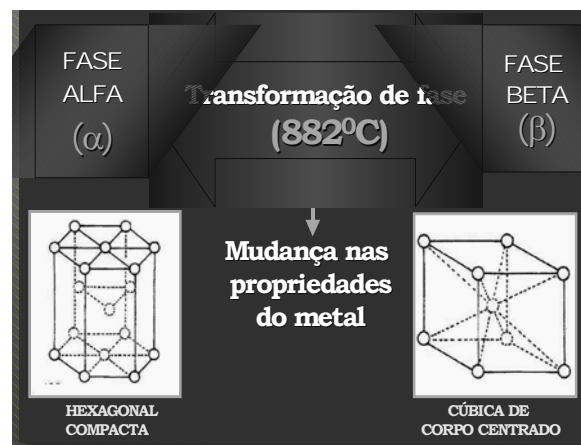


Figura 1. Modelo de estruturas cristalinas do Ti; posições dos átomos indicados pela localização das esferas.

1.1.1 Ligas de titânio

A transformação alotrópica oferece a possibilidade de se classificar as ligas de titânio em: α , β e α/β , dependendo dos elementos de liga que estabilizam uma ou outra fase. As ligas do tipo α/β classificam-se em próximo de α , quando tem uma estrutura essencialmente α à temperatura ambiente, e próximo de β , quando a estrutura a temperatura ambiente é majoritariamente β (COLLINGS, 1994; NIINOMI, 1998). As variações cristalográficas mediante adição de elementos de liga e processos termomecânicos dá lugar a uma ampla variedade de ligas e propriedades. Nas ligas de titânio, o principal efeito dos elementos de liga é a variação da temperatura de transformação da fase alfa para beta.

Os elementos alfa estabilizadores, alfaégenos, são aqueles que elevam a temperatura de transformação alotrópica α , $\alpha+\beta$, estabilizando a fase α e aumentando seu intervalo de existência. Estes elementos apresentam diagramas de equilíbrio semelhantes aos esquematizados na Figura 2a. A este grupo pertencem o alumínio, gálio, e o mesmo tipo de diagrama apresentam elementos intersticiais como oxigênio, carbono e nitrogênio. De forma oposta, outros elementos denominados β -estabilizadores ou betaégenos dissolvem se preferencialmente na fase β . Estes elementos diminuem a temperatura de transição β , $\alpha+\beta$, conhecida como temperatura β -transus, e podem dividir se em dois grupos: os chamados β -isomorfos que formam diagramas do tipo apresentado na Figura 2b (molibdênio, vanádio, nióbio e tântalo), e os que favorecem a formação de sistemas β -eutetóides (fase que se decompõe em outras duas diferentes ambas no estado sólido) como mostrado na Figura 2c, na qual a fase β se transforma na fase α e em outra fase intermediária rica em elemento de liga; elementos deste tipo são: cobre, manganês, cromo, ferro, níquel, cobalto, prata, ouro e o hidrogênio como elemento intersticial.

Outros elementos como o zircônio, estanho e silício são considerados neutros, pois estabilizam as fases e se dissolvem em ambas (KHAN, 1999).

A Figura 2 apresenta os diferentes efeitos provocados pelos elementos de liga.

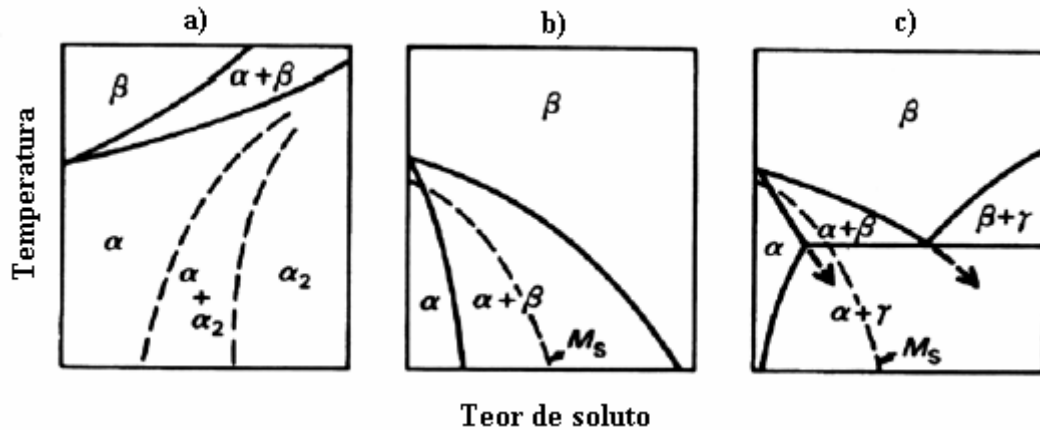


Figura 2. Diagramas típicos de equilíbrio para as ligas de titânio (a) elementos α estabilizadores (b) elementos β estabilizadores (c) elementos β eutetóides (POLMEAR, 1995).

A adição de elementos de liga ao titânio também divide a temperatura de transformação no equilíbrio em duas – a alfa *transus*, acima da qual a fase alfa inicia a transformação para beta, e beta *transus*, acima da qual a liga é completamente beta. Entre estas temperaturas, ambas, fases alfa e beta estão presentes. Mesmo impurezas podem refletir em variações da temperatura de transformação de fase, bem como de outras propriedades como parâmetros de rede da célula unitária (LAMPMAN, 1992).

A Figura 3 apresenta os diagramas de equilíbrio de fases para os sistemas binários Ti-Al, Ti-Nb e Ti-V mostrando a região de interesse até 20% em massa de soluto e as conseqüências características da adição dos elementos de liga Al, Nb e V.

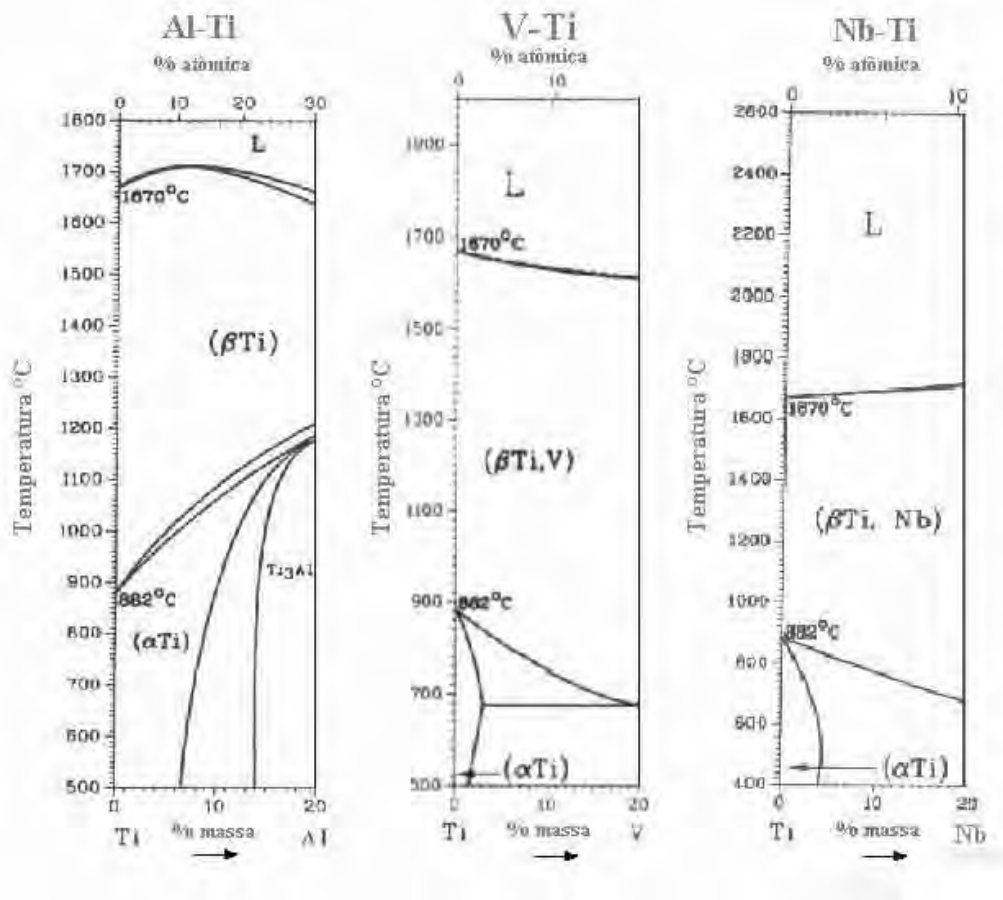


Figura 3. Diagramas de equilíbrio de fases parciais dos sistemas binários Ti-Al, Ti-V e Ti-Nb respectivamente, adaptado (MURRAY, 1992).

As microestruturas das ligas de titânio são resultantes de tratamentos termomecânicos, e sendo geralmente divididas em três etapas: deformação, solubilização e envelhecimento. As microestruturas equiaxiais do tipo $\alpha + \beta$ são formadas por deformação e recozimento no campo $\alpha + \beta$. As microestruturas aciculares do tipo $\alpha + \beta$ são formadas por deformação no campo β , seguido de resfriamento rápido. As microestruturas bimodais do tipo $\alpha + \beta$ (grãos primários de Ti- α com matriz lamelar $\alpha + \beta$) são resultantes do resfriamento rápido do campo $\alpha + \beta$. O envelhecimento causa a decomposição das fases metaestáveis Ti- α' ou Ti- β , com formação de fina precipitação de Ti- β , de fases intermetálicas eutetóides ou Ti- α , dependendo do sistema Ti-X, da microestrutura da fase presente, da temperatura de tratamento e do

diagrama de equilíbrio. O tratamento de envelhecimento é mais efetivo nas ligas que contêm fase metaestável Ti- β (AZEVEDO, 2003).

Para as ligas Ti-6Al-4V (ISO 5832-3) e Ti-6Al-7Nb (ISO 5832-11), a norma exige uma microestrutura composta de fase α globular e fase β .

As ligas à base de titânio mais utilizadas para aplicação como biomaterial são apresentadas na Tabela 2 (NIINOMI, 1998).

Tabela 2. Ligas Metálicas de Aplicação Biomédica, adaptada (NIINOMI, 1998).

Liga	Normas	Microestrutura
Ti c.p.	ASTM F67, ASTM E 112, ISO 5832-2	α
Ti-6Al-4V ELI**	ASTM F136, ASTM F620, ISO 5832-3	$\alpha + \beta$
Ti-6Al-4V	ASTM F1108, ASTM F1472	$\alpha + \beta$
Ti-6Al-7Nb*	ASTM F1295, ISO 5832-11	$\alpha + \beta$
Ti-5Al-2,5Fe*	ISO 5832-10	$\alpha + \beta$
Ti-5Al-3Mo-4Zr*	-	$\alpha + \beta$
Ti-15Sn-4Nb-2Ta-0,2Pd*	-	$\alpha + \beta$
Ti-15Zr-4Nb-2Ta-0,2Pd*	-	$\alpha + \beta$
Ti-13Nb-13Zr*	ASTM F1713	β
Ti-12Mo-6Zr-2Fe*	ASTM F1813	β

* Ligas desenvolvidas especialmente a aplicações biomédicas. **ELI – extra low intersticial.

As normas internacionais, ISO 5832-2, 1999; ASTM F67-00, 2002, determinam quatro graus de Ti c.p. para aplicação médica, sendo que os distintos graus classificam-se em função da quantidade de elementos intersticiais minoritários que contém o Ti c.p, bem como as normas para as ligas Ti-6Al-4V, ISO 5832-3, 1999; ASTM F136-98; 1998, e Ti-6Al-7Nb, ISO 5832-11, 1999; ASTM F1295, 97a; 1997, pois além das microestruturas, a pureza dos metais é muito importante para aplicação como biomateriais, Tabela 3.

Tabela 3. Composição química (%m/m) para utilização do Ti c.p. (ASTM F67-00), liga Ti-6Al-4V ELI (ASTM F136-98) e liga Ti-6Al-7Nb (ASTM F1295-97a) como biomaterial.

Elementos (% máx)	Ti c.p. (Grau 1)	Ti c.p. (Grau 2)	Ti c.p. (Grau 3)	Ti c.p. (Grau 4)	Ti-6Al-4V ELI	Ti-6Al-7Nb
N	0,03	0,03	0,05	0,05	0,05	0,05
C	0,10	0,10	0,10	0,10	0,08	0,08
H	0,0125	0,0125	0,0125	0,0125	0,0125	0,009
Fe	0,20	0,30	0,30	0,50	0,25	0,25
O	0,18	0,25	0,35	0,40	0,13	0,20
Al	-	-	-	-	5,5-6,5	5,5-6,5
Nb	-	-	-	-	-	6,5-7,5
Ta	-	-	-	-	-	0,50
V	-	-	-	-	3,5-4,5	-
Ti	Balanço	Balanço	balanço	Balanço	balanço	Balanço

1.1.2 Propriedades mecânicas

As propriedades mecânicas do Ti e suas ligas são apresentadas na Tabela 4. O módulo de elasticidade destes materiais é de aproximadamente 110 GPa, o qual é a metade do valor de outros metais como aço inoxidável para uso cirúrgico ou as ligas cromo-cobalto (BOYER, 1994; PARK, 1984; KHAN, 1999; NICHOLSON, 2002). Este fato representa uma característica importante pois, comparativamente um módulo de elasticidade próximo ou compatível com o do osso, diminui os fenômenos de tensões nos tecidos ósseos vizinhos (PARK, 1984; WANG, 1996; BREME, 1995), Tabela 4. Conseqüentemente, a remodelação óssea poderá ser favorecida.

A resistência à fadiga é um fator crítico na vida útil do implante devendo suportar cargas cíclicas de flexão-torsão que conduzem a ruptura e degradação mecânica associada (NICHOLSON, 2002; AKAHORI, 1998; NIINOMI, 1998). Isso justifica o Ti c.p. não ser utilizado em situações que excedam a tensão de 200 MPa, e as suas ligas, principalmente, Ti-

6Al-4V e Ti-6Al-7Nb a tensão de 700 MPa, pois sofreriam deformação permanente (WANG, 1996; AKAHORI, 1998).

Tabela 4. Propriedades mecânicas do Ti c.p e suas ligas (NICHOLSON, 2002; NIINOMI, 1998).

Ligas	Resistência à tração (MPa)	Módulo de elasticidade (GPa)
Ti c.p.	240- 550	105
Ti-6Al-4V	860-930	110
Ti-6Al-7Nb	900-1050	105

1.2 Biomateriais

Desde as primeiras aplicações clínicas realizadas em 1951 (LAMPMAN, 1992), o emprego dentro do campo dos biomateriais, o titânio e suas ligas tem aumentado de forma progressiva. Este fato é consequência da melhor resistência a corrosão do titânio nos fluidos do corpo humano, em comparação com aos dos aços inoxidáveis e outros metais.

O corpo humano pode ser considerado como um meio que contém uma solução salina isotônica (pressão osmótica igual de duas soluções) com um grau variado de ânions e cátions e com uma ampla faixa de macromoléculas biológicas, radicais livres e células, todos os quais tem capacidade de ser bioquimicamente ativos. A consequência deste meio tão agressivo, para a fabricação de implantes cirúrgicos é a restrição de materiais empregados limitando a somente aos metais nobres ou metais que são passivos submetidos em condições fisiológicas (BRANEMARK, 1987).

O titânio e suas ligas apresentam uma excelente biocompatibilidade, devido a uma boa resistência a corrosão em fluidos fisiológicos e uma aceitável tolerância pelos tecidos, porém em vários casos, o titânio puro é substituído por suas ligas, sendo a liga Ti-6Al-4V o principal material empregado. No entanto, devido a efeitos prejudiciais relacionados a toxicidade dos

elementos alumínio e vanádio, nos últimos anos ligas alternativas têm sido desenvolvidas, por exemplo às ligas Ti-6Al-7Nb ou Ti-13Nb-13Zr (KHAN, 1999; THAIR, 2002; MORANT, 2003).

A citotoxicidade dos elementos metálicos em implantes cirúrgicos tem sido estudada, no qual tem demonstrado a elevada citotoxicidade do vanádio e a resposta ao encapsulamento dos implantes pelo tecido granulomatoso como consequência da presença do alumínio, ao passo que outros elementos como titânio, nióbio ou platina apresentam uma excelente biocompatibilidade (OKAZAKI, 1998; LONG, 1998).

Nos implantes cirúrgicos a corrosão pode ser um fenômeno crítico, que afeta tanto a biocompatibilidade do implante como a integridade estrutural da prótese. A corrosão e a dissolução das camadas superficiais do material são provenientes dos mecanismos de liberação dos íons metálicos para o corpo humano, originando efeitos adversos por reação biológica dos mesmos (KHAN, 1999).

Agins e colaboradores confirmaram a presença nos tecidos humanos de íons de titânio, alumínio e vanádio em pacientes nos quais tinham falhado a implantação cirúrgica da liga Ti-6Al-4V na articulação de quadril. Quando nos tecidos da zona implantada existiam concentrações elevadas de alumínio e vanádio, a reação histológica produzia leucócitos polinucleares, células gigantes e freqüentemente podia ser observado plasmócitos, causando nos pacientes sintomas similares a uma reação alérgica e inflamatória (AGINS, 1988).

A degradação do material deve-se geralmente a uma combinação de efeitos eletroquímicos, como a corrosão, junto com efeitos mecânicos. Devido à tendência atual em emprego de próteses para resolver problemas em pessoas cada vez mais jovens e ao aumento da longevidade média da população, cada vez mais são exigentes os requisitos de resistência a corrosão dos materiais empregados. Além disso, sempre existe a preocupação sobre os efeitos

carcinogênicos produzidos por materiais estranhos ao corpo humano, especialmente durante períodos prolongados, superiores aos 20 anos (LAMPMAN, 1992; SHIBLI, 2005).

1.2.1 Biocompatibilidade

A biocompatibilidade pode ser definida como a capacidade de um material ser utilizado em uma aplicação específica em relação à resposta do tecido receptor, ou seja, compreende todas as reações e efeitos entre o implante e o corpo humano (WILLIAMS, 1987). A fase inicial do contato está associada com a interação de um fluido biológico, seja sangue, saliva ou líquidos extracelulares, produzindo a adsorção de macromoléculas do fluido na superfície do implante.

Neste processo normalmente estão presentes proteínas, onde a adsorção desempenha um papel crucial no mecanismo de biocompatibilidade, estando ligada com as interações diretas produzidas na interface (KHAN, 1999). No entanto, o corpo humano exerce uma influência sobre o material provocando alterações em suas características, principalmente devido a processos de corrosão e degradação, provocando mudanças nos tecidos vizinhos através de processo de inflamação (THAIR, 2002).

Estes processos inflamatórios são produzidos nos tecidos moles que circundam o implante, podendo ser detectadas diferentes etapas: processo inflamatório agudo como resposta imediata à presença do implante, produzindo dilatações vasculares, com um aumento da permeabilidade capilar. Nesta etapa as células sanguíneas fagocitam as partículas estranhas. Posteriormente, é instalada uma inflamação crônica, sendo uma resposta na qual predominam os fibroblastos (células que pertencem ao tecido conectivo) acompanhados de leucócitos e macrófagos. No processo reparador as células majoritárias serão os fibroblastos. A cicatrização leva consigo uma quantidade de leucócitos (neutrófilos) que protegem o corpo

de microorganismos, aparecendo posteriormente à fibrina fornecendo células de tecido conjuntivo (PARK, 1984; BRANEMARK, 1987).

A resposta do tecido conjuntivo à implantação pode produzir uma fibrose mínima, que corresponderia ao caso de um sólido monolítico não tóxico, não havendo degradação de tecidos e sendo o processo inflamatório de resposta semelhante ao de cicatrização de uma incisão. No entanto, a presença do implante prolonga o processo inflamatório e de reparação, originando desvios de respostas fibróticas mínimas, o que dá lugar à formação de uma cápsula fibrótica devido à reação continuada, consequência de uma reação fibrosa com presença de macrófagos, ou melhor a presença de produtos de corrosão, degradação ou abrasão. Neste caso se examina fibroblastos e fagócitos provocando a formação de um granuloma, associado à formação de edema e a presença de células gigantes (PARK, 1984).

No caso de tecidos duros a implantação depende da relação entre o osso e o implante, tendendo para todos os casos para um crescimento ou remodelação óssea (AKAHORI, 1998). Em geral, o titânio é um dos poucos materiais que não induz a formação de barreiras de tecidos fibrosos quando colocado em contato com os ossos saudáveis, o qual é desejável já que permite ao osso crescer sobre a superfície do implante e preencher estrias ou poros que podem ter sido introduzidos deliberadamente para facilitar que as próteses fiquem mais firmemente incrustadas, sendo por exemplo uma vantagem destacável em próteses odontológicas (BRANEMARK, 1987).

1.3 Tratamentos de superfície

Apesar das atrativas propriedades que apresentam as ligas de titânio, a aplicação no campo dos biomateriais pode se apresentar inconveniente devido a sua baixa resistência ao desgaste (DESTEFANI, 1992; LONG, 1998), a qual está associada com sua estrutura cristalina hexagonal compacta, com uma relação entre parâmetros de rede (c/a) pequena

(BLOYCE, 1997). Os sistemas de deslizamento produzem forças de cisalhamento relativamente pequenas e um elevado coeficiente de fricção. Pequenas tensões de tração permitirão, de forma relativamente fácil, a transferência de material para as superfícies vizinhas mediante um mecanismo de desgaste adesivo. Por outro lado, valores baixos de dureza sugerem uma deterioração superficial como consequência de um mecanismo de desgaste abrasivo (BLOYCE, 1997).

A problemática não se reduz ao fato de se ter um desgaste não desejado do material, mas por produzir um efeito abrasivo devido às partículas produzidas na zona de fricção, ocasionando um efeito acelerador no processo de liberação de íons, o qual pode ter consequências não desejadas nos tecidos que circundam o implante (ROGERS, 1996; HODGSON, 2002).

Para melhorar a resistência ao desgaste do material se tem estudado diferentes processos de modificação da superfície do titânio e suas ligas. Destacando-se implantação iônica, deposição em fase de vapor, os recobrimentos por projeção e os tratamentos por laser ou por difusão (CASSALETO, 2001; STORZ, 2001; LEE, 2003).

A presença da camada de óxido, principalmente TiO_2 , sobre a superfície do titânio e suas ligas tem um papel importantíssimo na resposta favorável do tecido ao implante, pois a biocompatibilidade é determinada por processos químicos que ocorrem na interface entre a prótese e o tecido vivo (BRANEMARK, 1987; CASALETO, 2001; LIU, 2003).

1.3.1 Óxido de titânio

O titânio é um metal reativo, sendo facilmente oxidável por diferentes meios. A cinética de oxidação é extremamente rápida, de maneira que os primeiros eventos associados à oxidação se produzem em uma escala de tempo de poucos nanossegundos. Devido à alta reatividade e à alta velocidade dos processos associados à oxidação, o Ti está sempre

recoberto por uma camada de óxido com espessura entre 3 a 5 nm à temperatura ambiente. Esta camada protege o metal contra o aumento incontrolado de sua oxidação, reações químicas e biológicas indesejáveis e a corrosão. Como consequência, os agentes químicos e biológicos não interagem diretamente com o metal, somente com esta camada estável de óxido (BRANEMARK, 1987).

Uma série de diferentes estequiometrias de óxidos de titânio sobre a superfície do Ti podem ser identificadas (Ti_3O , Ti_2O , Ti_3O_2 , TiO , Ti_2O_3 , Ti_3O_5 e TiO_2), dos quais o TiO_2 é o mais estável com o titânio em seu estado de oxidação +4 (LEE, 1996; SORENSEN, 1981).

O dióxido de titânio possui caráter anfótero e é polimórfico, ou seja, pode ocorrer em três estruturas cristalinas diferentes: rutilo (tetragonal, $a = b = 4,584 \text{ \AA}$, $c = 2,953 \text{ \AA}$), anatásio (tetragonal, $a = b = 3,782 \text{ \AA}$, $c = 9,502 \text{ \AA}$) e brookita (romboédrico, $a = 5,436 \text{ \AA}$, $b = 9,166 \text{ \AA}$, $c = 5,135 \text{ \AA}$) (LEE, 1996; DIEBOLD, 2003).

No arranjo cristalino da estrutura do rutilo, podem ser observados, os números de coordenação 6 e 3, sendo octaédrico e triangular os arranjos dos vizinhos mais próximos dos íons positivos e negativos, respectivamente. Entretanto, cabe destacar que cada átomo de titânio tem 2 átomos de oxigênio a aproximadamente $1,98 \text{ \AA}$ e outros 4 a $1,94 \text{ \AA}$, de modo que os átomos de oxigênio formam um octaedro distorcido. Na estrutura do anatásio, cada átomo de oxigênio a $1,97 \text{ \AA}$ e outros 4 a $1,93 \text{ \AA}$. A estrutura brookita é complexa, apresentando mais um átomo de titânio rodeado por seis átomos de oxigênio não exatamente equivalentes (DIEBOLD, 2003).

Devido à grande solubilidade apresentada pelo oxigênio no titânio, esta propriedade conduz à formação de uma grande quantidade de óxidos como pode ser observado pelo diagrama de fases Ti-O, Figura 4, com uma relação O/Ti no intervalo de 0-2.

O titânio é capaz de absorver no seu retículo cristalino cerca de 40% de oxigênio atômico (~18% m/m) em solução sólida intersticial. A este tipo de estrutura pertencem todas

as fases TiO_x com $x < 0,7$, entre as quais se destacam Ti_3O , Ti_2O e Ti_3O_2 (~8 a ~18% m/m). A primeira fase intermediária, TiO , corresponde a todas as formas TiO_x com $0,7 < x < 1,3$ (~18-29,4% m/m). A próxima fase intermediária está baseada na composição Ti_2O_3 (~33 a ~34% m/m). Antes da região de formação do TiO_2 (~40% m/m) forma-se uma fase com menor teor de oxigênio, a série de óxidos de titânio, $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$, que engloba, o intervalo de $n = 3-10$ (~36% m/m), e compreende uma grande variedade de espécies. As fases denominadas Magnéli com $n = 4-10$ (~37 a ~39% m/m) corresponde a uma série homóloga de óxidos, desde Ti_4O_7 até $\text{Ti}_{10}\text{O}_{19}$.

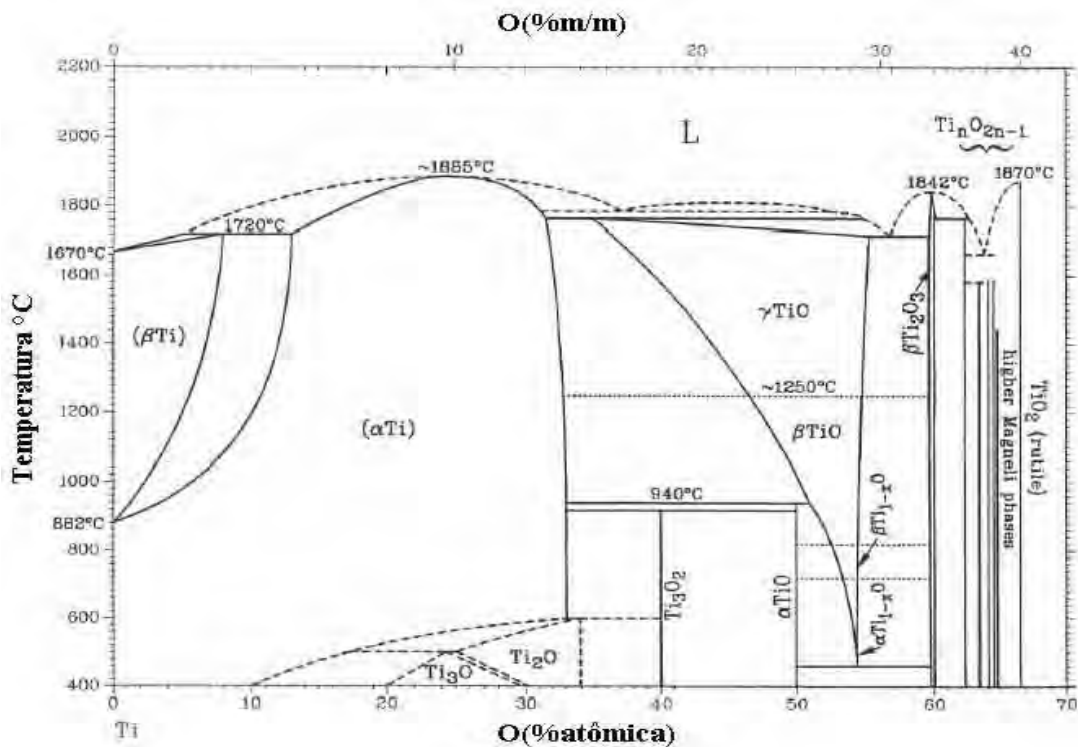


Figura 4. Diagrama de fase do titânio e oxigênio (MURRAY, 1994).

1.3.2 Recobrimentos de óxido de titânio

Um recobrimento com alta resistência ao desgaste é muito importante em projetos mecânicos, pois as falhas apresentadas nas peças resultam em distintos mecanismos de desgaste (DESTEFANI, 1992; LONG, 1998; KHAN, 1999; STORZ, 2001). Um caminho

para aumentar a vida útil do material é depositar um material com dureza elevada sobre materiais com durezas menores (STORZ, 2001).

O TiO_2 apresenta propriedades atrativas, na qual incluem elevada dureza, alto índice de refração, alta constante dielétrica e grande estabilidade química, fazendo com que os recobrimentos cristalinos de TiO_2 sejam de grande interesse em importantes aplicações em campos da engenharia química e materiais como, purificação fotocatalítica, conversão de energia solar, circuitos integrados, sensores de gases, indústrias de tintas e etc (RIZZO, 1997; ZHU, 1999; CHEN, 1999; BENDAVID, 2000; DIEBOLD, 2003).

O óxido de titânio também vem sendo estudado como revestimento de biomateriais por apresentar uma boa bicompatibilidade sanguínea, uma vez que a biocompatibilidade e a osseointegração do implante de titânio está associada a uma fina camada de óxido que se forma espontaneamente na superfície (BRANEMARK, 1987; HADDOW, 1996; ZHANG, 1996; AKAHORI, 1998; CASSALETO, 2001; LIU, 2003).

Com o objetivo de criar uma superfície inteiramente nova dando propriedades totalmente diferentes comparadas aos dispositivos sem recobrimento, estudos realizados tentam modificar a superfície empregando-se deposição de TiO_2 , pois segundo Demri e Park, a modificação química de superfície do Ti c.p. e de suas ligas com depósito de uma camada de TiO_2 , aumentam a área de superfície e conseqüentemente o poder de ancoragem ao osso facilitando a osseointegração, sendo um fator importantíssimo para aumentar a adesão entre o substrato e o recobrimento de HA (DEMRI, 1997; PARK, 1999).

Os depósitos de óxido de titânio podem ser obtidos utilizando diferentes técnicas de deposição como: deposição química de vapor (MOCVD) (CASALETTO, 2001), processo *ion beam assisted* (IBAD) (LI, 2000), processo *ion beam enhanced* (IBED) (ZHANG, 1996; ZHANG, 1997; WANG, 2000), deposição *filtered arc* (FAD) (BENDAVID, 2000), deposição

eletrostática *sol-spray* (EESD) (CHEN, 1999), processo *plasma-spray* (ZHU, 1999; STORZ, 2001; LEE, 2003), processo sol-gel (HADDOW, 1996; LIU, 2003).

Foram estudados por Casaletto e colaboradores os depósitos de TiO_2 em Ti c.p (grau 2) pela técnica *MOCVD* e a resposta biológica em ensaios *in vitro*. Os resultados demonstraram um filme de TiO_2 compacto e homogêneo. As análises da superfície do substrato por microscopia eletrônica de tunelamento apresentaram uma distribuição de grãos não-homogênea das espécies adsorvidas, e a formação de uma camada mais espessa de óxido de titânio após o tratamento *in vitro* revelou que a estrutura dos recobrimentos de TiO_2 consistem de grãos com diferentes tamanhos (CASALETTO, 2001).

Li e colaboradores prepararam filmes de TiO_{2-x} através da deposição *ion beam assisted* e utilizando as técnicas de DRX e RAMAN observaram que praticamente todos os filmes de óxido de titânio tinham uma estrutura do tipo rutilo (LI, 2000).

Estudos da deposição do filme de TiO_2 pela técnica *ion beam enhanced*, e XPS demonstraram que a superfície era composta apenas por TiO_2 , entretanto variando-se a pressão de oxigênio obteve-se um depósito composto por uma mistura de óxidos de titânio (TiO , TiO_2 , Ti_2O_3 e TiO_{2-x}) (ZHANG, 1996; ZHANG, 1997).

Wang e colaboradores depositaram filmes de TiO_2 pela técnica *ion beam enhanced deposition* (IBED) e observaram um filme de estrutura policristalina com TiO , Ti_2O_3 e TiO_2 coexistindo e com a composição química do filme sendo influenciada pela pressão de O_2 . Os resultados de AFM mostraram uma morfologia bem rugosa (WANG, 2000).

A técnica de deposição por *filtered arc* (FAD) foi utilizada na obtenção do filme de TiO_2 e estudou-se a estrutura, densidade e propriedades mecânicas e ópticas do filme sendo encontrado na composição do depósito somente as fases anatásio e rutilo (BENDAVID, 2000).

A rota sol-gel foi utilizada por Haddow e colaboradores para obtenção de filmes de TiO_2 . Os filmes obtidos com uma velocidade de imersão baixa ($0,1\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$) foram finos, uniformes e ausentes de trincas antes e após o tratamento térmico e utilizando a técnica de XPS foi observado um filme de TiO_2 (HADDOW, 1996).

Liu e colaboradores através do método sol-gel obtiveram filmes finos de TiO_2 , onde se obteve filmes majoritariamente compostos da fase anatásio, sendo compactos e uniformes. A espessura do filme foi de aproximadamente 205nm (LIU, 2003).

Chen e colaboradores utilizaram uma nova técnica denominada deposição eletrostática *sol-spray* (ESSD), para deposição de filmes de TiO_2 . Nos resultados obtidos foram detectadas trincas após tratamento térmico acima de 400°C que foram atribuídas à eliminação de resíduos orgânicos ou a diferença de coeficientes térmicos entre a camada de TiO_2 e os substratos (vidro, alumínio e platina) (CHEN, 1999).

Zhu e Ding a partir da variação dos parâmetros, tensão e velocidade do fluxo de gás, do processo *plasma-spray* estudaram a deposição de filmes de TiO_2 partindo de um pó de óxido de titânio no estado amorfo. Os filmes obtidos apresentaram as fases anatásio, rutilo e traços de TiO_{2-x} e a estrutura foi afetada pela variação dos parâmetros do plasma, apresentando uma morfologia com distintas porosidades e uniformidades (ZHU, 1999).

Storz e colaboradores utilizaram a técnica *plasma-spray* para obter filmes de TiO_2 , com conseqüente estudo das propriedades tribológicas destes recobrimentos. As análises de DRX dos recobrimentos apresentaram uma mistura de óxidos estequiométricos e não-estequiométricos e através de microscopia ótica os filmes tinham uma morfologia porosa, isenta de trincas e com considerável adesão. O processo tribológico apresentou resultados promissores com relação aos processos de desgaste (STORZ, 2001).

Lee e colaboradores obtiveram recobrimentos de TiO_2 pela técnica *plasma-spray* e estudaram o efeito fotocatalítico. Os resultados obtidos revelaram que o tamanho de grão e a

fração da fase anatásio foram dependentes dos parâmetros do processo e por MET foi detectado que os tamanhos de grão tinham entre 10 a 20 nm; com a fase anatásio sendo majoritária, resultando em uma melhor eficiência da foto-decomposição (LEE, 2003).

A extensa revisão bibliográfica realizada favoreceu a escolha do processo *plasma-spray* por ser uma técnica versátil e por propiciar um recobrimento com uma morfologia rugosa e porosa, bem como a escolha dos parâmetros utilizados para a deposição de TiO₂ por *plasma-spray* sobre as ligas Ti-6Al-4V e Ti-6Al-7Nb.

De acordo com alguns pesquisadores, a deposição de TiO₂ por esta técnica apresenta uma estrutura composta por uma mistura de óxidos estequiométricos com diferentes estabilidades termodinâmicas e não-estequiométricos que facilitam a interação com os íons cálcio e fosfato (ALENCAR, 2002; PARK, 1999).

1.4 Processo de aspersão térmica por arco plasma: *plasma-spray*

A técnica da aspersão térmica apresentou um grande desenvolvimento a partir de 1960, devido aos avanços tecnológicos em equipamentos, processos e formas de materiais, que resultaram em uma multiplicidade de novas e potenciais aplicações nos processos produtivos ou técnicas de reparos (COSTALES & MEJIDO, 2001).

A aspersão térmica consiste na deposição de partículas finamente divididas de materiais para revestimentos, metálicos ou não metálicos, sobre um substrato devidamente preparado, na condição fundida ou semi-fundida, para formar uma camada superficial. O calor necessário para a operação é gerado na tocha de aspersão e pode vir da queima de um gás combustível ou de geração de um arco elétrico. O material fundido é projetado continuamente sobre a peça em estado de plasma, gás altamente ionizado, com uma alta energia cinética e térmica. Ao se chocarem, as partículas fundidas se achatam e formam placas finas, que se

conformam e aderem às irregularidades superficiais e entre si, Figura 5a (COSTALES & MEJIDO, 2001).

Com a continuidade do processo, as partículas se resfriam, formando um revestimento com estrutura lamelar, Figura 5b (MARQUES, 2003). O critério básico utilizado é que as partículas devem se fundir completamente e permanecer fundidas até colidirem com o substrato. Se as partículas não se fundirem suficientemente, resultará em um revestimento de má qualidade.

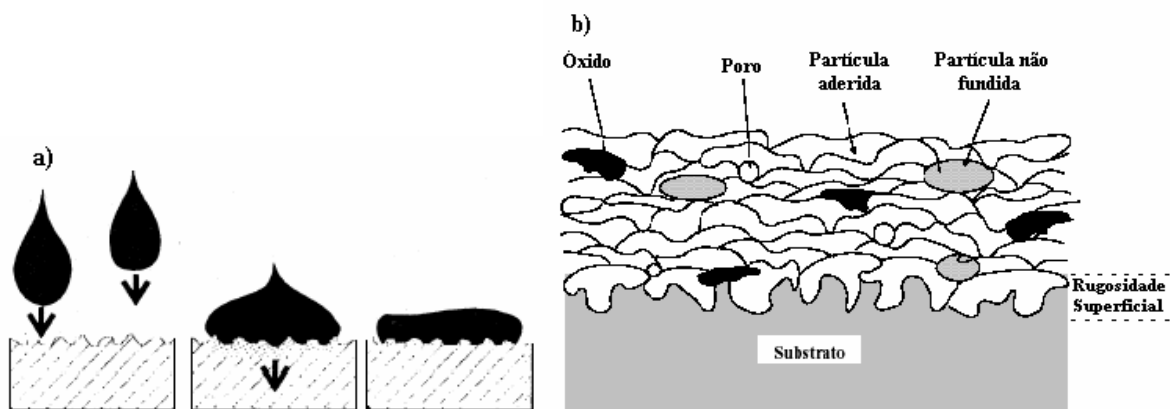


Figura 5. Representação da (a) formação da camada e (b) seção transversal de um revestimento aspergido termicamente.

As variações nos processos de aspersão térmica se referem ao material a ser aplicado, ao método de aquecimento e ao método de aceleração das partículas em direção ao substrato. Os materiais podem ser fornecidos na forma de vareta, arame, cordão (tubo de plástico contínuo) e pó. Metais, óxidos, compostos intermetálicos, plásticos e alguns vidros podem ser depositados por uma ou mais variações de processos. Nem todos os materiais para aspersão podem ser aplicados a qualquer tipo de substrato. Uma preparação adequada deste é necessária antes da aspersão propriamente dita, independentemente do processo a ser usado. Essa preparação é essencialmente a mesma para cada processo a ser usado e consiste de duas

etapas básicas: limpeza da superfície para eliminar contaminantes e obtenção de rugosidades para aumentar a área de superfície efetiva e melhorar a adesão.

É importante também para a qualidade do revestimento a reação química entre partículas, o tamanho das mesmas (o que influenciará na transferência de calor ao substrato), assim como a forma da peça, a velocidade relativa da pistola com relação ao substrato, o ângulo de incidência das partículas sobre o substrato, à distância de projeção, etc.(COSTALES & MEJIDO, 2001).

A ligação ou adesão entre revestimento e substrato pode ser mecânica – onde há um entrelaçamento mecânico entre a rugosidade do depósito e do substrato, metalúrgica - ocorre à formação de uma zona de interdifusão ou um composto intermediário entre o material projetado e o substrato; física - devida à ação das forças de Van der Waals entre o depósito e o substrato. Além disso, a adesão é influenciada por diversos fatores, tais como: material de revestimento, condição do substrato, rugosidade, limpeza e temperatura da superfície a ser revestida, antes e durante o processo e velocidade de impacto das partículas (COSTALES & MEJIDO, 2001; MARQUES, 2003).

A estrutura e as propriedades físico-químicas do depósito aspergido em ar, Figura 5b, é diferente do material no estado original. Estas diferenças são devidas à natureza progressiva do revestimento, à reação com gases durante o processo e à atmosfera em contato com o material enquanto líquido. Por exemplo, quando ar ou oxigênio são utilizados, óxidos podem ser formados e se incorporarem ao revestimento. Os revestimentos metálicos tendem a ser porosos e frágeis, com uma dureza diferente do material original. A estrutura dos revestimentos na condição como aspergidos é similar quanto à natureza lamelar, mas pode exibir diferentes características em função do processo, dos parâmetros, da técnica e do material usado. A densidade do depósito varia com a temperatura da fonte de calor usada e com a velocidade das partículas no impacto (MARQUES, 2003).

1.5 Tecidos naturais: ossos e dentes

Os ossos e os dentes de todos os vertebrados são materiais compostos, *compósitos naturais*, onde um dos componentes é um sólido inorgânico, *hidroxiapatita carbonatada*, que contribui com 65% da massa total do osso, sendo o resto matéria orgânica e água. Os ossos possuem composição, estrutura cristalina, morfologia, tamanho e orientação das partículas específicas (VALLET-REGÍ & CALBET-GONZÁLEZ, 2004).

A parte orgânica é formada por fibras de colágeno do tipo I (95%) e por pequena quantidade de substância fundamental amorfa que contém agregados de **proteoglicanas** e **glicoproteínas (osteocalcina, sialoproteína)** (JUNQUEIRA & CARNEIRO, 1995). Entre as moléculas, de forma regular, localizam-se pequenos compartimentos ou espaços vazios onde são depositados os nanocristais de apatita, em um processo de biomineralização controlado onde participam diferentes proteínas ácidas. Estas proteínas atuam como inibidores, nucleadores ou como molde para o crescimento epitaxial dos nanocristais, ancorados ao colágeno. A cristalização das estruturas de apatita complexa e dificilmente solúvel evolui favoravelmente pela formação controlada cineticamente de produtos intermediário metaestáveis. Em condições *in vitro*, o fosfato de cálcio amorfo é transformado em fosfato de octacálcio (OCP) o qual, evolui para hidroxiapatita carbonatada; em valores de pH menores, a fase de intermediário parece ser hidrogeno fosfato de cálcio dihidratado (DCPD) (VALLET-REGÍ & CALBET-GONZÁLEZ, 2004).

O processo de formação do osso se inicia pela ação dos *osteoblastos*, células especiais que sintetizam e segregam a matriz de colágeno em forma de uma substância gelatinosa, o *osteóide*, que posteriormente se mineraliza por precipitação controlada de fosfato de cálcio. Os *osteoblastos* quando aprisionado no interior da fase mineral, passa a ser chamado de *osteócitos* que mantêm de forma constante a ação formadora de osso. Por outro lado, outras células, os *osteoblastos*, catabolizam o osso e o destrói (JUNQUEIRA & CARNEIRO, 1995;

BRANEMARK, 1987). Este processo dinâmico de formação e destruição do osso permite seu crescimento durante a época de desenvolvimento do organismo, mantendo sua forma e consistência e, sua regeneração quando se produz uma fratura.

O osso apresenta propriedades físicas e mecânicas pouco usuais, pois é capaz de suportar seu próprio peso, resistindo a forças bastante intensas, podendo ser dobrado sem ser estilhaçado. Do ponto de vista do material, o osso é trifásico: as fibras orgânicas, *colágeno*, podem ser comparadas aos cabos de aço do concreto armado; a fase cristalina inorgânica, hidroxiapatita carbonatada, se assemelha a uma cerâmica recozida e a matriz óssea seria parecida a uma substância moída que desempenha diversas funções celulares. Suas propriedades únicas, tanto físicas como mecânicas, são os resultados diretos das interações atômicas e moleculares intrínsecas a este material composto. Além disso, sua composição microestrutural, a arquitetura macroestrutural, estrutura leve, determinam as propriedades mecânicas do osso (VALLET-REGÍ & CALBET-GONZÁLEZ, 2004).

A rigidez, resistência e dureza do osso estão relacionados com seu conteúdo mineral. Mesmo que a resistência e a rigidez aumentem linearmente ao aumentar o conteúdo de mineral, a dureza não apresenta a mesma relação e terá uma composição mineral excelente que conduzirá a máxima dureza do osso, Tabela 5. Claramente, este tipo de comportamento é a razão pela qual o osso contém uma quantidade reduzida de mineral em relação a matriz orgânica.

Os ossos, como matrizes de suporte do corpo, podem apresentar diferentes tipos de integração entre material orgânico e inorgânico, o que produz variações consideráveis nas propriedades mecânicas. A proporção entre ambos componentes reflete o compromisso entre dureza (alto teor inorgânico) e elasticidade ou resistência à fratura (baixo teor inorgânico), Tabela 5.

Além dessas funções, os ossos funcionam como depósito de cálcio, fosfato e outros íons, armazenando-os ou liberando-os de maneira controlada, para manter constante a concentração desses importantes íons nos líquidos corporais (líquido intersticial, sangue e etc.) (JUNQUEIRA & CARNEIRO, 1995).

Tabela 5. Propriedades mecânicas obtidas para vários tipos de osso (PARK, 1984).

	Direção do teste	Módulo de elasticidade (GPa)	Resistência à Tensão (MPa)	Resistência à Compressão (MPa)
Ossos da perna	Longitudinal			
Fêmur		17,2	121	167
Tíbia		18,1	140	159
Fíbula		18,6	146	123
Ossos do braço	Longitudinal			
Úmero		17,2	130	132
Rádio		18,6	149	114
Ulna		18,0	148	117
Vértebras				
Cervical		0,23	3,1	10
Lombar		0,16	3,7	5
Osso esponjoso		0,09	1,2	1,9
Crânio	Tangencial	-	25	-
	Radial	-	-	97

Os dentes têm a mesma natureza que os ossos exceto em sua camada superficial externa, o *esmalte*. É a estrutura mais rica em cálcio e a mais dura do corpo humano, contendo 97% de sais de cálcio e apenas 3% de água e matéria orgânica (principalmente proteínas) e possuindo cristais prismáticos, bem maiores e orientados (JUNQUEIRA & CARNEIRO, 1995). A cristalinidade entre osso e dentina é similar, ao passo que no esmalte é

significativamente maior, Figura 6. Tudo isso justifica seu distinto comportamento mecânico (VALLET-REGÍ & CALBET-GONZÁLEZ, 2004).

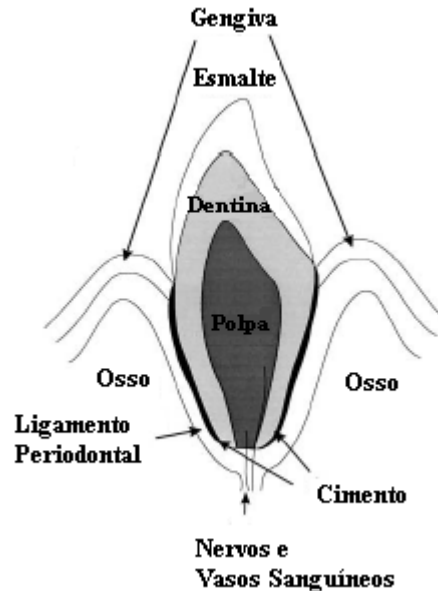


Figura 6. Representação esquemática mostrando a anatomia do dente (JONES, 2001).

Os tecidos “duros” produzidos pelo organismo são materiais extremamente complexos onde tanto os componentes minerais como macromoleculares desempenham diversas funções na geração de um material com características físico-químicas específicas. É evidente que os materiais formados estão em equilíbrio dinâmico com seu meio e irão mudando com a idade.

Todos estes fatores são de grande importância no desenho de novos materiais e no desenvolvimento dos materiais existentes para aplicações em biomateriais.

1.6 Biocerâmicas

As biocerâmicas constituem um interessante campo de investigação e desenvolvimento para a obtenção de biomateriais úteis na fabricação e/ou fixação de implantes e também como substituintes de partes vitais do corpo humano. O uso das biocerâmicas tem se estendido desde o emprego isolado do material até outras formas de

utilização, como por exemplo, no recobrimento de próteses metálicas ou na associação com materiais poliméricos, tais como o colágeno (KAWACHI, 2000).

A década de 70 marcou o início do uso mais intenso das biocerâmicas que foram introduzidas visando substituir os biomateriais como *aços, ligas de cobalto e polimetil metacrilato*, pois estavam sendo detectados sérios problemas, entre os quais, o encapsulamento destes materiais por tecido granulomatoso (KOKUBO, 2004).

A primeira biocerâmica com uso muito difundido foi a alumina densa ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), que se apresentou como bioinerte. Este material, devido a sua boa biocompatibilidade e elevada resistência mecânica, vem sendo usado com frequência até hoje em próteses ortopédicas substituindo ossos ou parte deles que são submetidos, na sua atividade funcional, a esforços elevados. Exemplos típicos do emprego de alumina são as próteses para a substituição da cabeça do fêmur que faz a articulação com o íliaco e a substituição de dentes por dentes artificiais implantáveis (KAWACHI, 2000).

Além da alumina densa, outras cerâmicas como a zircônia (ZrO_2), o dióxido de titânio (TiO_2), os fosfatos de cálcio e as vitrocerâmicas de sílica/fosfato de cálcio, apresentam uso muito difundido atualmente.

Devido ao aumento do número de materiais cerâmicos utilizados como biomateriais e os diversos aspectos envolvidos na interação com os tecidos vivos, tem-se procurado classificá-los em diversos grupos. Assim, em termos gerais, as biocerâmicas passaram a ser classificadas em *bioinertes* e *bioativas* (RATNER, 1996; HENCH, 1993). Os *bioinertes* têm uma influência nula ou muito pequena nos tecidos vivos que os circundam. As *bioativas* podem se unir aos tecidos ósseos vivos.

O fenômeno da bioatividade é um exemplo da reatividade química do material cerâmico onde o produto de reação de uma substância com seu meio pode conduzir a um produto de reação favorável que transforme quimicamente o produto de partida no produto

final desejado. Este é o caso das *cerâmicas bioativas* que, em contato com os fluidos fisiológicos, reagem quimicamente na direção de produzir osso neoformado.

Do ponto de vista estrutural os materiais cerâmicos podem ser divididos em sólidos cristalinos, as *cerâmicas*; em sólidos amorfos, os *vidros* e em sólidos amorfos com núcleos de cristalização, as *vitrocerâmicas* que, por sua vez, podem possuir caráter *inerte, bioativo ou reabsorvível*.

As cerâmicas de fosfato de cálcio têm merecido lugar de destaque entre as denominadas biocerâmicas por apresentarem ausência de toxicidade local ou sistêmica, ausência de respostas a corpos estranhos ou inflamações e aparente habilidade em se ligar ao tecido hospedeiro. Tais características positivas podem ser explicadas pela natureza química destes materiais que por serem formados basicamente por íons cálcio e fosfato, participam ativamente do equilíbrio iônico entre o fluido biológico e a cerâmica (KAWACHI, 2000).

A classificação dos vários fosfatos de cálcio é realizada utilizando-se a razão molar Ca/P, Tabela 6. Vários fosfatos de cálcio que possuem razão entre 0,5 a 2,0 podem ser sintetizados por precipitação a partir de soluções contendo íons cálcio e fosfato, sob condições alcalinas ou ácidas (AOKI, 1991).

De forma genérica, a velocidade de biodegradação das cerâmicas de fosfato de cálcio, é dada pela seguinte ordem: $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} > \text{CaHPO}_4 > \text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O} > \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 > \text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$. A reabsorção do material que representa esta biodegradação é causada pela dissolução, que depende do produto de solubilidade do material e do pH local no meio fisiológico, pela desintegração física em partículas menores e, ainda, por fatores biológicos, que causam a redução do pH local (KAWACHI, 2000; LEGEROS, 2002). A velocidade de reabsorção pode aumentar com o aumento da área específica ($A_{\text{pó}} > A_{\text{sólido poroso}} > A_{\text{sólido denso}}$), com o decréscimo da cristalinidade e, no caso da hidroxiapatita, pela substituição de CO_3^{2-}

nos sítios de fosfato e por Mg^{2+} , Sr^{2+} nos sítios de cálcio (KAWACHI, 2000; LEGEROS, 2002).

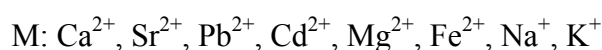
Entre os materiais estudados que apresentam velocidade de reabsorção apreciável, está o fosfato tricálcico - $Ca_3(PO_4)_2$ – com razão Ca/P igual a 1,5. Este material é bioreabsorvível e biocompatível, sendo parcialmente reabsorvido entre 6 e 15 semanas após implantação, dependendo da porosidade (KAWACHI, 2000).

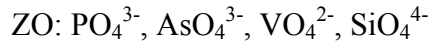
Tabela 6. Vários tipos de fosfatos de cálcio (AOKI, 1991).

Ca/P	Fórmula	Nome	Abreviação
2,00	$Ca_4O(PO_4)_2$	Fosfato tetracálcico	TTCP
1,67	$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$	Hidroxiapatita	HÁ
$\cong 1,67$	$Ca_{10-x}H_{2x}(PO_4)_6(OH)_2$	Hidroxiapatita deficiente em cálcio ou fosfato de cálcio amorfo	ACP
1,50	$Ca_3(PO_4)_2$	Fosfato tricálcico (α, β, γ)	TCP
1,33	$Ca_8H_2(PO_4)_6 \cdot 5H_2O$	Fosfato octacálcico	OCP
1,00	$CaHPO_4 \cdot 2H_2O$	Hidrogeno fosfato de cálcio dihidratado	DCPD
1,00	$CaHPO_4$	Hidrogeno fosfato de cálcio	DCP
1,00	$Ca_2P_2O_7$	Pirofosfato de cálcio (α, β, γ)	CPP
1,00	$Ca_2P_2O_7 \cdot 2H_2O$	Pirofosfato de cálcio dihidratado	CPPD
0,70	$Ca_7(P_5O_{16})O_2$	Fosfato heptacálcico	HCP
0,67	$Ca_4H_2P_6O_{20}$	Dihidrogeno fosfato tetracálcico	TDHP
0,50	$Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$	Fosfato monocálcico monohidratado	MCPM
0,50	$Ca(PO_3)_2$	Metafosfato de cálcio	CMP

1.6.1 Hidroxiapatita

A apatita é um nome geral para compostos com a estrutura basicamente hexagonal pertencente ao grupo espacial $P6_3/m$ e representada geralmente pela fórmula $M_{10}(ZO_4)_6X_2$, (PARK, 1984; KANAZAWA, 1989; ELLIOT, 1994) onde:





Elas existem espalhadas na natureza como constituintes principais de rochas ígneas e metamórficas, e em grandes depósitos em vários lugares do mundo. Sua forma predominante é a apatita de cálcio, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{X}_2$. Substituindo o ânion X por OH^- tem-se a hidroxiapatita, de grande interesse biológico, por ser o principal constituinte inorgânico de ossos e dentes dos seres vertebrados, é sem dúvida, a mais estudada e a mais utilizada para as finalidades clínicas.

A hidroxiapatita apresenta boas propriedades como biomaterial, tais como biocompatibilidade, bioatividade, osteocondutividade e união direta ao osso (VALLET-REGÍ & CALBET-GONZÁLEZ, 2004).

A estrutura cristalina da hidroxiapatita é hexagonal pertencente ao grupo espacial $\text{P6}_3/\text{m}$, com parâmetros de rede: $a = b = 9,423 \text{ \AA}$ e $c = 6,875 \text{ \AA}$ (AOKI, 1991; ELLIOT, 1994; PARK, 1984; WEST, 1999). A Figura 7a apresenta o arranjo atômico da hidroxiapatita projetada ao longo do eixo-c, onde se observa dois átomos de cálcio cristalograficamente independentes (AOKI, 1991). Os íons OH^- se posicionam sobre os vértices do plano basal projetado e ocorre a intervalos equidistantes (metade da célula $3,440 \text{ \AA}$) ao longo da coluna perpendicular ao plano basal e paralelo ao eixo-c. Seis dos dez íons Ca na célula unitária estão associados aos íons OH^- na coluna perpendicular, resultando numa forte interação entre eles (PARK, 1984). O átomo de Ca(II) em $z = \frac{1}{4}, \frac{3}{4}$ está circundado por 6 átomos de O pertencentes ao grupo PO_4 e ao grupo OH, e o átomo de Ca(I) em $z = 0, \frac{1}{2}$ está circundado octaetricamente por 6 átomos de O. Os átomos de Ca(II) formam um triângulo normal ao eixo-c, e os mesmos giram 60° mutuamente ao longo desse eixo, Figura 7b. O arranjo do grupo OH circundado por átomos de Ca formando um triângulo ao longo do eixo c é também característico da estrutura da HA (KANAZAWA, 1989; LEGEROS, 1993; ELLIOT, 1994;

NICHOLSON, 2002). Os dois átomos de O do tetraedro PO_4 localizado no plano espelho em $z = \frac{1}{4}, \frac{3}{4}$, e os outros dois ocupam simetricamente os sítios acima e abaixo dos planos (KANAZAWA, 1989; LEGEROS, 1993; NICHOLSON, 2002).

A razão ideal Ca/P da hidroxiapatita estequiométrica é 10/6, ou seja 1,67, e a densidade calculada é 3,219 g/mL (PARK, 1984).

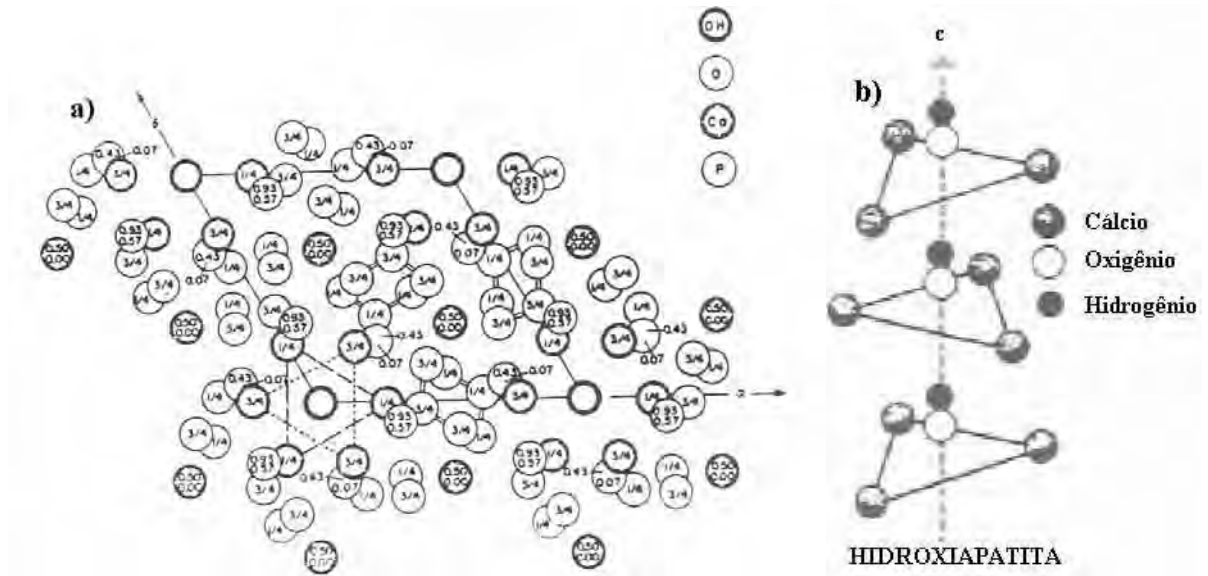


Figura 7. (a) Estrutura molecular da Hidroxiapatita, (b) posições dos átomos no eixo-c, adaptado (LEGEROS, 1993).

1.6.1.1 Propriedades da hidroxiapatita

Quando se pensa em reparar uma parte do esqueleto, a priori poderiam existir duas possibilidades muito distintas, em função de *substituir a* parte danificada, ou *substituí-la* regenerando o osso. Este planejamento faz pensar em um campo de investigação muito importante, onde a HA preparada como blocos porosos e densos, grânulos e recobrimento de metais combinado com excelente biocompatibilidade com os tecidos vivos e resistência mecânica (como resistência à tração, resistência à compressão e deformação de torção) tem sido melhorada apresentando valores similares ou superiores com os dos ossos e dentes

(KANAZAWA, 1989), originados do método de síntese, porosidade e as técnicas de medidas escolhidas (PARK, 1984).

Existe uma ampla variação de propriedades mecânicas relatadas para HA, sendo encontrado para a HA sintetizada resistência média a compressão e a tração de 917 e 196 MPa, respectivamente, para amostras policristalinas densificada totalmente (PARK, 1984). Em um outro estudo foi encontrado uma resistência à compressão de 294 MPa, resistência à flexão de 147 MPa e uma dureza Vickers de 3,43 GPa (PARK, 1984).

A resistência à fratura da HA é geralmente degradada pela existência de elementos microestruturais tais como impurezas e segundas fases (TCP, OCP e outras) presentes (KANAZAWA, 1989). A Tabela 7 apresenta uma comparação das propriedades mecânicas da HA sinterizada (densa e porosa) com alguns tecidos calcificados de vertebrados. Embora as cerâmicas de HA densas apresentem maiores resistências, as cerâmicas porosas possuem a vantagem de poderem ser convertidas em osso.

Tabela 7. Comparação das propriedades mecânicas da HA sinterizada com tecidos calcificados de vertebrados (KANAZAWA, 1989).

Propriedades	Esmalte	Osso	HA sinterizada	
	(HA: 92-97%)	(HA: 60-70%)	Densa	Porosa
Densidade (g/cm ³)	2,9-3,0	1,5-2,2	3,156	-
Densidade Relativa (%)	-	-	95-99,8	50-70
Resistência a Compressão (MPa)	250-400	140-300	270-900	30-100
Resistência a Flexão (MPa)	-	100-200	80-250	-
Resistência a Tração (MPa)	-	20-114	90-120	40
Resistência Diametral (MPa)	-	-	35-95	-
Módulo de Young (Gpa)	40-84	10-22	35-120	-
Tenacidade a Fratura (MPa/m ^{1/2})	-	2,2-4,6	0,7-1,2	-
Dureza Vickers (GPa)	3,4-3,7	0,4-0,7	3,0-7,0	-
Coefficiente de expansão (10 ⁻⁶)	-	-	11-14	-

A quantidade e a média de tamanho de poros além de afetar as propriedades mecânicas da HA, também são fatores críticos que afetam a difusão de nutrientes, aderência celular, migração e crescimento interno dos tecidos, os quais são necessários para formação, reparação e regeneração óssea. O tamanho do poro em osso cortical varia de 1 a 100 μm , enquanto em osso trabecular essa variação é de 200 a 400 μm (KANAZAWA, 1989).

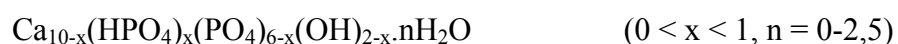
Estudos realizados indicaram que o tamanho dos poros na superfície dos implantes e a interconectividade dos mesmos permitem o crescimento ósseo interno e a formação de vasos sanguíneos nas porosidades, sendo recomendado que o tamanho de poro em um biomaterial seja de pelo menos 50 μm para formação de vasos sanguíneos e 200 μm para crescimento ósseo (LEGEROS, 2002).

1.6.2 Apatita não-estequiométrica e biológica

Uma série completa de soluções sólidas de HA é obtida pela substituição do Ca^{2+} por Sr^{2+} , Ba^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} . Os parâmetros de rede a e c da HA com a substituição do Ca^{2+} varia com o raio iônico do substituinte catiônico. O Bário-HA apresenta o valor máximo de a = 10,178 Å e c = 7,730 Å. Para o Cloro-HA o eixo a expande de 9,418 Å a 9,634 Å e o eixo c contrai de 6,884 Å a 6,778 Å, ao contrário da Flúor-HA, a qual apresenta uma ligeira diminuição no eixo-a (9,368 Å) e o eixo-c praticamente não varia (KANAZAWA, 1989).

Resultados de estudos em apatitas sintéticas mostraram que a incorporação de diferentes íons causa variações em características morfológicas do cristal (tamanho e forma) e nas propriedades de dissolução. Por exemplo: a incorporação de Mg^{2+} e CO_3^{2-} provoca a redução no tamanho do cristal e aumenta a taxa de dissolução. A presença de CO_3^{2-} modifica a estequiometria da HA variando a razão molar Ca/P (LEGEROS, 2002; ELLIOT, 1994).

A fórmula da HA não-estequiométrica é dada por:



No comportamento térmico da HA, é notável que, além da expansão anisotrópica esperada para o material hexagonal, com uma grande expansão do eixo *c* acima de 800 °C (KANAZAWA, 1989).

Estudos utilizando-se de análises de DRX, IV e MEV identificaram que a fase mineral do esmalte, dentina e osso consiste somente de uma fase, a hidroxiapatita carbonatada–HAC– com fórmula: $(Ca, Mg, Na)_{10}(PO_4HPO_4CO_3)_6(OH)_2$. O mecanismo para incorporação de carbonato está associado à substituição do PO_4^{3-} por CO_3^{2-} e Ca^{2+} por Na^+ . Este tipo de substituição em apatita é descrito como tipo B. A substituição tipo A, OH^- por CO_3^{2-} também pode estar presente na apatita sintética (principalmente em apatitas preparadas em condições acima de 1000 °C). Geralmente esses tipos são diferenciados através da espectroscopia no infravermelho (LEGEROS, 2002; ELLIOT, 1994).

A hidroxiapatita carbonatada dos ossos têm um teor de carbonato entre 4 e 8 % o qual aumenta com a idade enquanto ocorre um decréscimo do íon hidrogenofosfato (VALLET-REGÍ & CALBET-GONZÁLEZ, 2004).

Os cristais são de tamanho manométrico, podendo aparecer no formato de agulhas ou tabletes alongados, medindo 40 X 25 X 3 nm, dispersos na matriz orgânica (JUNQUEIRA & CARNEIRO, 1995; LE GEROS, 2002). Seu pequeno tamanho é um fator muito importante para explicar a solubilidade das apatitas biológicas comparadas com as apatitas minerais. O pequeno tamanho e a baixa cristalinidade são duas características típicas de apatitas biológicas que, junto com sua composição não estequiométrica, desarranjo cristalino interno e presença de íons carbonato em sua rede cristalina permitem explicar seu comportamento. Nenhuma apatita biológica apresenta a relação Ca/P estequiométrica, mas todas elas tendem à relação estequiométrica durante os estágios de maturação e envelhecimento (KAWACHI, 2000), estando ligado a um aumento da cristalinidade. Tudo isto pode ter uma importante significação fisiológica, já que o tecido no estágio “*jovem*”, menos cristalino, pode

desenvolver-se mais facilmente e, por sua vez, ser o depósito de outros elementos que serão utilizadas pelo organismo, como consequência do caráter essencialmente não estequiométrico das apatitas, é fácil promover a substituição de quantidades variadas de íons tais como Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Sr^{2+} , Cl^- , F^- , HPO_4^- (KAWACHI, 2000; LEGEROS, 2002).

Quando as apatitas vão se tornando mais cristalinas, a troca e o crescimento tornam-se mais difíceis. Vale a pena ressaltar que, devido à facilidade de substituição das apatitas, seguramente o osso é um importante sistema desintoxicador de metais pesados, já que estes, em forma de fosfatos insolúveis, podem ficar retidos nos tecidos duros sem alterar de forma significativa suas propriedades estruturais.

1.7 Recobrimentos biocerâmicos

Os materiais sintéticos tradicionalmente estudados e desenvolvidos são os materiais cerâmicos. Dentre estes, os mais utilizados clinicamente tem sido: Bioglass© (HENCH, 1993, p.41); a hidroxiapatita sinterizada (AOKI, 1991; LEGEROS & LEGEROS, 1993); vitrocerâmica A-W (Apatita-Wollastonita) (KOKUBO, 1993). No entanto, como são cerâmicas, e portanto, com tenacidade e fratura limitada, para serem empregados como materiais bioativos em aplicações como os implantes odontológicos e ortopédicos, uma das possibilidades é empregando-os como recobrimentos sobre os substratos metálicos (OYANE, 1999).

Atualmente para as aplicações clínicas que necessitam suportar cargas têm sido utilizados implantes, em sua maioria metálicos, os quais originam sérios problemas: (a) grande diferença de propriedades mecânicas entre o implante artificial e o osso natural, que pode originar rupturas, (b) presença de íons (Al^{3+} , V^{5+}), liberados do implante artificial, pode ser tóxico ou prejudicial (c) formação óssea aleatória. Uma das alternativas investigada, é

recobrir a superfície dos materiais metálicos conservando suas propriedades mecânicas e de corrosão, com um material bioativo (VALLET-REGÍ & CALBET-GONZÁLEZ, 2004).

O proceso de recobrimento é bastante complexo, pois a qualidade e a duração da fixação na interface depende do tamanho de partícula, composição química do recobrimento, espessura da camada e características superficiais do substrato (VALLET-REGÍ & CALBET-GONZÁLEZ, 2004).

Uma característica importante dos recobrimentos cerâmicos é de se comportar como uma verdadeira e eficaz barreira que torna menos intensa a cinética de difusão de íons metálicos para o organismo vivo (SOUSA, 1996; LONG, 1998; VALLET-REGÍ & CALBET-GONZÁLEZ, 2004).

Os materiais empregados como substitutos dos tecidos duros, ou seja, aqueles que interagem com o tecido ósseo, podem ser considerados bioativos quando *in vivo* formam uma camada de apatita com o osso vizinho (OYANE, 1999). A camada de apatita que se forma sobre os materiais bioativos é bastante similar ao mineral ósseo, tanto em sua composição química como em sua estrutura (KOKUBO, 2004). Portanto, os osteoblastos proliferam e se diferenciam para produzir a matriz extracelular do osso sobre essas camadas de apatita (KOKUBO, 1996) e, como consequência, o osso estabelece um contato direto com o implante através da camada de apatita. Isto ocorrendo forma-se uma forte ligação biológica e/ou química entre os minerais do osso e a superfície da camada de apatita com o objetivo de reduzir a energia da interface entre eles (KOKUBO, 2004).

Tudo isso indica ser o fator essencial para que o tecido ósseo se ligue a um material sintético por meio de uma formação *in vivo* de uma camada do tipo apatita, ativa biologicamente sobre a superfície (KOKUBO, 1996; KOKUBO, 2004).

A maioria dos processos para recobrir o metal com as cerâmicas bioativas são baseados na união física da hidroxiapatita com o titânio e suas ligas, sendo que o

recobrimento por projeção por plasma é o mais utilizado para aplicações (OYANE, 1999; WENG, 1998). Nesta técnica, a hidroxiapatita em forma de pó, é fundida e levada ao estado de plasma a ser aquecida a temperaturas superiores entre 10000- 30000°C, onde a cerâmica decompõe-se parcialmente. Neste estado é impactada a velocidades de aproximadamente 400 m/s contra a superfície fria do metal (100-150°C) e se une por interação mecânica entre o substrato e a cerâmica, resfriando-se rapidamente. Tudo isso conduz a uma série de inconvenientes para sua utilização como dificuldade no controle da composição final, a cristalinidade (grau e homogeneidade) do recobrimento, a estrutura da hidroxiapatita termicamente instável, a união heterogênea entre o substrato e o recobrimento devido a bolsas de ar, as tensões residuais acumuladas no recobrimento cerâmico, etc. Todos estes fatores, unidos à união substrato/cerâmica do tipo unicamente mecânico, fazem com que estes recobrimentos, além de degradar-se bioquimicamente com cinética incontrolável e de forma heterogênea (OYANE, 1999; WENG, 1998), são susceptíveis de desprendimentos não somente durante a implantação, mas também ao longo do tempo de implantação (SHORS, 1993; SOUSA, 1996).

Nos finais dos anos 90 foram desenvolvidos uma série de métodos, onde foi possível obter camadas de apatita ou outros fosfatos de cálcio, sobre a superfície de metais, por via química e com união química e/ou biológica direta entre o substrato e o recobrimento (DE GROOT, 1998). Estes métodos, ao serem desenvolvidos a baixas temperaturas, apresentam vantagens na osseointegração em curto prazo de um material bioativo, sem os inconvenientes que o método por projeção por plasma apresentou em curto prazo.

Recentemente, a utilização do processo sol-gel na obtenção de recobrimentos de apatitas tornou-se objeto importante de pesquisa. Este processo é um método químico, o qual dispensa a utilização de alto vácuo e temperaturas elevadas, sendo considerada uma das técnicas mais flexíveis e promissoras (HWANG, 1999; HWANG, 2000), pois devido à

possibilidade de um controle cuidadoso dos parâmetros do processo, é favorecidos por uma mistura no nível molecular dos íons cálcio e fosfato sendo capaz de melhorar a homogeneidade química e física, resultando geralmente em uma microestrutura de granulação fina que contem uma mistura de cristais de tamanho de submícron a nanométrico sendo muito importante para melhorar a reação de contato e a estabilidade da interface osso artificial/natural (BEZZI, 2003).

1.7.1 Processo Sol-Gel

O primeiro material derivado do sol-gel foi reportado por Ebelmen em 1845 no Manufacture de Céramiques de Sévres na França. O termo sol-gel é usado atualmente para descrever qualquer procedimento químico ou processo capaz de produzir óxidos cerâmicos, não óxidos e mistura de óxidos de soluções (CHAI, 1999; BALAMURUGAN, 2002). Esta pode ser uma solução de precursores monoméricos, oligoméricos, poliméricos ou coloidais. Na natureza, por exemplo, os minerais como a ágata ou calcedônia (variedade de sílica microcristalina, transparente ou translúcida) são formados por uma reação de policondensação das soluções aquosas de silício. Um colóide é uma suspensão em que a fase dispersada é tão pequena (1~1000 nm) que as forças gravitacionais são insignificantes e as interações são dominadas por forças de curto alcance, tais como as forças de atração Van der Waals e as cargas de superfície. Um sol é uma suspensão coloidal de partículas sólidas em um líquido. A hidrólise é uma reação em que o metal alcóxido (M-OR) reage com água para formar o metal hidróxido (M-OH). A condensação é uma reação que ocorre quando dois metais hidróxidos (M-OH+HO-M) os quais combinam para dar uma espécie de óxido metal (M-O-M). A reação forma uma molécula de água. Um gel consiste de poros como uma rede sólida tridimensional onde os poros são preenchidos com uma outra substância (geralmente o solvente original do sol). Quando os géis são preparados, o líquido do poro consiste

principalmente na água e/ou no álcool. Os géis úmidos resultantes são conseqüentemente chamados de aquagel, hidrogel, ou alcogel. Quando o líquido do poro é substituído pelo ar sem alterar bruscamente a estrutura da rede ou o volume do corpo do gel, os aerogéis são obtidos ou criogéis quando o líquido é seco por congelação (BRINKER & SCHERER, 1990; ATTIA, 2002).

O processo sol-gel consiste de: (a) preparo de uma solução homogênea de precursores(s) geralmente facilmente purificáveis em um solvente orgânico miscível com água ou reagente usado na etapa seguinte; (b) converter a solução da forma sol por meio de tratamento com um reagente apropriado, por exemplo água com HCl para as cerâmicas de óxido; (c) induzir o sol a mudar para um "gel" por policondensação; (d) formação do gel (ou ao sol viscoso) para formas finalmente desejadas ou geometrias tal como filmes com espessuras de 10 Å até alguns micrômetros, fibras, esferas ou grãos e (e) finalmente conversão (sinterização) do formato do gel para o material cerâmico desejado nas temperaturas (~500°C) geralmente muito abaixo do que aqueles requeridos no procedimento convencional da fusão dos óxidos (TURNER, 1991; ATTIA, 2002).

Para formar uma rede inorgânica de uma solução (solução pura ou coloidal) uma etapa de formação da rede é necessária. Esta etapa depende principalmente da estrutura do sol e pode ser dividida em dois mecanismos alternativos. O primeiro é um mecanismo que é baseado no crescimento das moléculas, conduzindo as macromoléculas que então crescem juntamente a uma rede infinita. Este mecanismo conduz aos chamados géis polimerizados muito comum em hidrólises catalisadas ácidas e na condensação de tetraalquil silicatos. O outro tipo é baseado na agregação de partículas coloidais chamado sol coloidal e requer um sol razoavelmente estável como intermediário. Caso contrário o procedimento inteiro terminaria em um processo de precipitação com nenhuma fase sol a ser identificada. A etapa

de formação da rede nestes sóis é a agregação das partículas a uma rede infinita (BRINKER & SCHERER, 1990; ATTIA, 2002).

O método sol-gel é um método que além de permitir preparar materiais altamente homogêneos, permite controlar simultaneamente suas propriedades estruturais, texturais e morfológicas (BRINKER & SCHERER, 1990; ATTIA, 2002). O fato de se trabalhar com precursores líquidos ou organo-solúveis permite a obtenção de dispersões da fase de interesse quase a nível molecular cuja manipulação é predominantemente feita em temperatura ambiente dispensando equipamentos sofisticados e, portanto, de fácil implementação.

Devido à alta homogeneidade obtida durante o processo de preparação, as temperaturas de calcinação e sinterização para obtenção da(s) fase(s) cristalina(s) desejada(s) serem inferiores àquelas obtidas por métodos convencionais, e também ao fato de permitir o controle da formação de fases secundárias indesejadas, porosidade, tamanho de grãos, etc.

A escolha dos precursores e solventes comuns para a obtenção do sol segue a regra de se utilizar os materiais mais reativos, que em geral são os alcóxidos dos respectivos cátions e ânions que devem compor a fase inorgânica final desejada. Estes normalmente são solúveis em álcoois e sofrem hidrólise e condensação formando um sol muito homogêneo, o que não é o caso dos alcóxidos de fósforo e cálcio. Neste caso, os precursores mais indicados são o ácido fosfórico e o nitrato de cálcio que são solúveis em álcoois e água.

1.7.1.1 Método *dip-coating*

Na preparação de filmes via sol-gel as técnicas *dip-coating*, *spin-coating*, *spray-coating* são comumente usadas de acordo com a natureza e geometria do substrato que se deseja recobrir (vítreos, cerâmicos, metálicos e poliméricos). A técnica *dip-coating* oferece uma implementação simples e barata, permitindo recobrir facilmente superfícies com

geometrias variadas (ATTIA, 2002), como é o caso dos implantes odontológicos e ortopédicos.

O processo *dip-coating* pode ser dividido em quatro estágios: (a) imersão (formação da camada úmida), (b) emersão, (c) deposição e drenagem e (d) evaporação (gelatinização da camada pela evaporação do solvente), Figura 8. No caso de solventes voláteis, tais como álcoois, o processo de evaporação normalmente acompanha as etapas de emersão, deposição e drenagem.

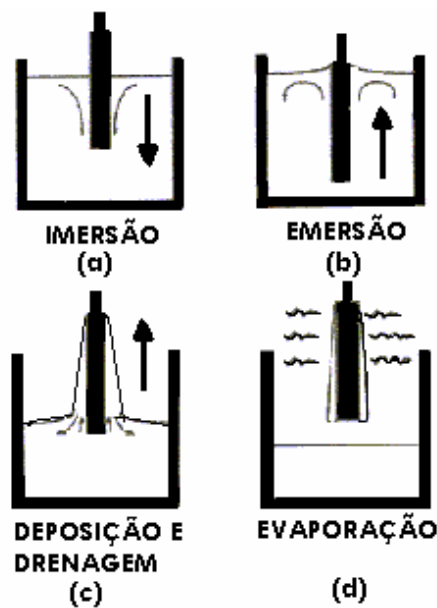


Figura 8. Estágios do processo de deposição por imersão e emersão do substrato por *dip-coating*, adaptado (ATTIA, 2002).

Uma característica importante a ser considerada durante as etapas de deposição *dip-coating* e que influencia bastante à estrutura dos recobrimentos é a escolha dos precursores. As partículas que formam a cobertura dos substratos concentram-se na superfície dos mesmos por drenagem gravitacional acompanhada de evaporação e reações de condensação. A concentração das soluções é aumentada por um fator de 20 ou 30 promovendo assim uma maior aproximação das partículas dos precursores. A etapa *dip-coating* no estado estacionário

é representada, na Figura 9, mostrando a seqüência de estruturação resultante do processo de drenagem seguido de evaporação de solvente e reações.

Uma das vantagens do processo sol-gel por *dip-coating* é a possibilidade de introdução de espécies dopantes no volume do sol antes de sua transferência para substratos sólidos, entretanto este processo dependerá dos reagentes utilizados, das espécies iônicas formadas no sol bem como de suas interações com o solvente.

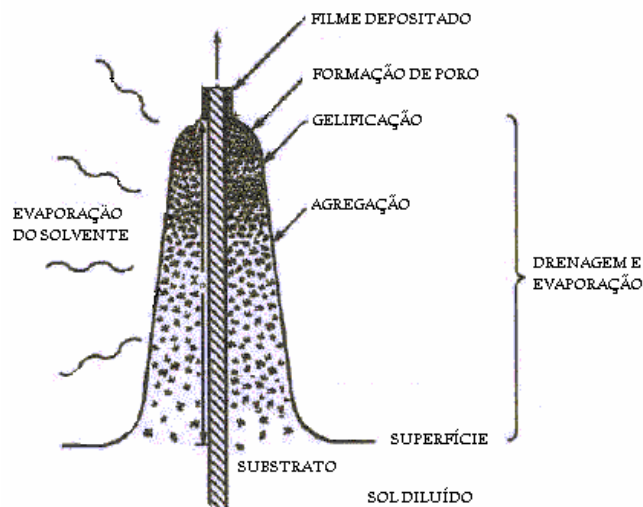


Figura 9. Etapa de *dip-coating* no estado estacionário e a seqüência de estruturação resultante do processo de drenagem seguido de evaporação do solvente, adaptado (ATTIA, 2002).

1.7.1.2 Recobrimentos obtidos pelo processo sol-gel

A utilização do processo sol-gel para a obtenção de recobrimentos de implantes odontológicos e ortopédicos com apatitas é bastante recente e desta forma estudos específicos desta técnica não são ainda comuns, sendo, portanto poucos os trabalhos publicados nessa área sobre as características das camadas depositadas quanto à aderência e espessura, muito embora exista uma vasta literatura sobre a utilização desse método para obtenção de filmes finos (ou espessos), suportados sobre diferentes substratos, para confecção de materiais com propriedades ópticas diversas, proteção anticorrosão, propriedades elétricas e eletroquímicas, etc (HWANG, 2000).

As desvantagens encontradas neste caso são em decorrência da interação substrato/camada afetada diretamente pela diferença de coeficiente de expansão térmica, interferindo na adesão da camada depositada. Vários esforços estão sendo realizados na tentativa de minimizar essa diferença. Porém este método parece ser promissor devido à simplicidade de equipamento tecnológico empregado, baixo custo para a instalação, baixas temperaturas no processo e um bom controle nas características físicas da camada depositada.

Os recobrimentos de fosfatos de cálcio tem sido preparado pelo método sol-gel utilizando-se diferentes precursores e caracterizados por DRX, MEV, FTIR e outros.

Hwang e Lim recobriram substratos de Si (100) com hidroxiapatita utilizando um sol proveniente dos precursores nitrato de cálcio e ácido fosfórico como fontes de Ca e P dissolvidos em metanol e depositado por *spin-coating*. Demonstraram, empregando-se DRX e FT-IR, que a formação da fase HA foi iniciada em 500°C e em 700°C ocorreu o aparecimento da fase β -TCP devido à decomposição da HA carbonatada (HWANG, 1999).

Hwang e colaboradores utilizaram o processo sol-gel com $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e H_3PO_4 dissolvidos em metanol como material de partida, na obtenção de recobrimentos de HA pela técnica de deposição *spin-coating*, onde avaliaram a cristalinidade e as mudanças estruturais de filmes de HA depositados em substratos de alumina. Os filmes de HA tiveram a cristalinidade aumentada com o aumento da temperatura do tratamento térmico. Os resultados de FTIR e DRX indicaram que o carbonato foi substituído pelos íons fosfatos na rede cristalina da HA a partir de 500°C (HWANG, 2000).

Manso e colaboradores partindo dos mesmos precursores utilizados por Hwang (HWANG 1999; HWANG, 2000), $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e H_3PO_4 , dissolvidos em etanol obtiveram recobrimentos de HA sobre Si utilizando a técnica de deposição *aerosol-gel*. Demonstraram por MEV que em 650°C obteve-se no depósito de HA uma morfologia altamente porosa (MANSO, 2002).

Weng e colaboradores sintetizaram HA utilizando uma mistura de nitrato de cálcio e pentóxido de fósforo diluídos em etanol. Um recobrimento de HA altamente cristalino com morfologia densa foi obtido após o tratamento térmico em 500°C por 12-24h sobre substrato de alumina (WENG, 1998).

Haddow e colaboradores utilizando-se do processo sol-gel para obter recobrimentos de HA pela técnica *dip-coating* sobre substratos de quartzo, partiram dos precursores acetato de cálcio e trietil fosfito diluídos em várias concentrações de etanol, obtiveram filmes tratados a 900°C com uma mistura de fases HA e β -TCP com uma razão Ca/P variando de 1,5-1,67 e espessuras de $\sim 1\mu\text{m}$ (HADDOW, 1998).

Lopatin e colaboradores utilizaram uma solução hidratada ácida de N-butil fosfato com nitrato de cálcio tetrahidratado dissolvido em 2-metoxietanol para sintetizar HA. Eles observaram que a fase HA começou a aparecer abaixo de 300°C e com uma baixa cristalinidade e tornando-se mais cristalina quando a temperatura do tratamento térmico foi acima de 500°C, porém o aumento na temperatura ocasionou um aumento na quantidade de CaO e fosfato tricálcio, o qual são fases de impureza indesejáveis quando presentes em mistura com a HA (LOPATIN, 1998).

Mavis e colaboradores relataram a obtenção de recobrimentos de HA denso obtidos em ligas de Ti por *dip-coating* do sol preparado a partir de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e $(\text{NH}_4)_2 \cdot \text{HPO}_4$ (MAVIS, 2000).

Liu e colaboradores preparam recobrimentos de HA sobre substratos de aço inox 316L pelo processo sol-gel a base de água utilizando trietil fosfito e nitrato de cálcio e como técnica de deposição o *dip-coating*. Demonstraram empregando-se DRX e FTIR que a formação da fase apatita foi iniciada em 375°C, porém com baixa cristalinidade e em 500°C os recobrimentos apresentaram alta cristalinidade, como uma morfologia nano-porosa e sem a presença de trincas (LIU, 2002).

1.7.2 Propriedades dos recobrimentos de fosfatos de cálcio

A relação entre as propriedades dos materiais (substrato) e a resposta biológica é uma das questões fundamentais na investigação dos biomateriais e o grande desafio dos pesquisadores envolvidos com a área de Engenharia de Superfície que buscam compreender; como a topografia e as propriedades físico-química da superfície influenciam as interações do tipo material-biosistema, Figura 10, pois o implante necessita de uma estrutura topograficamente favorável, não só para assegurar a ancoragem mecânica do osso na superfície, mas principalmente para ativar o processo de osseointegração (BRANEMARK, 1987).

A combinação das excelentes propriedades mecânicas do titânio e suas ligas com as propriedades bioativas dos fosfatos de cálcio, especialmente HA, tem favorecido a aplicação de recobrimentos de fosfato de cálcio sobre implantes de titânio e suas ligas favorecendo uma forte interação osso/implante, sendo superior, quando comparado com a superfície sem recobrimento (CLÉRIES, 2000; KWEH, 2000; ARIAS, 2003; METIKOS-HUKOVIC, 2003).

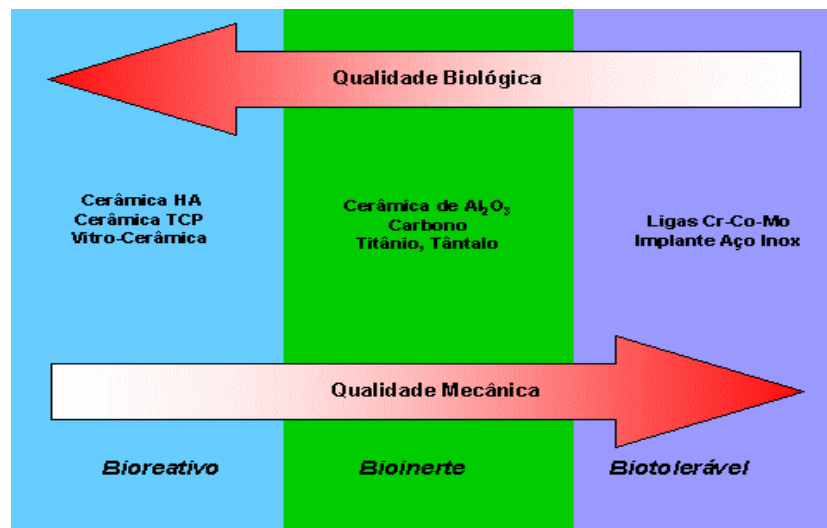


Figura 10. Representação esquemática das propriedades biológica e mecânica dos diferentes materiais utilizados como biomateriais, adaptado (SPIEKERMANN, 1995).

A avaliação mecânica de recobrimentos bioativos de fosfatos de cálcio, especialmente recobrimentos de HA, tem despertado uma atenção especial em ambas aplicações ortopédicas e odontológicas, onde a exigência de tensões mecânicas dos recobrimentos é rigorosamente exigida. A determinação das propriedades mecânicas tais como a dureza, o módulo elástico, resistência à fratura e resistência à adesão são essenciais para avaliação do comportamento e desempenho dos recobrimentos de biocerâmicas (LOFFER, 1999; KWEH, 2000). As propriedades mecânicas podem variar conforme os processo e seus respectivos parâmetros utilizados na obtenção do recobrimento.

Na determinação do módulo de Young, da dureza, da resistência à fratura e da adesão dos recobrimentos à base de fosfato de cálcio diversas técnicas estão sendo utilizadas (SILVA, 1998; FÉRNANDEZ-PRADA, 2001). Segundo a literatura os métodos mais utilizados para essas finalidades são os testes de indentação (KWEH, 2000; ZHANG, 2001; KUMAR, 2002; MANSO, 2002, p.349; LI, 2002; ARIAS, 2003), de tração (SERGO, 1997) e de flexão a três e quatro pontos (LI, 2002) e mais recentemente fotoacústicos (SCHNEIDER, 1996; SCHNEIDER, 1997).

Existem alguns pesquisadores (SILVA, 1998; TSUI, 1998; PIVETEAU, 2000) que para avaliarem a resistência a adesão dos recobrimentos bioativos, utilizaram o método descrito pelas normas ASTM C633-79 e F1044-87. Estes métodos não são adequados devido à utilização de uma cola adesiva no teste mecânico de tração, que pode penetrar nos poros do recobrimento de fosfato de cálcio e aderir ao substrato na interface recobrimento/substrato.

2 JUSTIFICATIVA E OBJETIVOS

Atualmente as ligas de titânio recobertas com HA, vêm sendo muito utilizadas como biomateriais na área de implantes dentários e ortopédicos, porém ainda são encontrados problemas de aderência, uma vez que as técnicas de recobrimentos utilizadas não produzem filmes de fosfatos de cálcio que satisfaçam requisitos como cristalinidade e força de adesão. A grande preocupação e dificuldade estão na resistência mecânica e química da união entre a camada bioativa e o substrato metálico. Com o objetivo de criar uma superfície inteiramente nova dando propriedades totalmente diferentes comparadas aos dispositivos sem recobrimento, estudos realizados tentam modificar a superfície empregando-se deposição de TiO_2 , pois segundo Park, a modificação química de superfície do Ti c.p. e de suas ligas com depósito de uma camada de TiO_2 , pela técnica *plasma-spray*, aumenta a área superficial e conseqüentemente o poder de ancoragem ao osso facilitando a osseointegração, sendo um fator importantíssimo para aumentar a adesão entre o substrato e o recobrimento de HA (PARK, 1999).

O objetivo do presente trabalho foi estudar as características físico-químicas e as propriedades mecânicas do recobrimento de hidroxiapatita obtido pelo processo sol-gel, sem e com pré-modificação de superfície nos substratos Ti-6Al-4V e Ti-6Al-7Nb empregando-se depósito de dióxido de titânio pelo método *plasma-spray*, objetivando uma interação adequada entre o substrato e o recobrimento.

3 PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Preparação e caracterização dos substratos

As ligas comerciais Ti-6Al-4V ELI (BALMER), que neste trabalho será denominada de Ti-6Al-4V, e Ti-6Al-7Nb (SANDINOX) em formato cilíndrico foram seccionadas no sentido longitudinal com o auxílio de um disco de corte de precisão modelo 15 HC DIAMOND em uma máquina de corte ISOMET 1000 – BÜEHLER, Figura 11, para se obter amostras com dimensões de 20 mm de diâmetro e 2 mm de espessura. Em seguida procedeu-se o polimento mecânico utilizando lixas d'água de granulação: 400, 500, 600, 1000 para então seguir o polimento com pano úmido e suspensão aquosa de alumina 1,0 e 0,3 μm .

Para revelação das microestruturas utilizou-se o reagente de Kroll: 1HF 85% /1HNO₃ 65%/ 100 H₂O (volume) e tempos de ataque químico entre 1 a 10 minutos para as ligas (BOYER, 1994).

As técnicas empregadas para a caracterização das ligas comerciais Ti-6Al-7Nb e Ti-6Al-4V foram: fluorescência de raios X - XRF, microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura com microanálise elementar por energia dispersiva de raios X - EDX e na caracterização cristalográfica difração de raios X – DRX.



Figura 11. Máquina de corte ISOMET 1000 – BUEHLER.

3.2 Depósito de óxido de titânio por *plasma-spray*

As amostras das ligas Ti-6Al-4V e Ti-6Al-7Nb, com tamanho de 20 mm de diâmetro por 2 mm de espessura, foram submetidas primeiramente a um processo de limpeza com acetona, para eliminação das impurezas orgânicas, e em seguida a um processo de jateamento com alumina. A aderência do revestimento depende muito da limpeza do substrato a ser recoberto. Em seguida, foi então depositado o pó comercial de óxido de titânio METCO 102 (BRASTAK Ltda) sobre os substratos das ligas Ti-6Al-4V e Ti-6Al-7Nb.

Na deposição por plasma, as pastilhas de Ti-6Al-4V e Ti-6Al-7Nb foram fixadas em um suporte a uma distância de 100 mm da tocha. Os depósitos foram submetidos a condições de trabalho determinado segundo a literatura (STORZ, 2001; HERMAN, 1988), empregando-se uma corrente de 500 A, tensão de 65 V e uma velocidade na faixa de 1 a 2 *Mach* (a velocidade do íon depositado pode estar cerca de duas vezes a velocidade do som, onde 1 *Mach*=340 m/s) (ver Apêndice A). As deposições foram realizadas no equipamento ***Plasma-Spray Gun – Metco Perkin Elmer***, do Departamento de Materiais da Engenharia Mecânica na Universidade Estadual de Campinas – Unicamp.

O pó de óxido de titânio e as amostras Ti-6Al-4V e Ti-6Al-7Nb recobertas foram caracterizadas utilizando as seguintes técnicas: espectrometria de emissão por plasma induzido em argônio (ICP), difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) acoplado a um analisador de espectroscopia por espalhamento de energia dispersiva de raios X (EDX) e mapeamento elementar.

3.3 Tratamento de superfície das amostras

3.3.1 Topografia e rugosidade da superfície das ligas Ti-6Al-4V e Ti-6Al-7Nb

A topografia pode ser definida como a morfologia ou configuração de uma superfície. Todas as superfícies possuem irregularidades ou asperezas de diferentes dimensões que se

superpõe à forma da peça, que definem sua topografia e que se pode dividir em três categorias: (a) rugosidade, (b) ondulação e (c) erro de forma. A rugosidade inclui as irregularidades de curto alcance no espaço e a textura superficial inerente ao processo de fabricação. A rugosidade é formada por vales e picos de tamanho variáveis e espaçamento superiores as dimensões moleculares. A ondulação superficial consiste em irregularidade da superfície de espaçamento superior a rugosidade; ao passo que o erro de forma é um desvio grande da forma nominal da peça.

As irregularidades superficiais, e por tanto a rugosidade, é o resultado acumulativo de alguns, ou todos, os seguintes fatores: a estrutura cristalina, o processo de fabricação, e a engenharia de superfícies aplicada, podendo ser mecânico (lixado), ataque químico e outros visando aumentar a superfície para aderir e proporcionar a coesão entre as partículas do recobrimento por geração de tensões superficiais de contração, intertravamento de camadas, aumento da área de interação e descontaminação da superfície (MARQUES, 2003) que combinado com um tratamento químico ou termoquímico, podem favorecer o processo de osseointegração.

As superfícies das ligas Ti-6Al-4V e Ti-6Al-7Nb, com tamanho de 20 mm de diâmetro por 2 mm de espessura, sem depósito de TiO₂, foram tratados mecanicamente por uma lixa de SiC de granulometria 180 mesh, em seguida limpas em solução de álcool e acetona por 30 minutos em ultra-som, lavadas com água estilada e seca.

3.3.2 Tratamento termoquímico: NaOH

O fato da formação da apatita ocorrer somente no tecido ósseo é atribuído à elevada energia de ativação necessária para sua nucleação homogênea nesses fluídos corporais. Portanto, se um material sintético possuir algum tipo de grupo funcional que possa fornecer sítios efetivos para a nucleação da apatita na superfície, terá facilidade para ser recoberto pois, uma

vez que a apatita esteja nucleada, os núcleos crescerão espontaneamente consumindo íons cálcio e fosfato dos fluídos do organismo (KOKUBO, 1998). Baseado na premissa de que a presença destes grupos funcionais é um dos principais pré-requisito para obtenção dos recobrimentos de apatita, as amostras com suas modificações específicas (lixadas ou com depósito de TiO₂), foram submetidas a um tratamento em uma solução de NaOH (5,0 mol.L⁻¹) por 24 horas a 60 °C. Após este tratamento, foram secas em estufa por 3 horas a 60 °C.

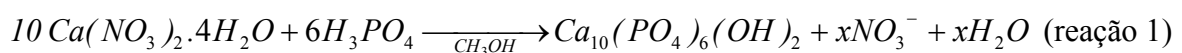
3.4 Processo sol-gel

3.4.1 Obtenção do pó de HA

Na intenção de se ajustar à metodologia escolhida, optou-se em trabalhar inicialmente com o pó do material. Posteriormente o precursor do pó foi utilizado para recobrir as ligas Ti-6Al-4V e Ti-6Al-7Nb com e sem TiO₂.

Portanto, o sol a ser utilizado tanto como precursor do pó como dos filmes de apatitas foram preparados a partir da reação de 14,1005g Ca(NO₃)₂.4H₂O e 2,541mL H₃PO₄, dissolvidos em metanol. Realizou-se a mistura em pH≈2,0 e em uma razão estequiométrica cálcio/fosfato:1,67, (reação 1).

Para obtenção do pó, aqueceu-se o sol precursor por um período de 24h a 100°C em uma placa de aquecimento dentro de capela para que se procedesse a eliminação do solvente. Em seguida o pó foi triturado em um almofariz e tratado termicamente em diferentes temperaturas, visando o acompanhamento microestrutural e cristalográfico do material. O material sintetizado foi comparado com uma hidroxiapatita comercial fornecida pela empresa CONSULMAT.



3.4.2 Recobrimentos de HA

As amostras de Ti-6Al-4V e Ti-6Al-7Nb, com e sem depósito de TiO₂, após tratamento termoquímico descrito no item 3.3.2, foram submetidas ao processo de recobrimento utilizando-se o método *dip-coating*.

As amostras foram imersas por 60s no sol precursor e retiradas a uma velocidade constante de 52mm/min, e submetidas em seguida à tratamento térmico na faixa de temperatura de 100°C a 300°C. Após a deposição de uma ou mais camadas de filme e seus respectivos pré-aquecimentos, as amostras foram calcinadas a temperaturas que variaram de 300°C a 500°C por um período mínimo de 30min para eliminação dos radicais NO₃⁻ e orgânicos, Tabela 8. Em seguida o material foi sinterizado a 700°C para densificação e formação da fase cristalina desejada (HWANG, 1999; HWANG, 2000). A taxa de aquecimento utilizada foi de 5°C/minuto e o resfriamento foi o natural do forno. Todos os tratamentos térmicos foram realizados em atmosfera ambiente.

Os recobrimentos de apatitas foram obtidos utilizando-se quatro procedimentos diferentes que estão resumidos na Tabela 8, após uma vasta investigação realizada. Cada procedimento foi desenvolvido com intuito de alcançar um recobrimento de apatita uniforme e homogêneo e ao mesmo tempo otimizar o processo. Cabe ressaltar que a cada emersão, as amostras eram pré-aquecidas nas respectivas temperaturas e somente na última emersão foram realizadas as etapas de calcinação e sinterização.

Tabela 8. Procedimentos efetuados na obtenção dos recobrimentos de HA.

PROCED.	NºIMERSÕES	CALCINAÇÃO (°C) /TP	SINTERIZAÇÃO (°C) /TP
1	10	500°C/30 min.	700°C/60 min.
2	4	300°C/60 min.	700°C/60 min.
3	3	450°C/30 min.	700°C/60 min.
4	2	300°C/30 min.	700°C/60 min.

PROCED.: procedimentos; TP:TEMPO DE PERMANÊNCIA (min.)

3.5 Caracterização da HA na forma de pó e recobrimento

As superfícies das amostras após tratamento alcalino, sem e com depósito de TiO₂ e após recobrimento de HA sobre as superfícies das ligas Ti-6Al-4V e Ti-6Al-7Nb, e posterior tratamento térmico foram caracterizadas utilizando: difração de raios X, espectroscopia infravermelho (IV), microscopia eletrônica de varredura acoplado a um analisador de espectroscopia por espalhamento de energia dispersiva de raios X e espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X. O pó de HA foi caracterizado empregando-se as seguintes técnicas: análise térmica TG-DSC, FTIR e DRX.

3.6 Caracterizações Físico-Química

3.6.1 Espectrometria de emissão por plasma induzido em argônio (ICP)

Neste trabalho as amostras foram analisadas no Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais - CCDM - UFSCAR. Utilizando-se um Espectrômetro de Emissão Atômica **Atom Scan 25 - Thermo Jarrel Ash** e Analisador Elementar de C e S, **CS-444 - LECO**.

3.6.2 Espectrometria de fluorescência de raios X (XRF)

As ligas Ti-6Al-4V e Ti-6Al-7Nb sem depósito de TiO₂ foram analisadas em um **espectrômetro de Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (EDX-800 RayNy)**, marca **Shimadzu**, que neste caso possui um sistema XRF de energia dispersiva EDS.

3.6.3 Microscopia óptica

Neste trabalho, a microscopia óptica foi realizada em um **Microscópio Óptico Leica DMR**, acoplado a uma estação de **Captura e Análise de Imagens com Software Leica Qwin**.

3.6.4 Microscopia eletrônica de varredura

As análises micromorfológicas e as medidas de espessura do recobrimento de HA sobre as ligas Ti-6Al-4V e Ti-6Al-7Nb foram efetuados na seção transversal das amostras Ti-6Al-4V e Ti-6Al-7Nb, com e sem depósito de TiO₂ foram realizadas com um **Microscópio JEOL-JSM, modelo T-330 A, acoplado com sistema de análise espectroscópica por energia dispersiva – EDS**. Para as análises semi-quantitativas dos elementos e mapeamentos elementares das amostras com depósito de TiO₂ foi utilizado um **Microscópio LEO, modelo 440, acoplado a um analisador dispersivo de energia de Si(Li) com janela de Be, modelo 760 e resolução de 133eV espectroscópica por energia dispersiva – EDS** do Instituto de Química – USP/São Carlos.

3.6.5 Difração de raios X

Para a identificação das fases presentes foram utilizados: **difratômetro de raios X SIEMENS D5000**, com varredura angular entre 10 e 50°, na montagem de Bragg-Brentano, utilizando-se radiação de Cu ($k\alpha_1$) e **difratômetro de raios X da marca Rigaku, modelo Sistema D/MAX – 2100/PC**, utilizando radiação K _{α} do cobre (1,5405Å) com filtro de Ni para radiação K _{β} com um goniômetro theta-theta ULTIMA com velocidade de 2 graus min⁻¹ sendo a fonte de radiação K _{α} do cobre acelerada com potencial de 40kV e uma corrente de 20 mA e varredura angular entre 10 e 50°, na montagem de Bragg-Brentano do Departamento de Química da Faculdade de Ciências-Unesp-Bauru.

3.6.6 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)

As superfícies das ligas Ti-6Al-4V e TiO₂/Ti-6Al-4V tratadas termoquimicamente com NaOH foram caracterizadas em um **Espectromicroscópio da Kratos Analytical, modelo**

XSAM HS, do Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais – UFSCar – São Carlos.

3.6.7 Análises termogravimétricas (TGA) e calorimetria exploratória diferencial (DSC)

As amostras na forma de pó foram analisadas em um equipamento **da NETZSCH modelo STA 409C**, com taxa de aquecimento de 10 K/min em fluxo de ar e com alíquota de 40 ml.min⁻¹ do Departamento de Química da Faculdade de Ciências-UNESP-Bauru.

3.6.8 Espectroscopia infravermelho com transformada de Fourier

Todas as amostras na forma de pó e o recobrimento com apatita e com tratamento térmico, foram analisadas em um **Espectrofotômetro Marca Nicolet, Modelo Magna 760**, com acessório para reflectância difusa Drift Collector no intervalo de 400 a 4000 cm⁻¹ do Departamento de Química da Faculdade de Ciências-UNESP-Bauru.

3.7 Caracterização mecânica do recobrimento de hidroxiapatita

3.7.1 Ensaio de microdureza na escala Vickers

O ensaio de microdureza na escala Vickers realizados nos recobrimentos de hidroxiapatita, foram feitos utilizando um equipamento de microdureza **MICROMET 2003 - BUEHLER**, Figura 12, aplicando uma carga de 300 gf. Foram realizadas dez medidas de penetração em cada amostra com dimensões de 10mm x 5mmx1,5mm (ver Apêndice B).



Figura 12. Equipamento MICROMET 2003 – BUEHLER utilizado para o ensaio de microdureza Vickers.

3.7.2 Ensaio de flexão em três pontos

Os ensaio de flexão em três pontos dos recobrimentos de hidroxiapatita sobre as ligas Ti-6Al-4V e Ti-6Al-7Nb com e sem TiO₂ após sinterização, foram realizados em barras retangulares com dimensões de 25 mm x 5 mm x 1,5 mm. A distância entre os dois apoios laterais foi de 1,5 cm, Figura 13 (ver Apêndice C).

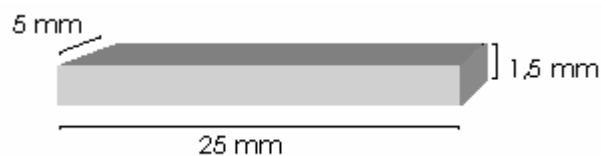


Figura 13. Dimensão dos corpos de prova utilizados nos ensaios de flexão em 3 pontos.

Os ensaios foram efetuados em 5 corpos de prova de cada amostra, utilizando uma tensão de 500 MPa, pré-estabelecida de acordo com a curva tensão-deformação do Ti-6Al-4V da região do regime elástico. A velocidade utilizada foi de 0,1 mm/min. Para isto foi utilizado o equipamento **MTS 810 (Material Test System)** da Faculdade de Odontologia UNESP - Araraquara, Figura 14.

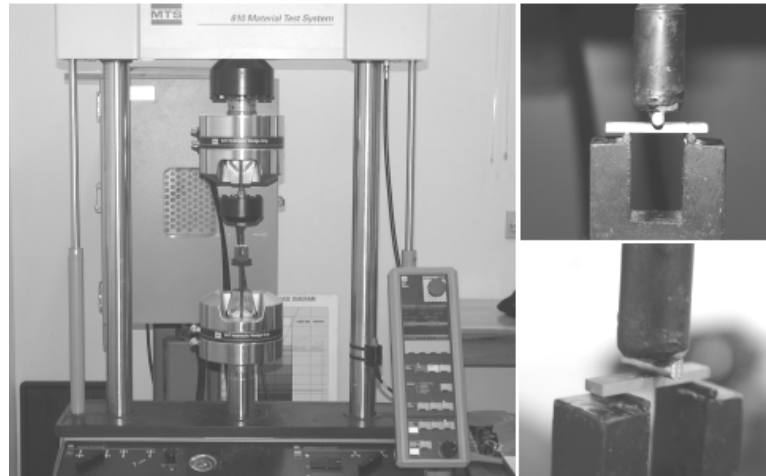


Figura 14. Equipamento Material Test System – MST 810 utilizado para o ensaio de Flexão em três pontos.

4. RESULTADO E DISCUSSÃO

4.1 Espectrometria de fluorescência de raios X

O uso de normas técnicas específicas faz-se necessário quando se utiliza biomateriais, pois esses materiais deverão ter as propriedades desejadas dentro de determinadas condições metalúrgicas.

A tabela 9 apresenta os resultados das análises por fluorescência de raios X para as ligas Ti-6Al-4V e Ti-6Al-7Nb. Os resultados mostraram que as concentrações estão dentro dos intervalos máximos permitidos pelas normas ASTM (*American Society for Testing and Materials*) específicas para aplicações como biomateriais.

Tabela 9. Composição química da ligas Ti-6Al-4V ELI e Ti-6Al-7Nb (%m/m).

Elementos (% máx.)	Ti-6Al-4V	Ti-6Al-4V ELI (ASTM F136-98)	Ti-6Al-7Nb	Ti-6Al-7Nb (ASTM F1295-97a)
O	-	0,13	-	0,20
N	-	0,05	-	0,05
C	-	0,08	-	0,08
H	-	0,12	-	0,009
Ta	-	-	-	0,5
Fe	0,23	0,25	0,14	0,25
Al	6,5	5,5 a 6,5	6,5	5,5-6,5
V	3,2	3,5 a 4,5	-	-
Nb	-	-	7,17	6,5-7,5
Ti	Balanço	Balanço	Balanço	Balanço

Os elementos N, C e O não foram identificados, pois as concentrações possivelmente devem estar abaixo do limite de detecção e determinação do equipamento.

4.2 Microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura

A liga comercial Ti-6Al-4V como recebida, Figura 15 (a e b), apresentou uma microestrutura bifásica refinada, onde a região clara é a fase α e a região escura a fase β , Figura 15b. Essa microestrutura é devida as presenças do alumínio que é um α estabilizador e do vanádio que é um beta estabilizador e ao processo termomecânico na qual a liga foi submetida durante a fabricação (LOPES, 2002).

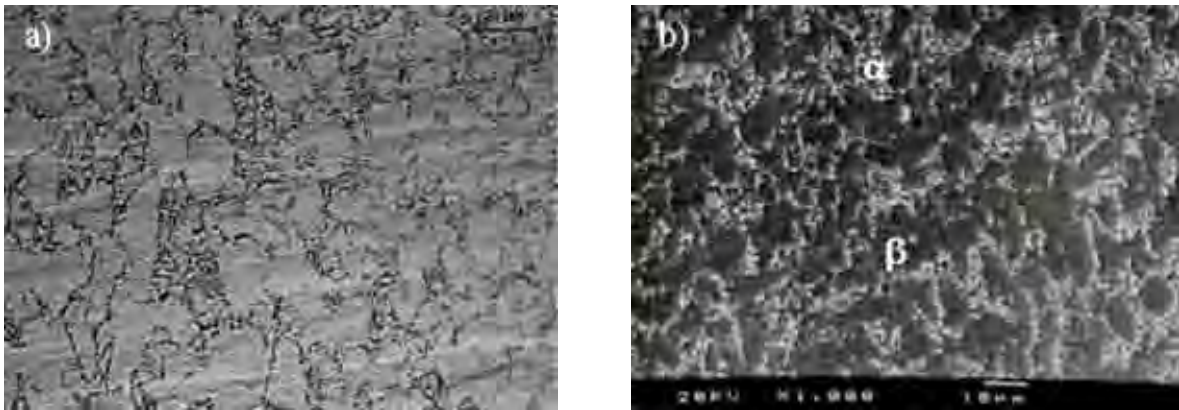


Figura 15. Micrografias da liga Ti-6Al-4V (a) MO (b) MEV.

A liga comercial Ti-6Al-7Nb, Figura 16 (a e b), apresentou uma microestrutura bastante uniforme e distribuição da fase α - equiaxial envolvida pela fase β nos contornos de grão, características de materiais tratados termo-mecanicamente de acordo com as especificações contidas na literatura, Figura 16b (COLLINGS, 1994). Microestrutura similar também foi observada por Chaves em estudos anteriores (CHAVES, 2001).

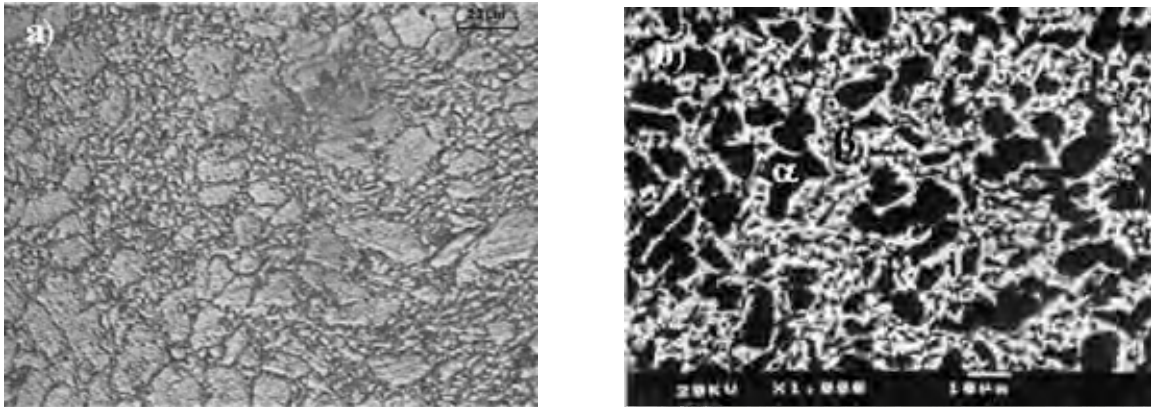


Figura 16. Micrografias da liga Ti-6Al-7Nb (a) MO (b) MEV.

4.3 Espectrometria de emissão por plasma induzido em argônio

A tabela 10 apresenta os resultados obtidos para o pó e depósito de óxido de titânio. Foram detectadas quantidades de oxigênio e de titânio distintas e diferentes da composição nominal. Sugerindo que esta diferença com relação ao material de partida se deve provavelmente a decomposição térmica do pó de TiO_2 . Considerando que a temperatura na saída da pistola pode atingir aproximadamente $1500^\circ C$, o pó de dióxido de titânio certamente sofrerá dissociação atômica que posteriormente se recombinará na superfície com outros elementos presentes nos substratos. No plasma o processo de atomização dos constituintes, interação e formação de compostos são muito rápidos, não permitindo que o equilíbrio termodinâmico se estabeleça, podendo ocorrer as seguintes reações (ALENCAR, 2002).

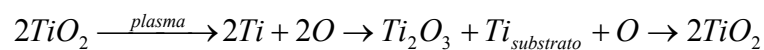


Tabela 10. Composição do Pó e depósito de TiO_2 (%m/m)

Elementos (% máx)	Composição Nominal (%)	Pó de TiO_2	Depósito
O	40	25,13	19,54
N	-	1,663	0,01098
Ti	60	Balanço	Balanço

4.4 Superfície do depósito de TiO_2 sobre as ligas Ti-6Al-4V e Ti-6Al-7Nb

A Figura 17 apresenta o diagrama de fases da parte rica em oxigênio Ti-O. Pode ser visualizada a formação de vários tipos de óxidos a diferentes temperaturas (SORENSEN, 1981). Estes óxidos que possuem cátions em vários estados de oxidação, quando submetidos a altas temperaturas além de apresentarem uma mistura de óxidos estequiométricos, podem apresentar óxidos não-estequiométricos.

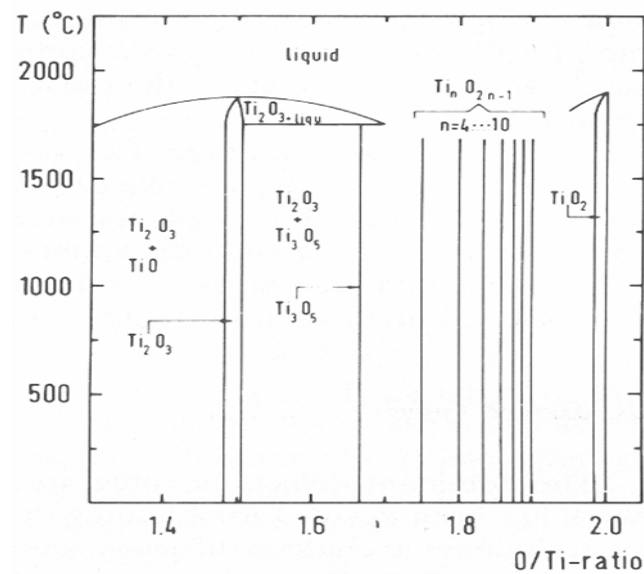


Figura 17. Diagrama de fases Ti-O parte rica em oxigênio (SORENSEN, 1981).

O processo *plasma-spray* atinge temperaturas altíssimas ($\sim 20.000^\circ\text{C}$), porém o tempo de resfriamento de uma partícula é da ordem de 10^{-7} a 10^{-6} segundos (ZAAT, 1983). Como cada partícula atinge o substrato depois de 0,1s após a outra partícula ter chegado, ou seja, 10^6 vezes o tempo de resfriamento da partícula, conclui-se assim que o processo de transferência de calor de uma partícula não é influenciado pela outra. Estudo realizado por Zaat (ZAAT, 1983), demonstrou que existe uma relação entre a condutividade térmica e a capacidade calorífica que descreve como as partículas e o substrato ganham, perdem e transferem calor. Dessa relação se comprova que ocorre a fusão do substrato somente se for depositado por

plasma-spray metais refratários (Mo, W, Ta, Nb). A modificação físico-química da superfície dos substratos através desse depósito de TiO_2 , apresenta uma estrutura composta por uma mistura de óxidos estequiométricos e não-estequiométricos com diferentes estabilidades termodinâmicas (diferentes entalpias), aumenta o poder de ancoragem ao osso neoformado, possibilitando a osseointegração facilitando a interação com íons Ca^{2+} e PO_4^{3-} .

As micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura da superfície do depósito de TiO_2 sobre Ti-6Al-4V são apresentadas na Figura 18 (a e b). Na Figura 18a pode ser visualizada uma morfologia com elevada rugosidade e com um maior aumento, Figura 18b, observa-se uma superfície característica dos depósitos realizados pela técnica de *plasma-spray* (HERMAN, 1988; COSTALES & MEJIDO, 2001). Esses depósitos são realizados na forma de várias camadas, com aspecto lamelar, e são compostos por partículas fundidas, parcialmente fundidas e por alguns vazios entre as camadas depositadas, como pode ser observado na Figura 5b. A morfologia do depósito é bastante rugosa e porosa (MARQUES, 2003; COSTALES & MEJIDO, 2001).

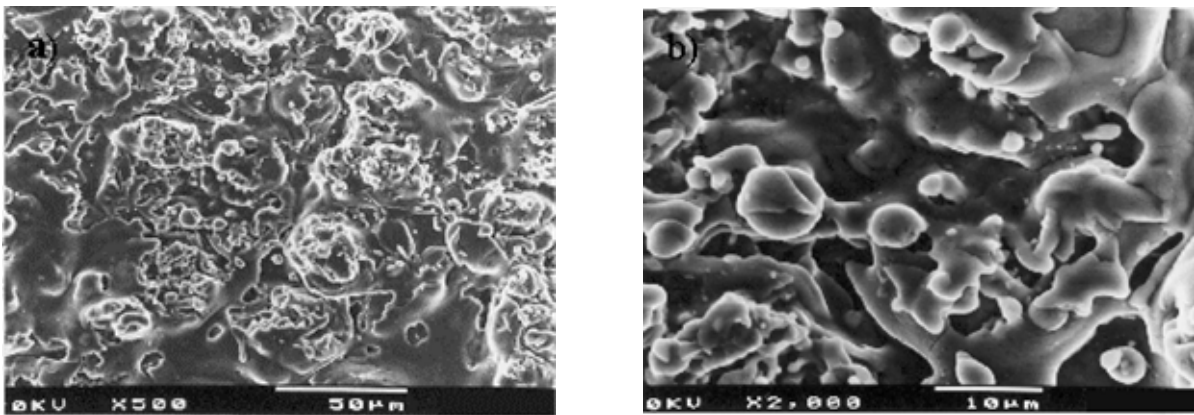


Figura 18. Micrografias do depósito de TiO_2 sobre Ti-6Al-4V.

O depósito de TiO_2 realizado sobre a liga Ti-6Al-7Nb, Figura 19 (a e b), apresentou as mesmas características observadas para o depósito de TiO_2 sobre Ti-6Al-4V.

Nos depósitos de TiO_2 foram observadas pequenas trincas, Figuras 18 e 19, que segundo a literatura são geradas por tensões residuais resultante do efeito térmico (ZAAT, 1983; COSTALES & MEJIDO, 2001).

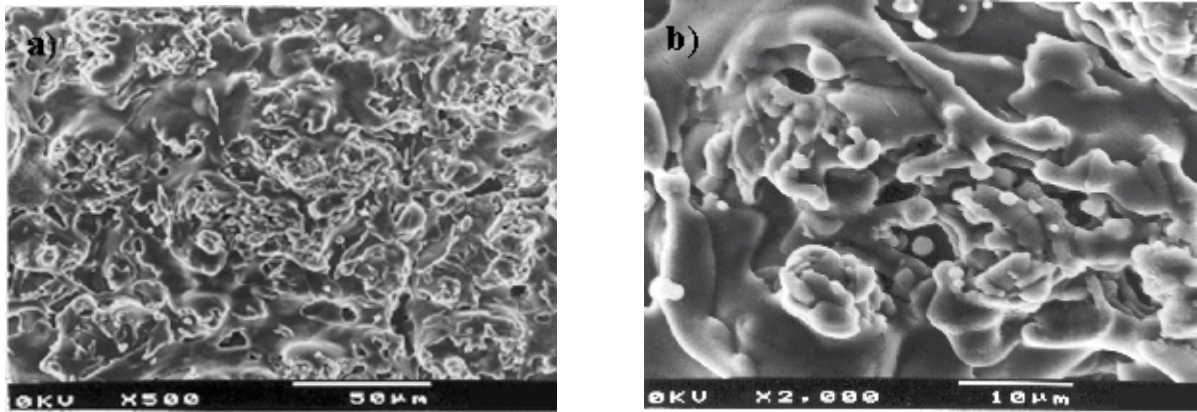


Figura 19. Micrografias do depósito de TiO_2 sobre o Ti-6Al-7Nb.

4.4.1 Mapeamento elementar e análise pontual da interface TiO_2 / Ti-6Al-4V e TiO_2 / Ti-6Al-7Nb empregando-se MEV/EDS

A Figura 20a apresenta a região da secção substrato/depósito para a liga Ti-6Al-4V onde foram realizados os mapeamentos dos elementos Ti, Al, V e O. Na Figura 20b, que corresponde ao mapeamento de oxigênio, observa-se que a quantidade de oxigênio detectada no depósito é muito maior que a do substrato, provavelmente pode estar relacionado com a existência de vários óxidos que compõe o depósito. O mapeamento feito para o alumínio, Figura 20c, apresenta uma maior quantidade no substrato, o que já era esperado devido este metal fazer parte da composição da liga. Pode ser observado no mapeamento do vanádio, Figura 20d, a existência de uma grande quantidade de vanádio no depósito, provavelmente, isto ocorreu durante a preparação da amostra, a qual foi lixada e polida, podendo ter sido arrastado o elemento presente no substrato para o depósito. O mapeamento realizado para o

titânio, mostrado na Figura 20e, também apresenta uma maior quantidade do elemento no substrato que no depósito como era esperado.

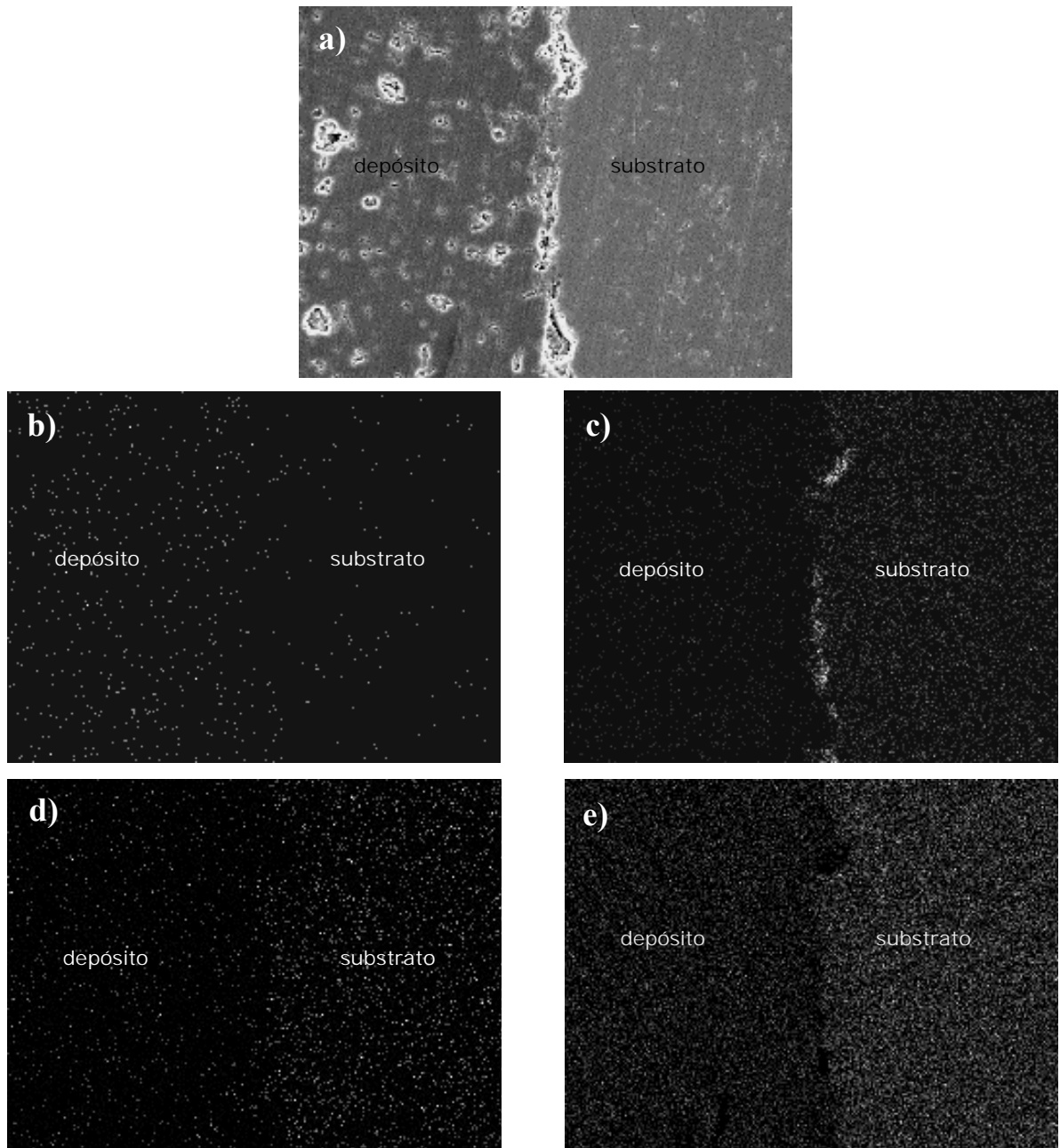


Figura 20. Mapeamento da seção transversal do substrato-recobrimento (a) região da foto mapeada, (b) mapeamento do oxigênio, (c) mapeamento do alumínio, (d) mapeamento do vanádio e (e) mapeamento do titânio. Aumento: 1000X.

A Figura 21a apresenta a região da secção depósito/substrato para a liga Ti-6Al-7Nb onde foram realizados os mapeamentos dos elementos Ti, Al, Nb e O. Na Figura 21b pode ser observado que a quantidade de oxigênio (pontos claros) encontrado no depósito é muito maior

em relação ao substrato. O mapeamento feito para o alumínio, Figura 21c, apresenta uma maior quantidade no substrato, o que já era esperado devido este elemento fazer parte da composição do substrato. O mesmo ocorre com o mapeamento do nióbio, Figura 21d. O mapeamento realizado para o titânio, apresenta uma maior quantidade do metal no substrato que no depósito como era esperado, Figura 21e.

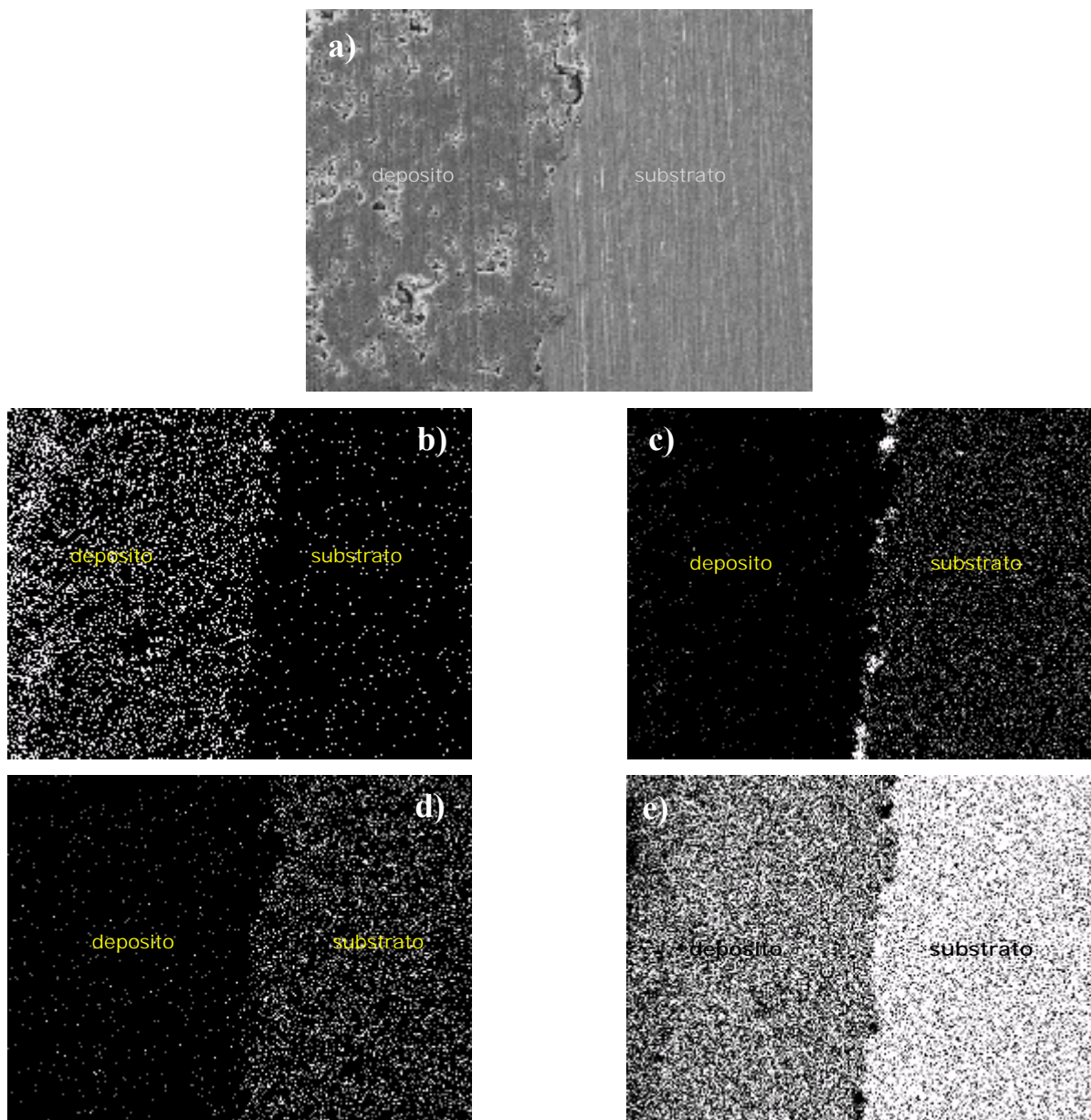


Figura 21. Mapeamento da seção transversal do substrato-recobrimento (a) região da foto mapeada, (b) mapeamento do oxigênio, (c) mapeamento do alumínio, (d) mapeamento do nióbio e (e) mapeamento do titânio. Aumento: 1000X.

Os resultados dos mapeamentos dos elementos das ligas Ti-6Al-4V e Ti-6Al-7Nb não foram concludentes sobre a possível difusão de algum elemento do substrato para o depósito ou vice-versa.

A análise química semi-quantitativa pontual na interface depósito/substrato da liga Ti-6Al-4V é mostrada na Figura 22. Essa análise foi realizada em dez diferentes pontos dentro de um intervalo de 50 μ m (representado pelos números de 1 a 10).

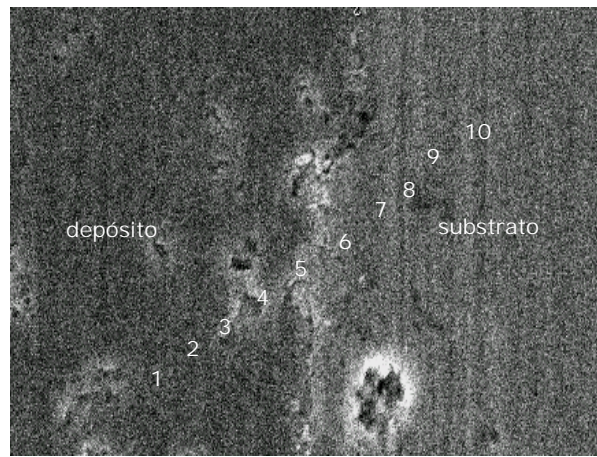


Figura 22 . Análise pontual da interface depósito/substrato para Ti-6Al-4V. Aumento 1000X.

Na Tabela 11, são apresentados os resultados da microanálise com as concentrações de oxigênio, alumínio, vanádio e titânio em cada ponto. Observa-se que quanto mais próximo da região do substrato às quantidades detectadas de vanádio e alumínio aumentam consideravelmente (ponto 5). Um outro fato interessante é a quantidade de oxigênio encontrado na região do substrato (ponto 6), que pode estar associado à difusão de oxigênio do depósito para o interior do substrato. Essa difusão é possível devido no estado plasma ocorrer dissociações em átomos do TiO_2 e também como o substrato atinge uma temperatura alta provavelmente pode existir uma camada superficial “fundida” onde ocorre a difusão do oxigênio, podendo ser considerado a ocorrência de uma forte interação entre o substrato e o depósito uma vez que existe a interdifusão entre eles (MARQUES, 2003).

Como ilustração, a Figura 23 mostra o resultado de uma análise realizada por EDS no ponto 10 da amostra, Figura 22. Observa-se a presença do Ti, Al e V referentes à composição do substrato.

Tabela 11. Resultados da microanálise por EDS para Ti-6Al-4V (%m/m).

	Pontos	Elementos			
		Ti	Al	V	O
Depósito	1	38,9	0,2*	0,5*	60,2
	2	60,3	0,1*	0,7*	38,9
	3	43,6	0,1*	0,5*	55,7
	4	51,4	0,2*	0,3*	47,8
Interface	5	56,3	5,8	2,6	35,2
Substrato	6	71,5	5,2	2,3	20,9
	7	75,9	4,7	3,1	16,2
	8	77,1	4,8	3,4	14,7
	9	72,8	4,8	2,9	19,6
	10	77,2	4,8	3,5	14,5

* os valores encontrados estão próximos da margem de erro do equipamento, sendo que o erro equivale a $\pm 0,1$ da porcentagem atômica do elemento

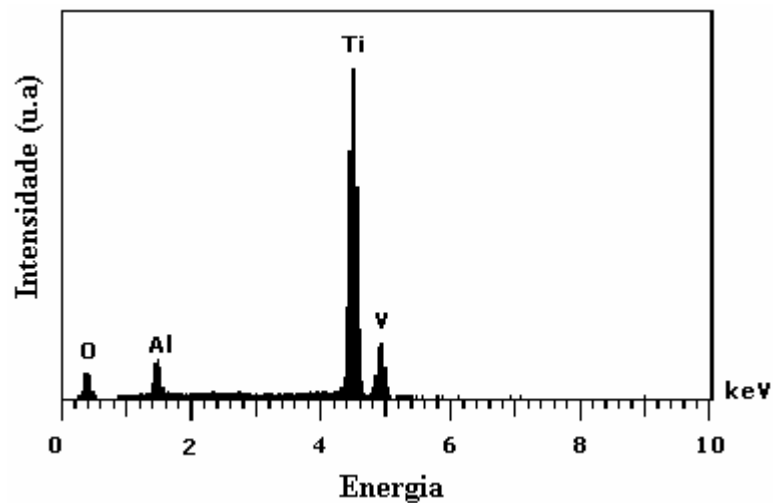


Figura 23. Análise do substrato da liga Ti-6Al-4V por EDS.

A Figura 24 apresenta a região onde foi realizada a análise química semi-quantitativa pontual na interface depósito/substrato da liga Ti-6Al-7Nb. Essa análise foi realizada em dez pontos diferentes dentro de um intervalo de $50\mu\text{m}$ (representado pelos números de 1 a 10).

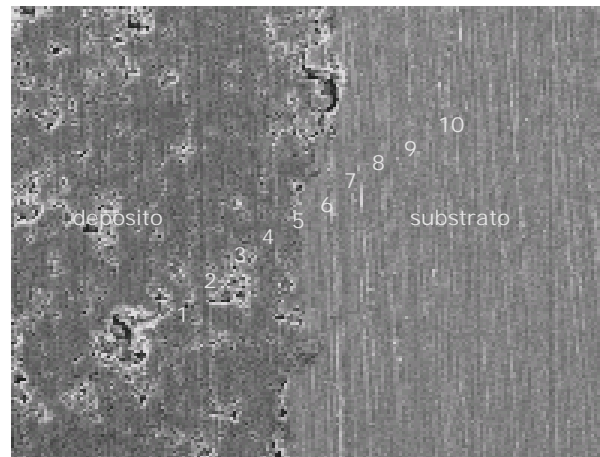


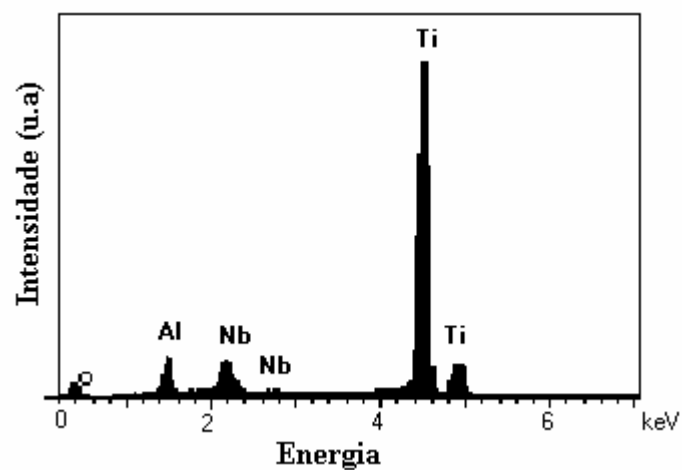
Figura 24. - Análise pontual da interface depósito/substrato para Ti-6Al-7Nb. Aumento 1000X.

Os resultados da microanálise com as concentrações de oxigênio, alumínio, nióbio e titânio em cada ponto são apresentados, Tabela 12. Pode ser observado que a quantidade de oxigênio diminui significativamente no ponto 6, porém existe a difusão do oxigênio do depósito para o interior do substrato. A não quantificação dos elementos nióbio e alumínio, na região do depósito, pode estar relacionado com as quantidades destes serem menores do que as mínimas detectadas pelo equipamento, apesar de não ser esperada a presença no depósito.

Tabela 12. Resultados da microanálise por EDS para Ti-6Al-7Nb (%m/m).

	Pontos	Elementos			
		Ti	Al	Nb	O
Depósito	1	70,0	-	-	29,9
	2	66,0	-	-	33,9
	3	64,9	-	-	35,1
	4	59,4	-	-	40,6
Interface	5	65,4	-	-	34,6
Substrato	6	80,4	8,2	4,2	7,2
	7	86,9	3,9	5,5	3,6
	8	87,8	5,2	4,1	2,8
	9	83,6	3,6	10,3	2,4
	10	84,6	3,9	8,9	2,5

A Figura 25 apresenta os resultados obtidos por EDS realizado no ponto 10 da amostra, Figura 24, apenas como ilustração de todas as microanálise realizadas em cada ponto. Observa-se a presença do Ti, Al, Nb e O referentes à composição da liga na região do substrato.

**Figura 25.** Análise do substrato da liga Ti-6Al-7Nb por EDS.

4.5 Difração de raios X

Os difratogramas de raios X realizados para as ligas Ti-6Al-4V e Ti-6Al-7Nb apresentaram os picos referentes aos planos hkl do Ti metálico correspondente à ficha 44-1294 (JCPDS, 2003). Comparando-se os difratogramas das ligas Ti-6Al-4V e Ti-6Al-7Nb, nota-se que esses são similares. A baixa concentração dos elementos adicionados, (6 e 4% (em massa) na liga Ti-6Al-4V e (6 e 7% (em massa) na liga Ti-6Al-7Nb) respectivamente, não foram suficientes para serem detectados pela difração de raios X, ou ainda, não existem fichas padrões do JCPDS que possam aferir as ligas em estudo, Figura 26.

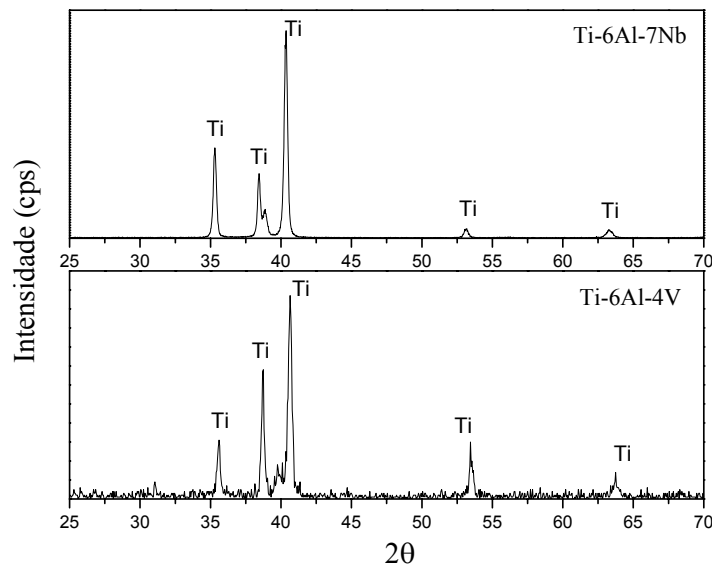


Figura 26. Difratogramas de raios X das ligas Ti-6Al-4V e Ti-6Al-7Nb.

Na Figura 27 são apresentados os difratogramas obtidos do pó de TiO_2 , utilizado como material de partida, e do depósito realizado sobre os substratos Ti-6Al-4V e Ti-6Al-7Nb. Na Figura 27a, apenas às linhas de difração da fase rutilo do TiO_2 (n.86-0147) no pó de partida foram observadas, confirmando a informação obtida do fornecedor do material de partida. No difratograma do depósito por *plasma-spray*, Figura 27 (b e c), identificou-se às linhas de difração referentes à fase rutilo do TiO_2 (n.86-0147) e TiO (n.85-2084) (JCPDS, 2003),

mostrando portanto, a diferença de composição entre o material de partida e o depósito. Comprovando-se também os resultados obtidos por ICP, Tabela 10.

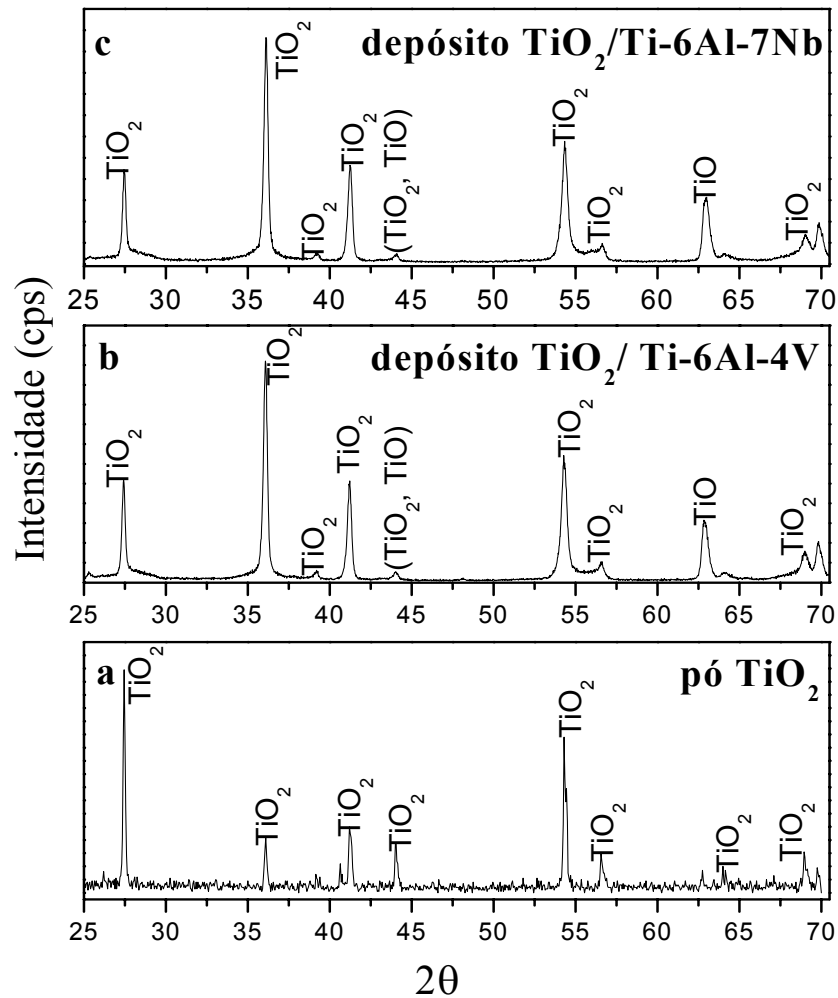


Figura 27. Difratogramas de raios X (a) pó TiO_2 (b) depósito $\text{TiO}_2/\text{Ti-6Al-4V}$ (c) depósito $\text{TiO}_2/\text{Ti-6Al-7Nb}$.

Não foram observadas as fases estequiométricas e não-estequiométricas por difração de raios X, provavelmente por não apresentarem quantidades ou tamanhos de partículas suficientes para que pudessem ser detectadas.

4.6 Caracterização das superfícies submetidas a tratamento termoquímico

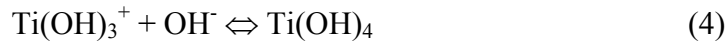
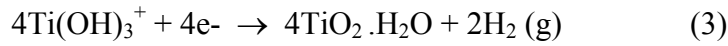
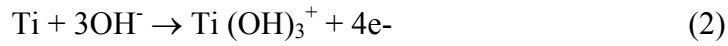
As superfícies das ligas Ti-6Al-4V e Ti- 6Al-7Nb antes e após o tratamento com a solução de NaOH analisadas por microscopia eletrônica de varredura, são apresentadas na Figura 28. Inicialmente as amostras foram submetidas a polimento com uma lixa de granulometria 180 mesh, cuja superfície pode ser observada na Figura 28a e 28c. Esta característica é necessária para aumentar a área superficial proporcionando uma superfície mais ativa para a deposição da apatita. A granulometria da lixa foi selecionada baseada em trabalhos preliminares, onde foi possível concluir que quanto mais polida (lisa) for a superfície mais difícil para se obter um recobrimento uniforme (MARQUES, 2003), e menor é a aderência ao substrato (BERMÚDEZ, 2002).

A camada passiva de óxido de titânio que é formada sobre as ligas mesmo sem tratar, é muito estável. No entanto, esta camada de TiO_2 pode reagir com uma solução de NaOH e formar um hidrogel de titanato alcalino sobre a superfície (KOKUBO, 1996). Esta camada é desidratada e estabilizada como um titanato de sódio parcialmente cristalizada após o tratamento a $60\text{ }^\circ\text{C}$ por 3 horas. Na Figura 28 (b e d) podem ser observadas uma morfologia com a aparência de uma camada microporosa composta de um hidrogel de titanato alcalino formado durante o tratamento alcalino/térmico que segundo estudos realizados por Gil e colaboradores pode ser caracterizado como uma camada de titanato de sódio parcialmente cristalizada contendo pequenas quantidades de uma mistura de titanatos de sódio cristalino ($Na_2Ti_5O_{11}$) e rutilo (TiO_2) (GIL, 2002).

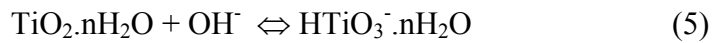
Durante o tratamento com hidróxido de sódio, o óxido de titânio que protege a superfície é dissolvido parcialmente para formar uma solução alcalina devido ao ataque corrosivo dos grupos hidroxila. (KOKUBO, 1996; KOKUBO, 1998; GIL, 2002):



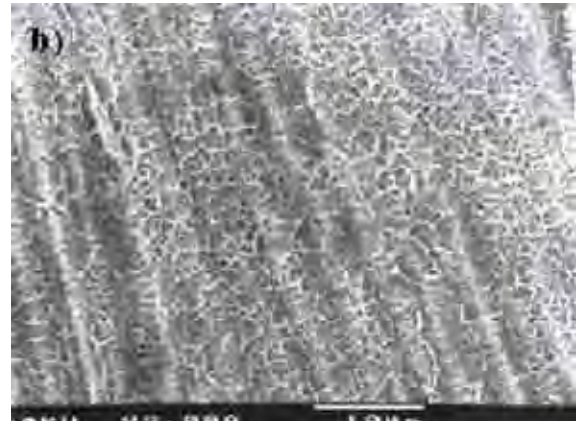
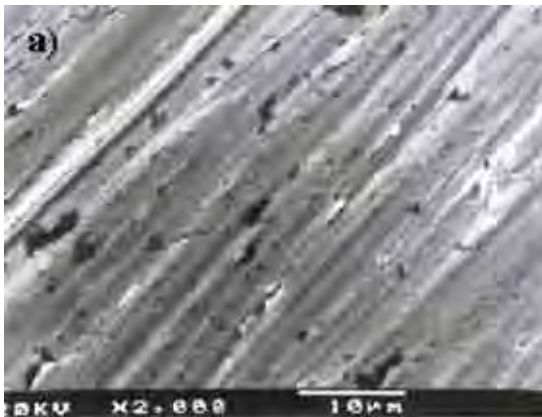
Esta reação ocorre simultaneamente com a hidratação do Ti metálico.



Um ataque adicional da hidroxila a um TiO_2 hidratado produzirá hidratos negativamente carregado sobre a superfície do substrato.



Ti-6Al-4V



Ti-6Al-7Nb

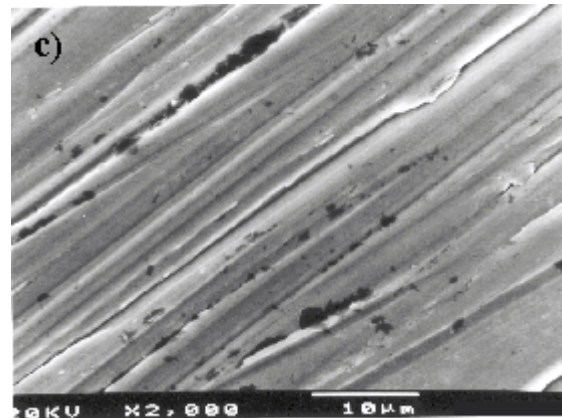
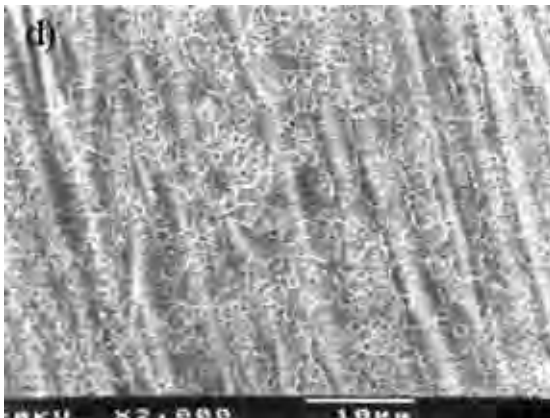


Figura 28. Micrografias da superfície das ligas Ti-6Al-4V e Ti-6Al-7Nb (a e c) antes e (b e d) após

o tratamento termoquímico com uma solução de NaOH.

De acordo com os trabalhos de Kokubo, Kim e Takadama, depois do ataque químico, o titanato tem uma estrutura de gel (KOKUBO, 1996), que é parcialmente cristalizada (KIM, 1997) para titanato de sódio ($\text{Na}_2\text{Ti}_5\text{O}_{11}$) e rutilo (TAKADAMA, 2001). A diferença significativa das propriedades mecânicas do sólido e da interface entre este e o metal é observado, visto que a camada se densifica durante o tratamento a $60^\circ\text{C}/3\text{h}$.

Segundo Ma e colaboradores, a alta temperatura de tratamento térmico ($>600^\circ\text{C}$) após imersão das amostras em NaOH resulta na cristalização da camada de hidrogel, reduzindo a atividade iônica e diminuindo a velocidade de nucleação e formação de HA (MA, 2003) .

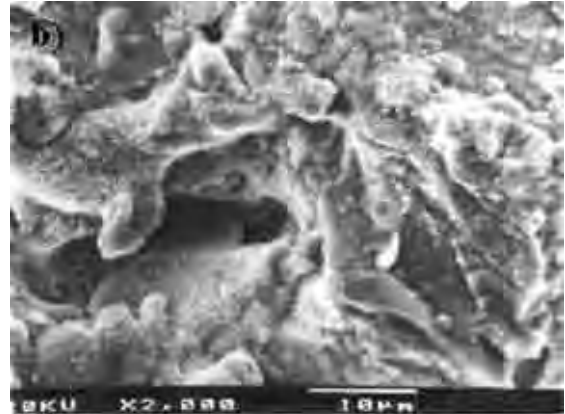
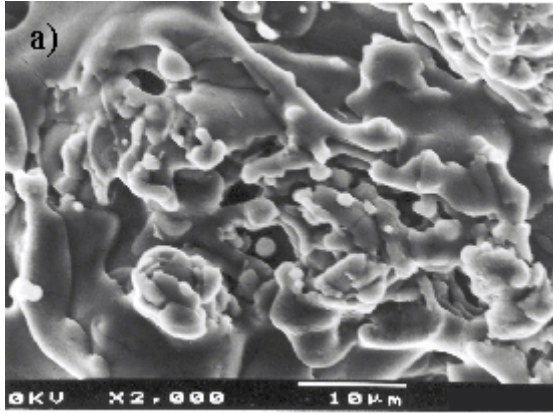
Em trabalho realizado por Kim e colaboradores, foi realizado um teste antes do tratamento térmico do gel, onde uma carga de 5gf danificou a estrutura do titanato de sódio, mas após tratamento ($<600^\circ\text{C}$) foi necessário 30gf (KIM, 1997).

Apesar do substrato com depósito de TiO_2 ser mais favorável ao recobrimento de fosfatos de cálcio devido a uma mistura de óxidos estequiométricos e não-estequiométricos, menos estáveis termodinamicamente na superfície, Figuras 29 (a e c), apresentando uma morfologia porosa e lamelas irregulares, não justapostas, na superfície do TiO_2 depositado sobre as ligas Ti-6Al-4V e Ti-6Al-7Nb, o mesmo também foi tratado com a solução de NaOH, Figura 29 (b e d), para aumentar a atividade da superfície para nucleação da HA. O tratamento da superfície do TiO_2 depositado por *plasma-spray* com NaOH, apresentou uma estrutura fibrosa de titanato de sódio (SHI, 2001), como no tratamento realizado diretamente sobre a superfície das ligas.

Para a confirmação da formação da camada de titanato de sódio foram realizadas difração de raios X, Figura 30, e XPS, Figuras 31 e 32. Na comparação dos picos obtidos com as fichas padrões do JCPDS, foram identificados as fases $\text{Na}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (n.52-1814) e a fase NaTiO_3 (n.37-0345). Os picos identificados correspondentes às fases Ti (n.44-1294) e TiO_2

(n.21-1276) provavelmente estando relacionadas com estes elementos no substrato e a camada formada espontaneamente.

TiO₂/ Ti-6Al-4V



TiO₂ / Ti-6Al-7Nb

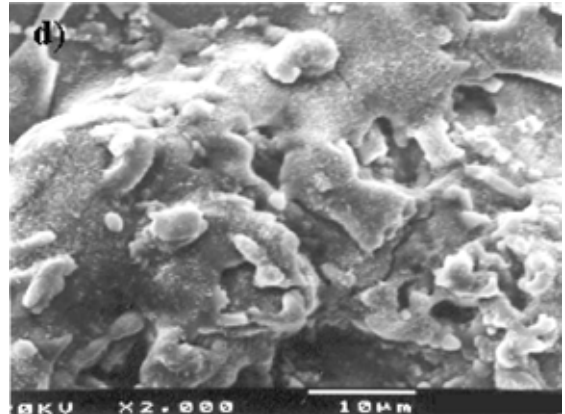
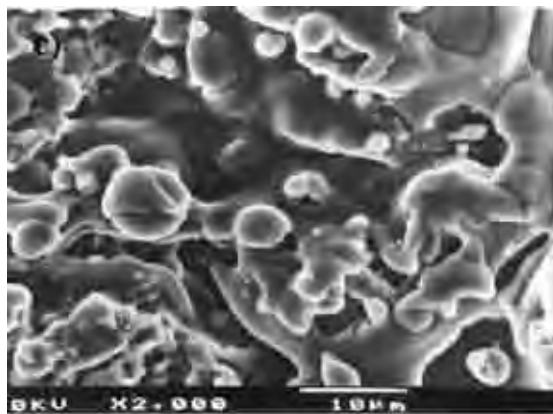


Figura 29. Micrografias da superfície do depósito de TiO₂ sobre Ti-6Al-4V e Ti-6Al-7Nb

(a e c) antes e (b e d) após o tratamento termoquímico com a solução de NaOH.

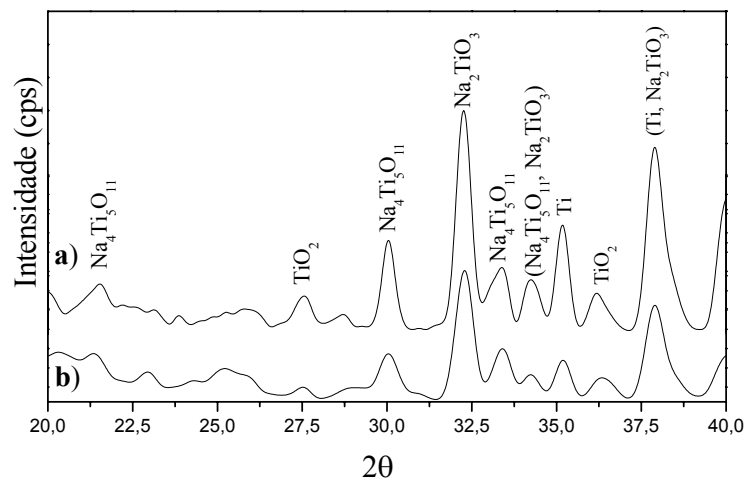


Figura 30. Difratomogramas de raios X (a) Ti-6Al-7Nb (b) Ti-6Al-4V após tratamento com NaOH.

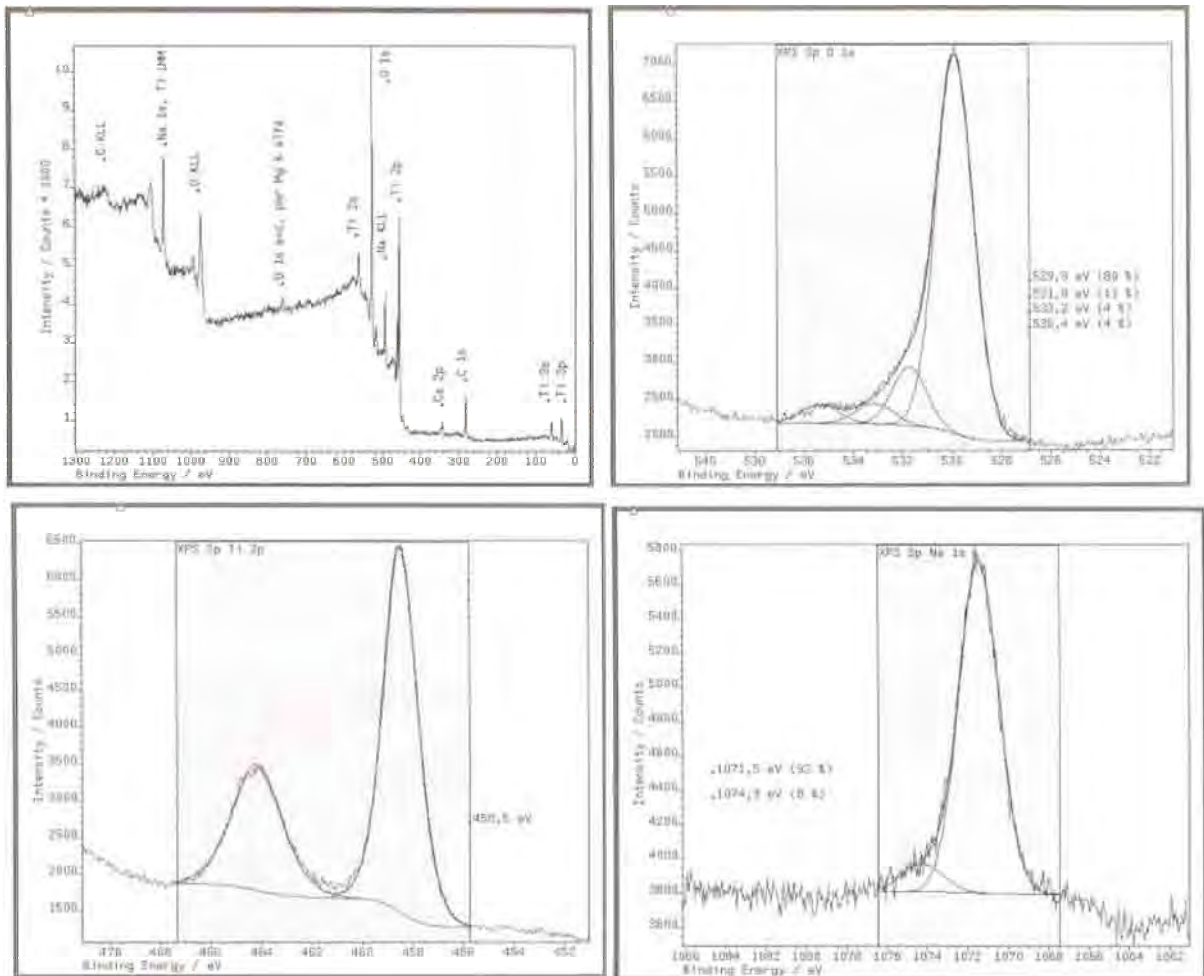
As Figuras 31 e 32 correspondem aos espectros de XPS dos elementos encontrados na superfície das amostras NaOH/Ti-6Al-4V e NaOH/TiO₂/Ti-6Al-4V, respectivamente. Pode ser observado que as energias de ligação do Na 1s e Ti 2p_{3/2}, 1071,5 eV e 458,5 eV para Ti-6Al-4V, e 1071,0 eV e 458,2 eV para Ti-6Al-4V/ TiO₂, foram bastante similares, Tabela 13. Segundo Feng e colaboradores as energias de ligação 458,22 eV e 458,39 eV estão associadas à formação de TiO₂ (FENG, 1999). O oxigênio na superfície do titânio em ambiente úmido pode existir em três estados: TiO₂, Ti-OH básico e Ti-OH ácido ou H₂O. Mao e colaboradores identificaram o aparecimento de três picos com energias de ligação de 532,7; 531,3 e 529,5eV que pode estar associados ao Ti-OH (MAO, 1999). A energia de ligação 529,5 e 529,9 do O1s pode estar associada ao estado Ti-OH básico, pois este é mais ativo na reação química (FENG, 1999). Sendo assim, baseado nos dados obtidos e na literatura consultada pode-se dizer que nas superfícies estudadas provavelmente esteja ocorrendo a formação de TiO₂ e titanato de sódio.

O carbono detectado na análise aparece por ser o contaminante nas superfícies analisadas por XPS, neste caso principalmente devido às amostras terem sido limpas com acetona. Geralmente estas impurezas são removidas por bombardeamento iônico com Ar⁺ durante o processo de limpeza. Neste caso não se optou por este método porque este tipo de limpeza pode alterar o estado de oxidação.

Tabela 13. Valores das energias de ligação (eV) dos componentes dos principais picos fotoelétricos.

As porcentagens entre parênteses, se referem às quantidades relativas de cada componente do respectivo pico.

Amostra	Energia de ligação (eV)			
	C 1s	O 1s	Ti 2p _{3/2}	Na 1s
Ti-6Al-4V atacado por NaOH	284,8 (70%)	529,9 (80%)	458,5 (100%)	1071,5 (92%)
	286,4 (17%)	531,8 (11%)		1074,3 (8%)
	288,6 (13%)	533,2 (4%)		
		535,4 (4%)		
TiO ₂ /Ti-6Al-4V atacado por NaOH	284,8 (80%)	529,4 (79%)	458,2 (100%)	1071,0(92%)
	286,8 (10%)	530,9 (21%)		1073,5 (8%)
	288,8 (10%)			

**Figura 31.** Espectros de XPS da superfície da liga Ti-6Al-4V atacado com uma solução de NaOH

5 mol.L⁻¹.

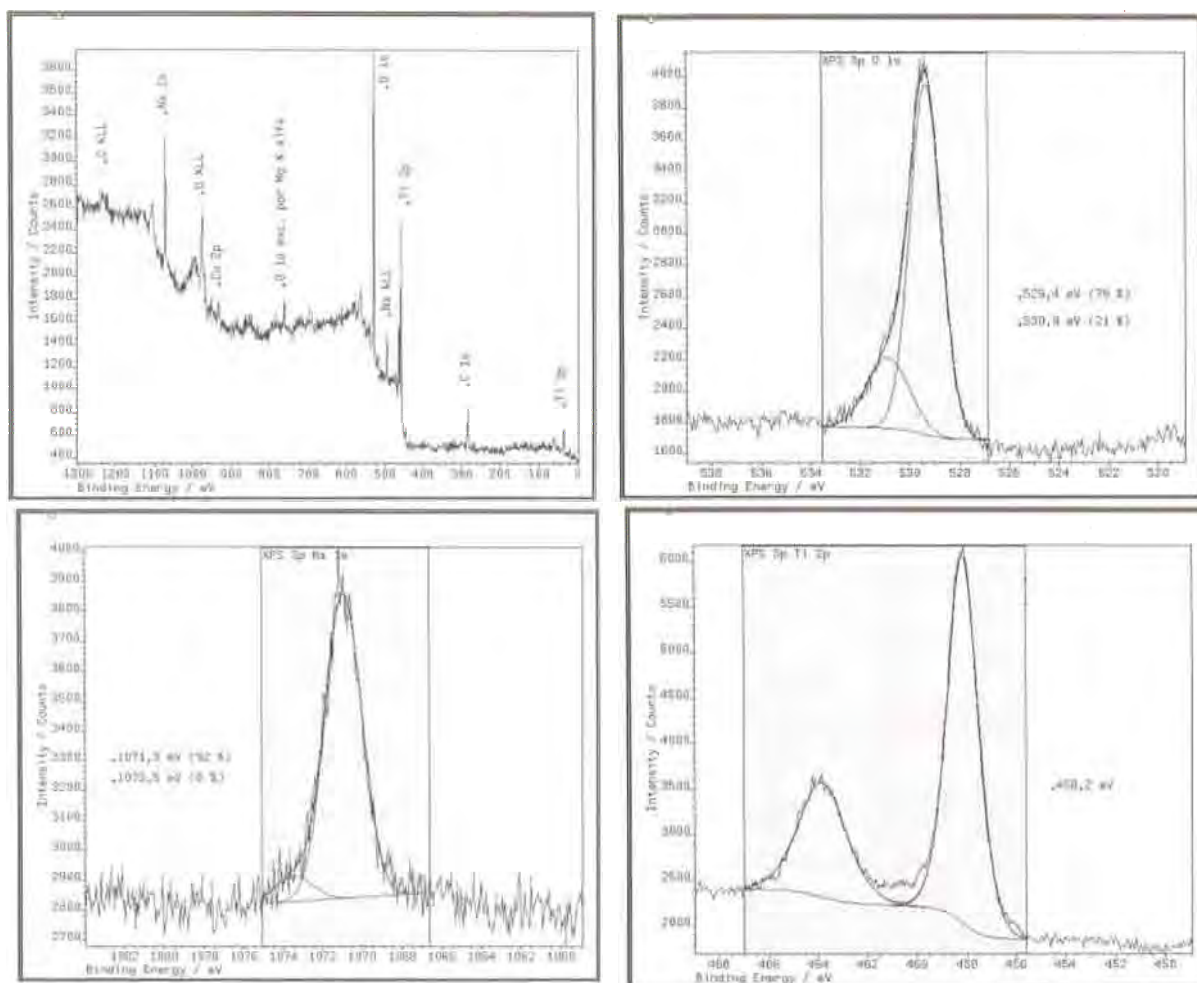


Figura 32. Espectros de XPS da superfície do $\text{TiO}_2/\text{Ti-6Al-4V}$ atacado com uma solução de NaOH 5 mol.L^{-1} .

4.7 Caracterização do Pó de hidroxiapatita

4.7.1 Análise térmica: TGA/DSC

Uma maneira de determinar a temperatura a qual o recobrimento deve ser submetido para obtenção de uma fase cristalográfica de interesse de uma apatita, HA, é realizar análises termogravimétricas (TGA) e exploratória de calorimetria diferencial de varredura (DSC) do pó do sol precursor.

A Figura 33 apresenta as curvas TGA/DSC, onde pode ser observado inicialmente que houve um aumento de massa quando o material foi aquecido de 25°C a 200°C . O aumento de massa parece estar associado a um efeito endotérmico, estes fenômenos podem ser atribuídos

a pequenos rearranjos estruturais e reação de oxidação do metanol. A partir de 200°C a massa diminuiu gradativamente até temperatura de 500°C. Provavelmente se deve à eliminação de solventes uma vez que o fluxo de calor, ainda que pequeno, mostra ser predominantemente exotérmico. Entre 550°C e 580°C, a massa diminuiu drasticamente. Refere-se a um evento endotérmico característico o que pode estar associado à perda de água de hidratação, Figuras 34 e 35. A partir de 580°C a massa sofreu pequenas e gradativas diminuições até 870°C, a partir da qual não se observou alteração significativa de massa. A perda de massa acima de 580°C deve-se provavelmente a transição de fase do fosfato de cálcio (LIU, 2001).

Os comportamentos descritos acima estão de acordo com a análise de FTIR que foi usada para monitorar a evolução dos compostos químicos contidos nos pós tratados em 300°C, 500°C e 700°C, Figura 35.

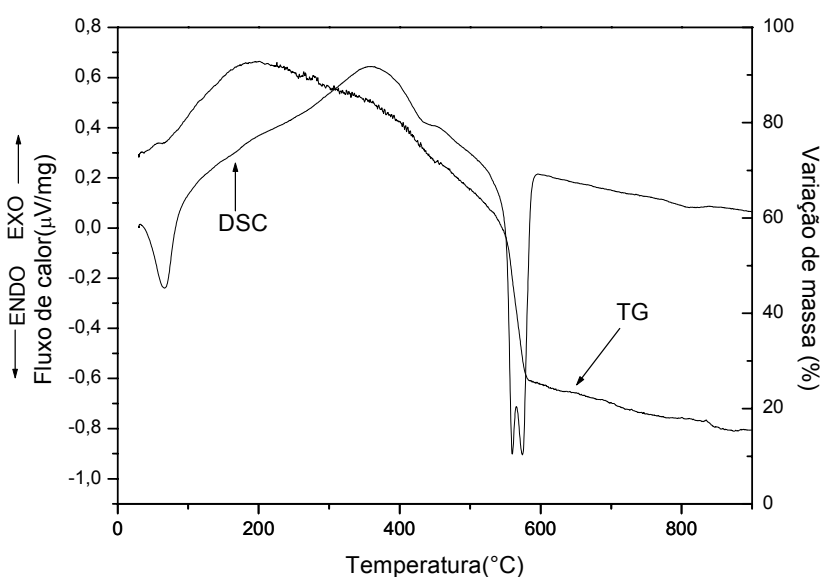


Figura 33. Curvas TGA/DSC do pó obtido do sol precursor seco a 100°C por 12 horas.

4.7.2 Espectroscopia infravermelho com transformada de Fourier

A Figura 34 apresenta os espectros de infravermelho obtidos do pó do sol precursor nas temperaturas de estudo e comparados com uma HA comercial. Os espectros de

infravermelho dos pós-tratados termicamente a 300°C e 500°C são apresentados nas Figuras 34 (c e d). A banda larga entre 3000 e 3700 cm^{-1} pode ser atribuída ao estiramento OH do $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e HA, Tabela 14. A deformação da H_2O pode ser observada em 1640 cm^{-1} . O pico em 1762 cm^{-1} é atribuído ao estiramento N=O do NO_3^- e o pico em 1380 cm^{-1} é atribuído ao estiramento N-O do NO_3^- , como também o pico estreito em 821 cm^{-1} refere-se a deformação do NO_3^- , Figura 34 (c e d). O estiramento PO_4^{3-} apareceu em 1167, 1052 e 963 cm^{-1} e o pico referente à deformação PO_4^{3-} em 572 cm^{-1} . A Figura 34b ilustra o espectro infravermelho do material obtido do tratamento térmico em 700°C. A banda larga observada nos espectros c e d entre 3000 e 3700 cm^{-1} indica a perda completa da água e a desidratação do $\text{Ca}(\text{OH})_2$, onde as intensidades desta banda diminuem com aumento da temperatura, sendo este fato comprovado através da curva TG/DSC, Figura 33. Os picos em 572, 630, 963, 1052 e 1065 cm^{-1} referem-se ao modo vibracional PO_4^{3-} (LIU, 2002, p.1679) e as bandas referentes ao NO_3^- não foram observadas. Uma banda larga no intervalo de 1440-1400 cm^{-1} , Figura 34 (a e b), são atribuídas a vibrações do grupo CO_3^{2-} caracterizando uma apatita carbonatada. A absorção dessas bandas é sensível ao tipo de substituição do CO_3^{2-} . Existem dois tipos de substituições para o íon CO_3^{2-} na rede da apatita, a substituição tipo A que substitui os íons OH^- e a substituição tipo B que substitui o íon PO_4^{3-} (LEGEROS, 2002). No espectro obtido foi possível observar a substituição tipo B do carbonato, a qual provoca uma distorção da rede cristalográfica, contração do eixo-a e expansão do eixo-c, conduzindo a uma apatita de baixa cristalinidade (HWANG, 1999; HWANG, 2000; BEZZI, 2003), a qual é confirmado por FTIR e DRX. A banda próxima a 830 cm^{-1} pode ser relacionada ao modo vibracional HPO_4^{2-} (P-O-H) típica de estrutura OCP, Figura 34b (DEKKER, 2005). A presença de um triplete em aproximadamente 630 cm^{-1} , no lugar de um duplete e uma banda em 3570 cm^{-1} pode estar relacionada com a presença da fase hidroxiapatita (HWANG, 1999; HWANG, 2000; STOCH, 2000; GAN, 2004).

Tabela 14. Modos de vibração FTIR para as amostras a 300, 500, 700°C e comercial.

Modos de vibração	Número de onda (cm ⁻¹)
estiramento OH	3572, 630
estiramento N=O do NO ₃ ⁻	1762, 821
deformação da H ₂ O	3700, 1640
estiramento N-O do NO ₃ ⁻	1380
Estiramento do PO ₄ ³⁻	1167, 1065, 1052
Deformação do PO ₄ ³⁻	963, 572

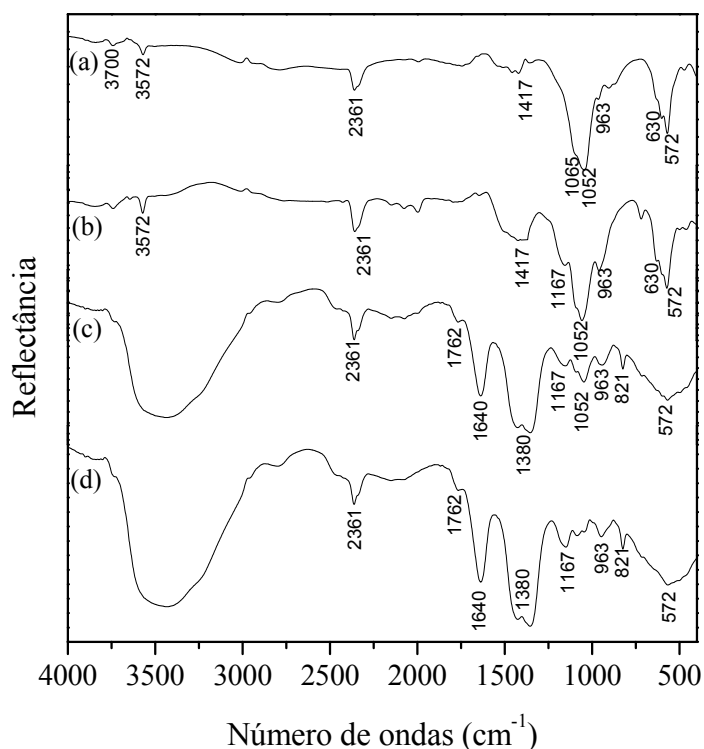


Figura 34. Espectro infravermelho por reflectância difusa de pós de HA calcinados em diferentes temperaturas e comparadas com uma HA comercial. (a) comercial, (b) 700°C, (c) 500°C, (d) 300°C.

4.7.3 Difração de raios X

A Figura 35 (b-d) apresenta os difratogramas obtidos do pó precursor tratado termicamente nas temperaturas de 300°C, 500°C e 700°C e comparados com uma HA comercial, Figura 35a. O difratograma do pó tratado a 300°C, Figura 35d, revelou a presença de CaO segundo JCPDS ficha n° 04-0777 (JCPDS, 2003) como possível resultado da

decomposição do $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ e $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (BEZZI, 2003), bem como a presença da fase OCP que é reconhecida como sendo a precursora da fase HA, porém ainda com uma baixa cristalinidade, comprovando o observado no FTIR. Em 500°C , Figura 35c, a estrutura de HA começou a tornar-se mais pronunciada com os picos de reflexões que correspondem ao (200), (111), (002), (102), (210), (211), (112), (300), (202), (312) e (310), segundo JCPDS ficha n°73-1731 (JCPDS, 2003), o que é confirmado por análise térmica e FTIR. Após o tratamento térmico a 700°C , Figura 35b, o pó apresentou um padrão cristalográfico similar ao da HA comercial, Figura 35a, indicando que o processo final do tratamento térmico é muito eficaz para se obter HA cristalina (FENG, 2005).

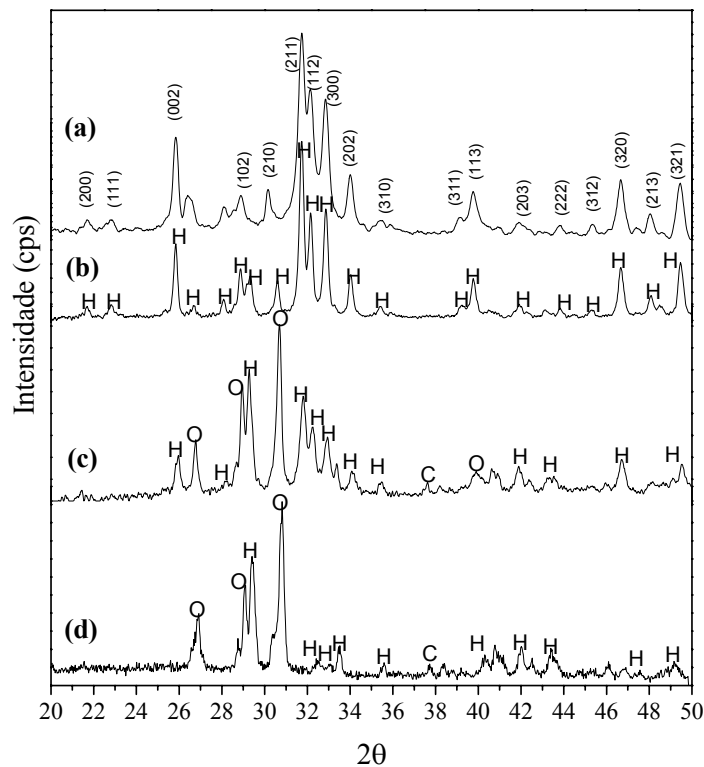


Figura 35. Difratogramas dos pós de HA calcinados em diferentes temperaturas e comparadas com uma HA comercial. (a) comercial, (b) 700°C , (c) 500°C , (d) 300°C . (H)HA, (O) OCP, (C) CaO.

4.7.4 Análises MEV/EDS

A Figura 36a apresenta a imagem de MEV do pó obtido a 100°C por 12 horas e tratado termicamente a 700°C , juntamente com o espectro de EDS que apresenta os íons Ca e

P na proporção 1,67 pertencentes à apatita, fase hidroxiapatita, Figura 36b. Existem aglomerações de vários formatos, dimensões e cristalitos de tamanho médio de $\approx 1\mu\text{m}$, com uma tendência para aglomerar conduzindo a formação de poros sub-micrométricos entre si. As formações dos poros são benéficas, pois permitem a circulação do fluido fisiológico quando é usado na superfície de um biomaterial.

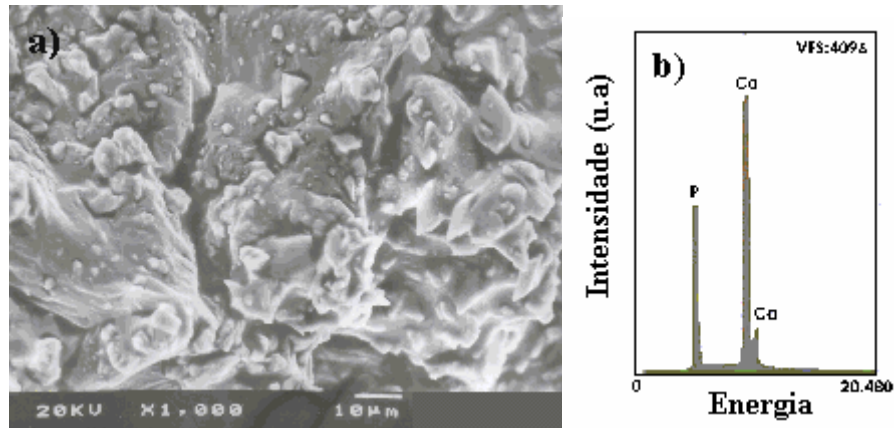


Figura 36. (a) Micrografia do pó de HA obtido via sol-gel tratado termicamente a 700°C (b) espectro de EDS.

4.8 Caracterização dos recobrimentos de hidroxiapatita

O comportamento da superfície das biocerâmicas é um fator chave na resposta do implante. Por isso sua caracterização é importantíssima. Quanto maior for a superfície específica e a porosidade, maior reatividade e, portanto, a cinética mais rápida a resposta biológica (VALLET-REGI, 2003).

Diante do desafio de estabelecer as condições favoráveis na superfície das ligas Ti-6Al-4V e Ti-6Al-7Nb para induzir a formação do recobrimento biocerâmico, a partir do sol precursor proveniente da mistura nitrato de cálcio e ácido fosfórico diluídos em metanol e utilizando o método de deposição *dip-coating*, se tornou necessário à realização de um trabalho inicial exploratório que objetivava conseguir a melhor associação dos seguintes parâmetros: número de camadas, velocidade de emersão, tempo de imersão, temperatura de secagem, temperatura de calcinação e sinterização que influenciam diretamente a obtenção de

um recobrimento com fases de interesse, denso, uniforme e aderente. Outro fator relevante da necessidade da realização desta etapa foi à constatação de pouca publicação de artigos relacionados aos precursores e ligas de titânio utilizados neste trabalho. A seguir são apresentadas as caracterizações dos recobrimentos obtidos de quatro diferentes procedimentos de deposição selecionados durante o trabalho exploratório.

4.8.1 Microscopia eletrônica de varredura

As micrografias dos recobrimentos de apatitas obtidas utilizando-se os procedimentos 1, 2, 3 e 4, Tabela 8, são apresentados nas Figuras 37 a 40 sobre as superfícies das ligas Ti-6Al-4V e Ti-6Al-7Nb sem camada intermediária de TiO_2 . Na Figura 37 (a e b), procedimento 1, pode ser visualizado uma morfologia densa e uniforme com tamanho de partículas esféricas de tamanho médio de $2\mu\text{m}$. Esta morfologia foi observada em estudos anteriores realizados por Liu e Hsieh (LIU, 2001; HSIEH, 2002). As micrografias apresentadas na Figura 38 (a e b), procedimento 2, apresentaram uma morfologia porosa com aglomerados de partículas esféricas de vários tamanhos. No recobrimento obtido pelo procedimento 3, uma morfologia com poucos poros, homogênea e com aglomerados de partículas entre 3 e $5\mu\text{m}$ foram obtidos, Figura 39 (a e b). Na Figura 40 (a e b), procedimento 4, pode ser visualizado uma morfologia densa e uniforme com presença de poros e aglomerados de partículas que variaram entre 2 e $5\mu\text{m}$. Estudos anteriores obtiveram morfologias similares (MAVIS, 2000; YOU, 2001).

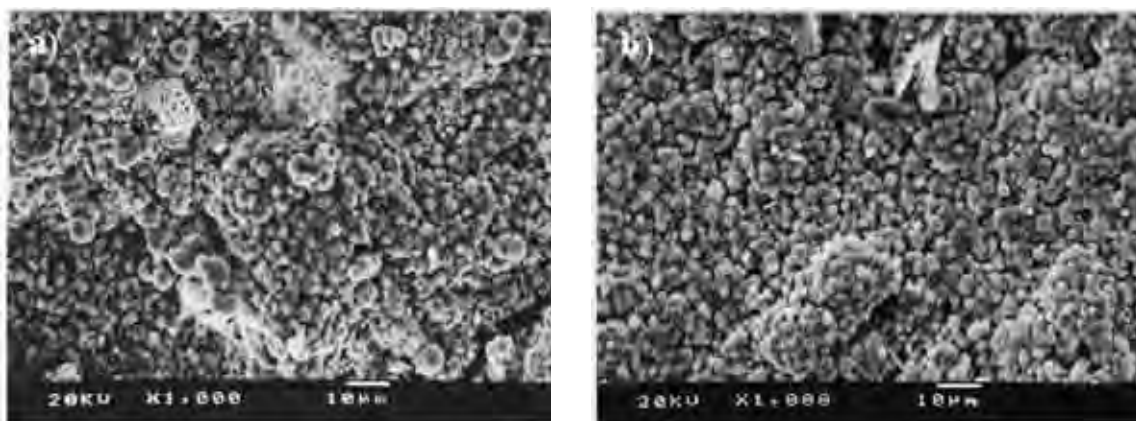


Figura 37. Procedimento 1: Micrografias do recobrimento de hidroxiapatita sobre as superfícies das ligas (a) Ti-6Al-4V, (b) Ti-6Al-7Nb tratados a 700°C.

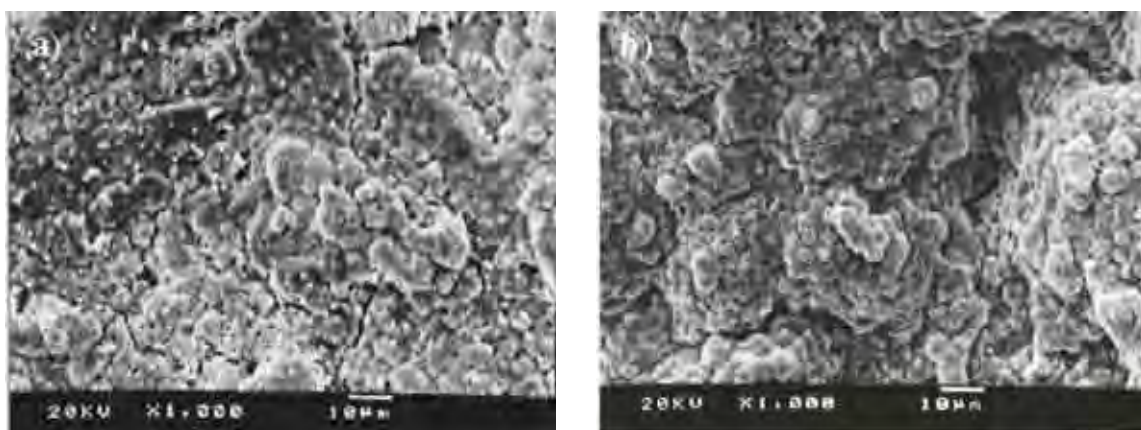


Figura 38. Procedimento 2: Micrografias do recobrimento de hidroxiapatita sobre as superfícies das ligas (a) Ti-6Al-4V, (b) Ti-6Al-7Nb tratados a 700°C.

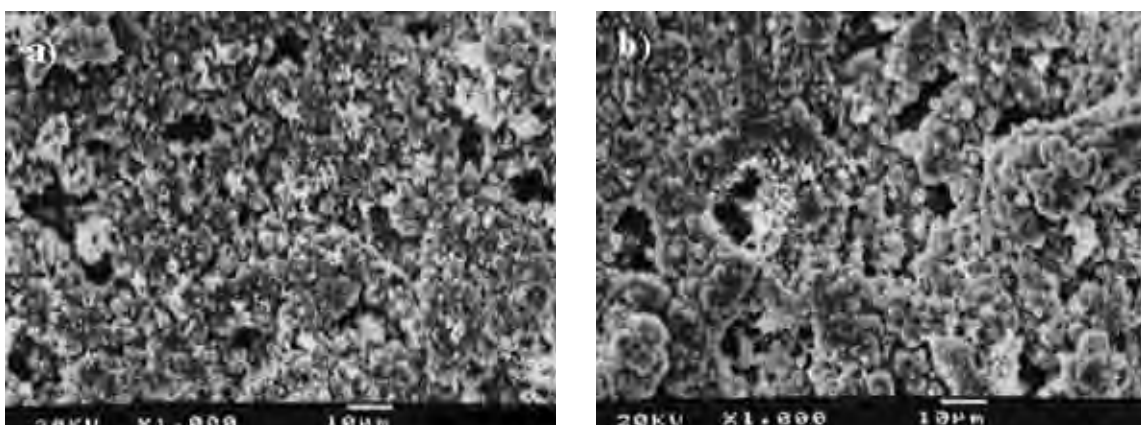


Figura 39. Procedimento 3: Micrografias do recobrimento de hidroxiapatita sobre as superfícies das ligas (a) Ti-6Al-4V, (b) Ti-6Al-7Nb tratados a 700°C.

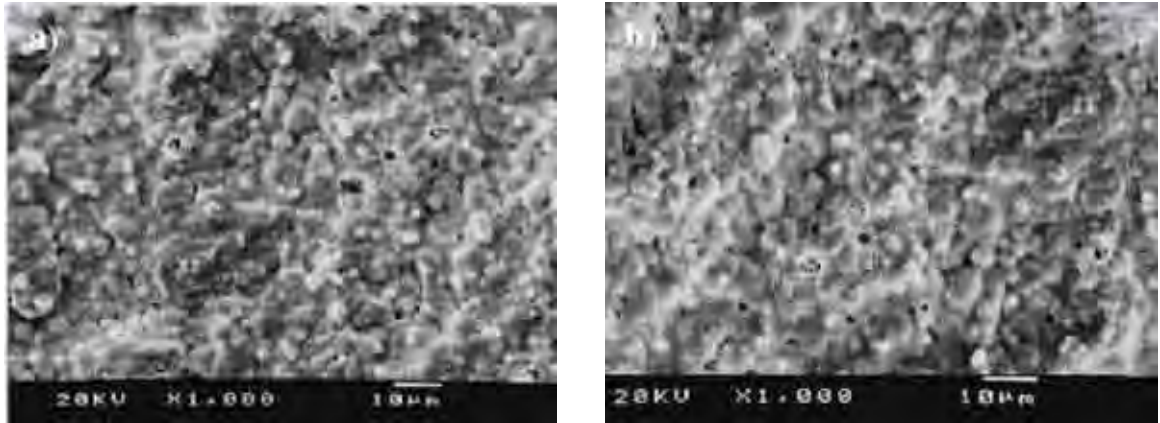


Figura 40. Procedimento 4: Micrografias do recobrimento de hidroxiapatita sobre as superfícies das ligas (a) Ti-6Al-4V, (b) Ti-6Al-7Nb tratados a 700°C.

As micrografias dos recobrimentos de apatitas obtidas utilizando-se os procedimentos 1, 2, 3 e 4 são apresentados nas Figuras 41 a 44 sobre as superfícies das ligas Ti-6Al-4V e Ti-6Al-7Nb com camada intermediária de TiO₂. As morfologias dos recobrimentos foram bastante similares aos realizados sobre as superfícies Ti-6Al-4V e Ti-6Al-7Nb.

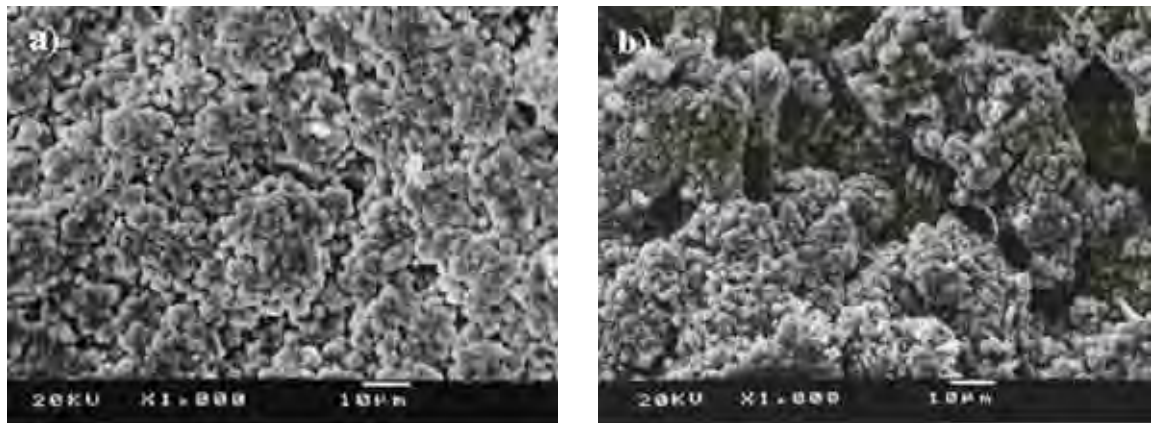


Figura 41. Procedimento 1: Micrografias dos recobrimentos de hidroxiapatita sobre as superfícies das ligas (a) TiO₂/Ti-6Al-4V, (b) TiO₂/Ti-6Al-7Nb tratados a 700°C.

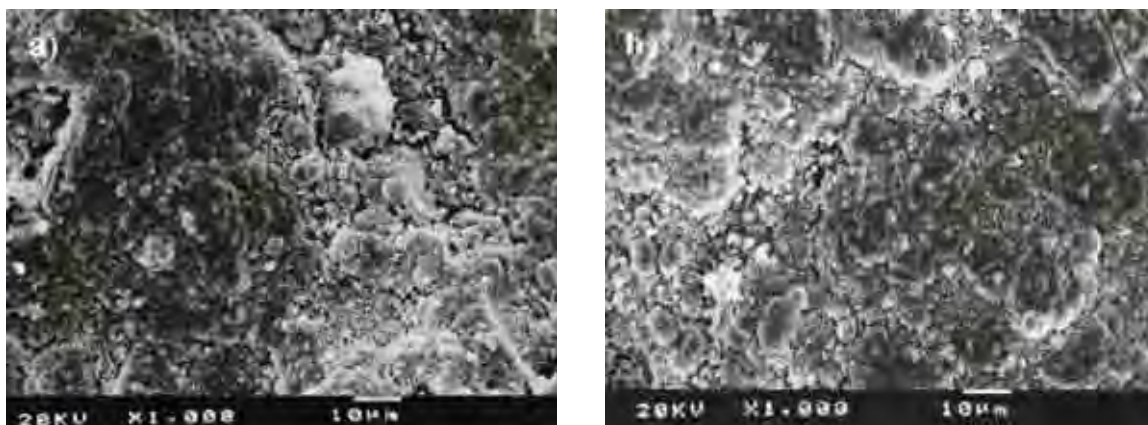


Figura 42. Procedimento 2: Micrografias dos recobrimentos de hidroxiapatita sobre as superfícies das ligas (a)TiO₂/Ti-6Al-4V, (b) TiO₂/Ti-6Al-7Nb tratados a 700°C.

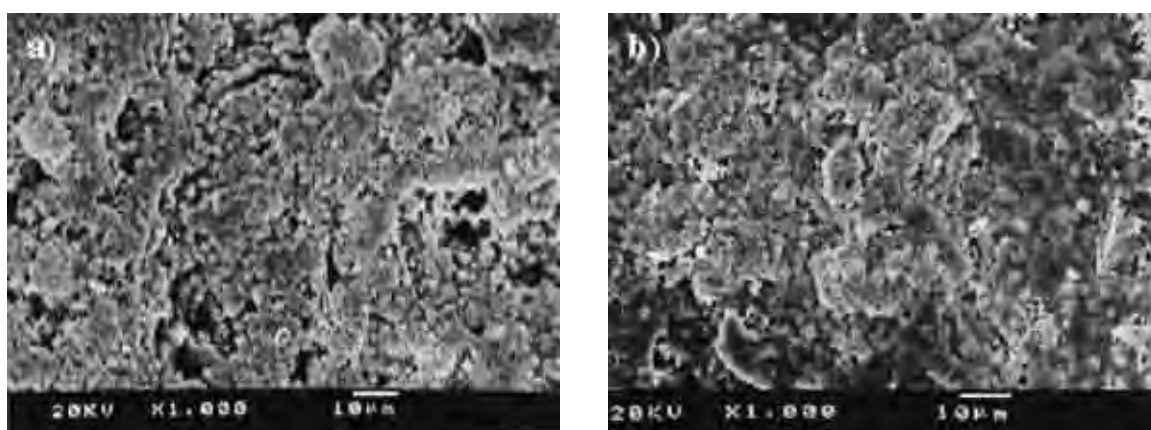


Figura 43. Procedimento 3: Micrografias dos recobrimentos de hidroxiapatita sobre as superfícies das ligas (a)TiO₂/Ti-6Al-4V, (b) TiO₂/Ti-6Al-7Nb tratados a 700°C.

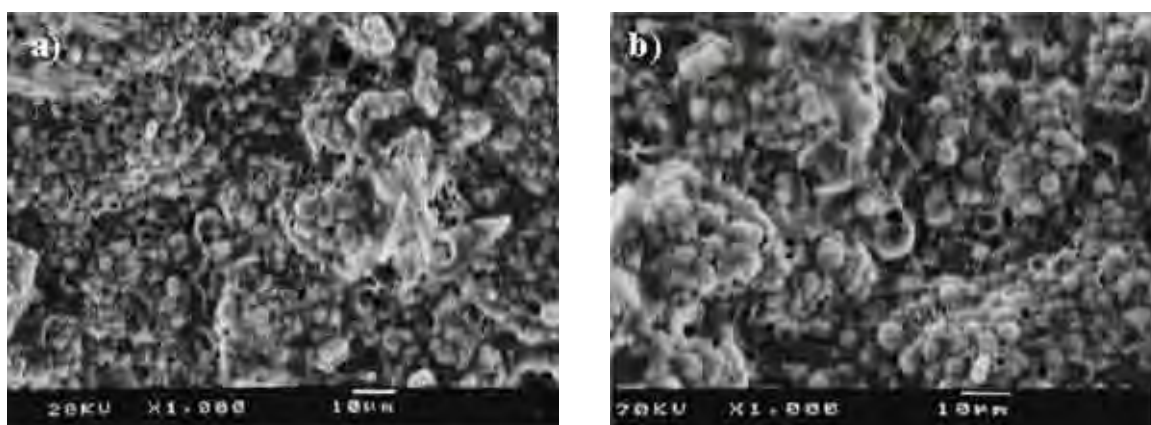


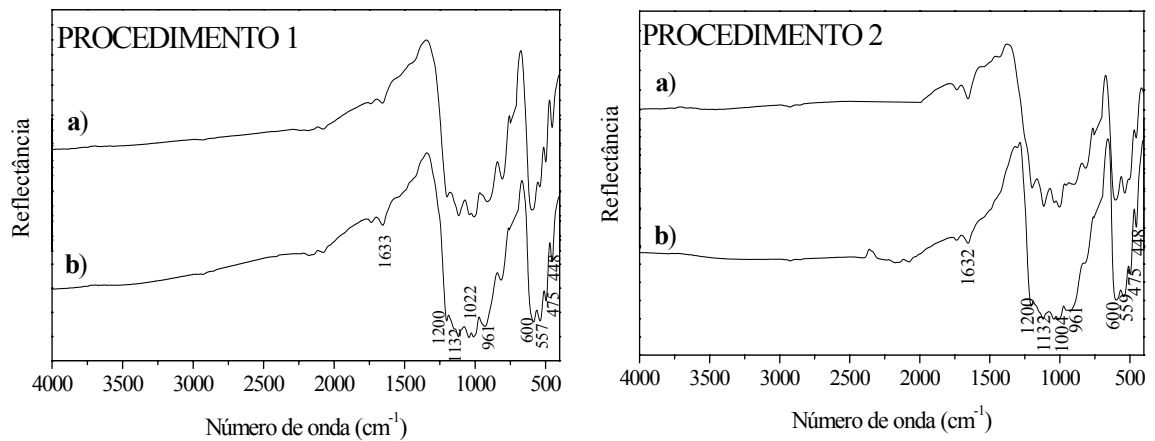
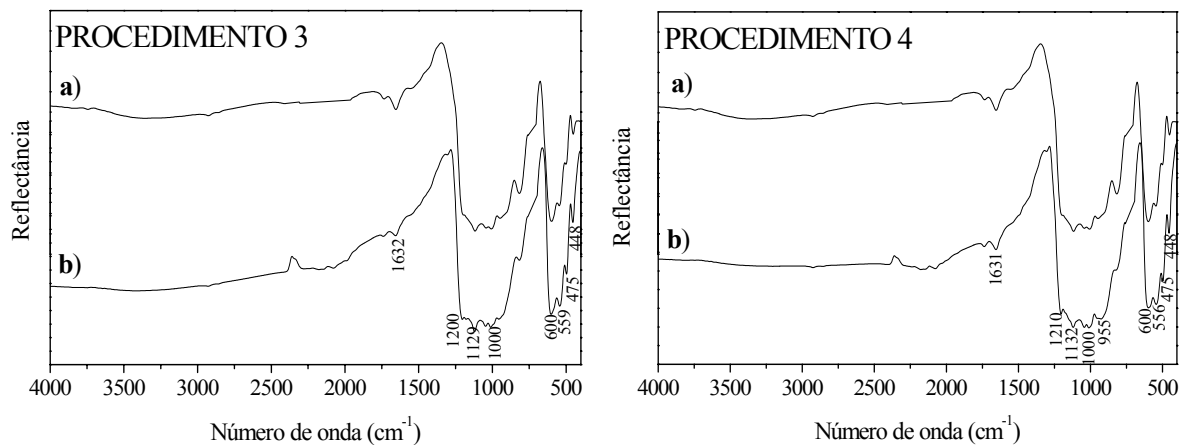
Figura 44. Procedimento 4: Micrografias dos recobrimentos de hidroxiapatita sobre as superfícies das ligas (a)TiO₂/Ti-6Al-4V, (b) TiO₂/Ti-6Al-7Nb tratados a 700°C.

4.8.2 Espectroscopia infravermelho com transformada de Fourier

O espectro de infravermelho utilizando o método DRIFT dos recobrimentos de hidroxiapatita obtidos dos quatro procedimentos sobre as ligas Ti-6Al-4V e Ti-6Al-7Nb sem e com a camada intermediária de TiO₂ são apresentados nas Figuras 45 a 48. Os espectros apresentaram grupos fosfatos (920-1200 cm⁻¹) e hidroxilas (3570 cm⁻¹, 630 cm⁻¹) (STOCH, 2005). Os grupos fosfatos, teoricamente, apresentam quatro modos vibracionais (STOCH, 1999; STOCH, 2000; GAN & PILLIAR, 2004), Tabela 15. Os espectros obtidos dos recobrimentos realizados sobre a superfície das ligas Ti-6Al-4V e Ti-6Al-7Nb sem camada de TiO₂, são apresentados nas Figuras 45 (a e b), 46 (a e b). O modo vibracional do estiramento simétrico (ν_1) P-O foi detectado em aproximadamente 961 cm⁻¹, as bandas detectadas em 475-440 cm⁻¹ corresponderam ao modo vibracional de deformação (ν_2) do grupo PO₄³⁻, e o modo vibração do estiramento assimétrico (ν_3) P-O foi caracterizado por uma banda intensa e complexa no intervalo de 1200-980 cm⁻¹ (RUSSEL, 1996) e as bandas detectadas em 610-560 cm⁻¹ correspondem ao modo vibracional de deformação (ν_4) O-P-O dos grupos PO₄³⁻ e que segundo Liu e colaboradores (LIU, 2002) são típicos de estrutura apatitas. As ausências das bandas características do grupo OH estrutural da hidroxiapatita em aproximadamente 3570 e 630 cm⁻¹, pode ser atribuído a uma perturbação dos modos de estiramento e deformação na superfície da apatita pelas ligações de hidrogênio dos íons OH das moléculas de água na superfície (STOCH, 1999), pois utilizando a técnica de difração de raios X, Figuras 49 e 50, comprovou-se a existência da fase HA. A banda detectada em aproximadamente 1630 cm⁻¹ representa o modo vibracional de deformação da água que pode estar indicando a existência de água absorvida no recobrimento (ANEE, 2003; KURIAKOSE, 2004).

Tabela 15. Modos de vibração FTIR para os recobrimentos de hidroxiapatita.

Modos de vibração	Número de onda (cm^{-1})
Estiramento OH	3570, 630
deformação da H_2O	~ 1630
estiramento (ν_1 e ν_3) PO_4^{3-}	961; 1200-980
deformação (ν_2 e ν_4) PO_4^{3-}	475-440; 610-650

**Figura 45.** FTIR dos recobrimentos de hidroxiapatita sobre as superfícies (a) Ti-6Al-4V, (b) Ti-6Al-7Nb tratados a 700°C . Procedimentos 1 e 2.**Figura 46.** FTIR dos recobrimentos de hidroxiapatita sobre as superfícies (a) Ti-6Al-4V, (b) Ti-6Al-7Nb tratados a 700°C . Procedimentos 3 e 4.

As Figuras 47 (a e b), 48 (a e b) apresentam os espectros obtidos dos recobrimentos realizados sobre as superfícies $\text{TiO}_2/\text{Ti-6Al-4V}$ e $\text{TiO}_2/\text{Ti-6Al-7Nb}$. As bandas características

da HA (MANSO, 2002) foram observadas em todos os recobrimentos em maior ou menor intensidade. Os grupos OH estruturais da HA em 3570 e 630 cm^{-1} , segundo Suchanek e colaboradores (SUCHANEK, 2002) são característicos de HA estequiométrica, Tabela 15. Os demais modos vibracionais detectados nos recobrimentos foram similares aos apresentados e discutidos anteriormente.

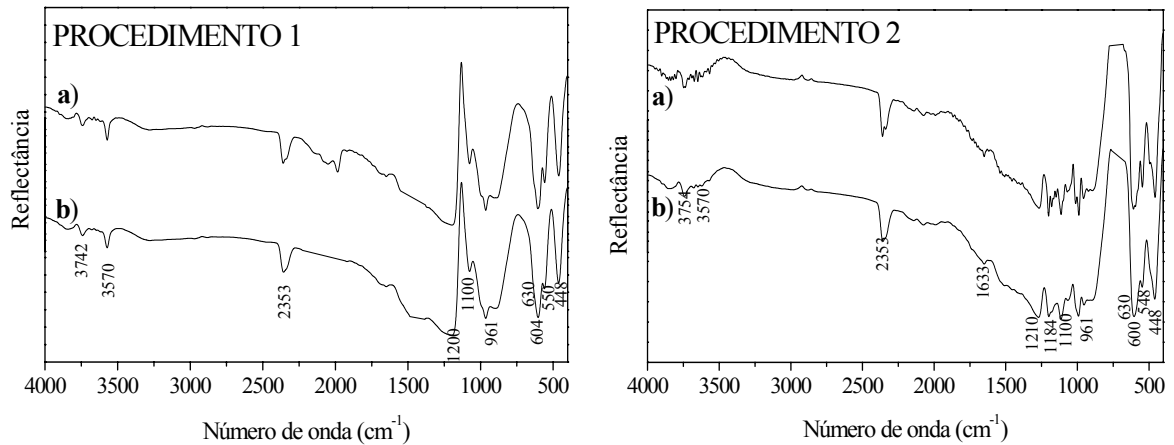


Figura 47. FTIR dos recobrimentos de hidroxiapatita sobre as superfícies (a) $\text{TiO}_2/\text{Ti-6Al-4V}$, (b) $\text{TiO}_2/\text{Ti-6Al-7Nb}$ tratados a 700°C . Procedimentos 1 e 2.

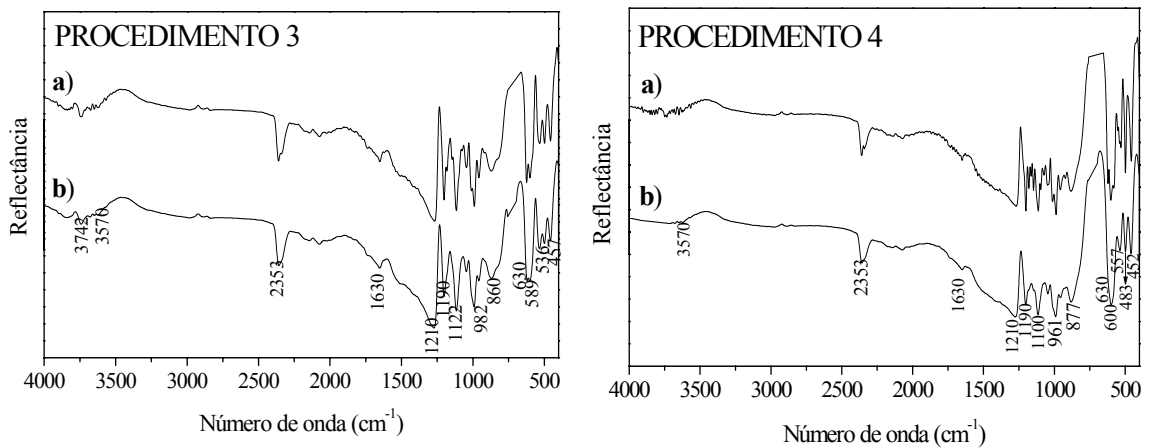
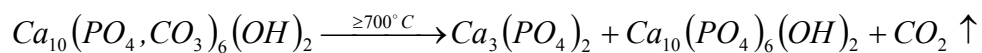


Figura 48. FTIR dos recobrimentos de hidroxiapatita sobre as superfícies (a) $\text{TiO}_2/\text{Ti-6Al-4V}$, (b) $\text{TiO}_2/\text{Ti-6Al-7Nb}$ tratados a 700°C . Procedimentos 3 e 4.

4.8.3 Difração de raios X

Os difratogramas de raios X dos recobrimentos de hidroxiapatita obtidos dos quatro procedimentos sobre as ligas Ti-6Al-4V e Ti-6Al-7Nb sem a camada intermediária de TiO₂ são apresentados nas Figuras 49 (a e b) e 50 (a e b). Os valores de 2θ localizados dentro do intervalo entre 30 e 34°, correspondem aos picos principais da fase HA, porém comparando-se os valores de 2θ obtidos com os difratogramas padrões do JCPDS (JCPDS, 2003), foram identificados à existência das fases HA e β-TCP. Geralmente, no processo sol-gel a formação da fase β-TCP pode estar relacionada à decomposição da fase hidroxiapatita carbonatada em temperaturas elevadas (WENG, 1998). Este dado foi confirmado por Hwang e colaboradores que após estudo da evolução estrutural de recobrimentos de HA pelo processo sol-gel sobre substratos de Ti-6Al-4V e Si (100) concluiu que a formação da fase β-TCP poderia ser atribuído à decomposição da HA carbonatada durante o tratamento térmico em 700°C (HWANG, 1999). O estudo realizado por Le Geros também relacionou o aparecimento da fase β-TCP junto a HA, com a decomposição da HA carbonatada após o tratamento térmico, de acordo com a seguinte reação (LEGEROS & LEGEROS, 1993):



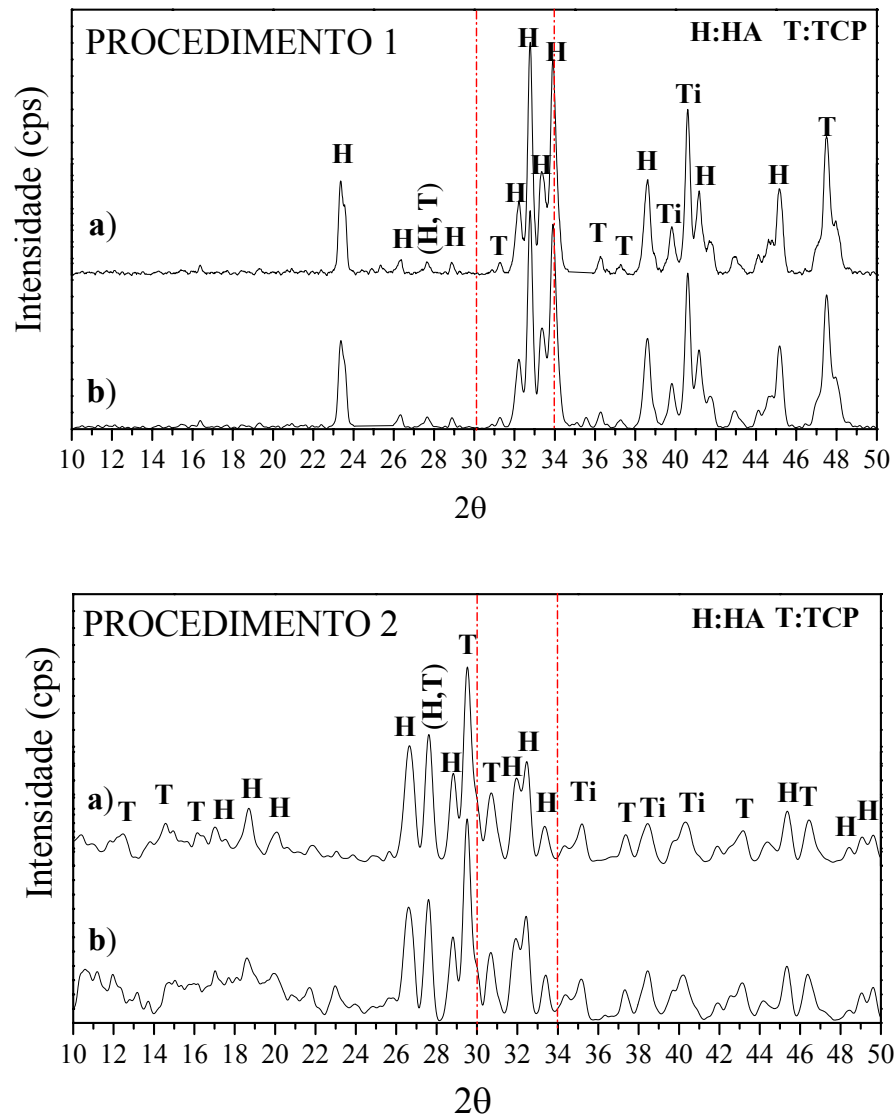
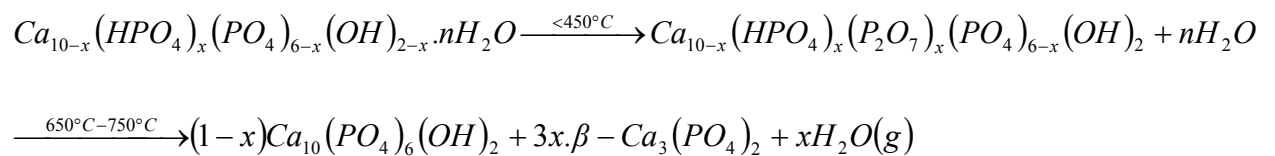


Figura 49. Difrátogramas de raios X dos recobrimentos de hidroxiapatita sobre as superfícies (a) Ti-6Al-4V (b) Ti-6Al-7Nb tratadas a 700°C. Procedimentos 1 e 2.

De acordo com Aoki, Kanazawa, Elliot e Tamai, o tratamento térmico também pode possibilitar (KANAZAWA, 1989; AOKI, 1991; ELLIOT, 1994; TAMAI, 2003):



A condensação dos íons HPO_4^{2-} ocorre pela seguinte reação, resultando na produção dos íons $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ em temperaturas abaixo de 450°C (TAMAI, 2003):

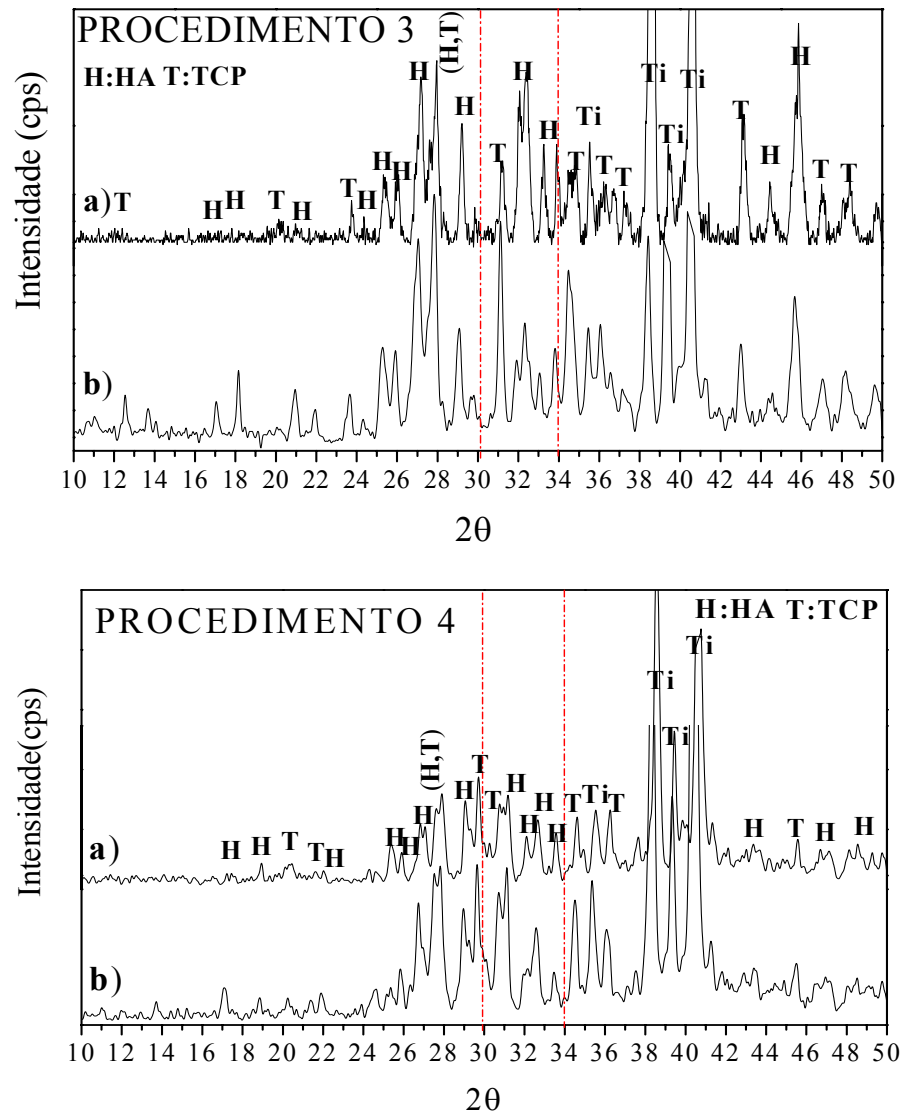
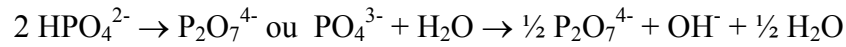


Figura 50. Difratomogramas de raios X dos recobrimentos de hidroxiapatita sobre as superfícies (a) Ti-6Al-4V (b) Ti-6Al-7Nb tratadas a 700°C . Procedimentos 3 e 4.

As Figuras 51 (a e b) e 52 (a e b) mostram os resultados de difração de raios X dos recobrimentos de hidroxiapatita sobre as superfícies $\text{TiO}_2/\text{Ti-6Al-4V}$ e $\text{TiO}_2/\text{Ti-6Al-7Nb}$. As composições dos recobrimentos foram bastante similares aos apresentados nas Figuras 49 (a e b) e 50 (a e b). Segundo Park e colaboradores partindo de uma mistura de pós de

hidroxiapatita e Ti demonstraram que o depósito por *plasma-spray*, está composto majoritariamente pela fase TiO_x ($x \approx 1,04$) o qual tem tido um importante papel em favorecer a ligação entre cerâmicas e metais (PARK, 1999).

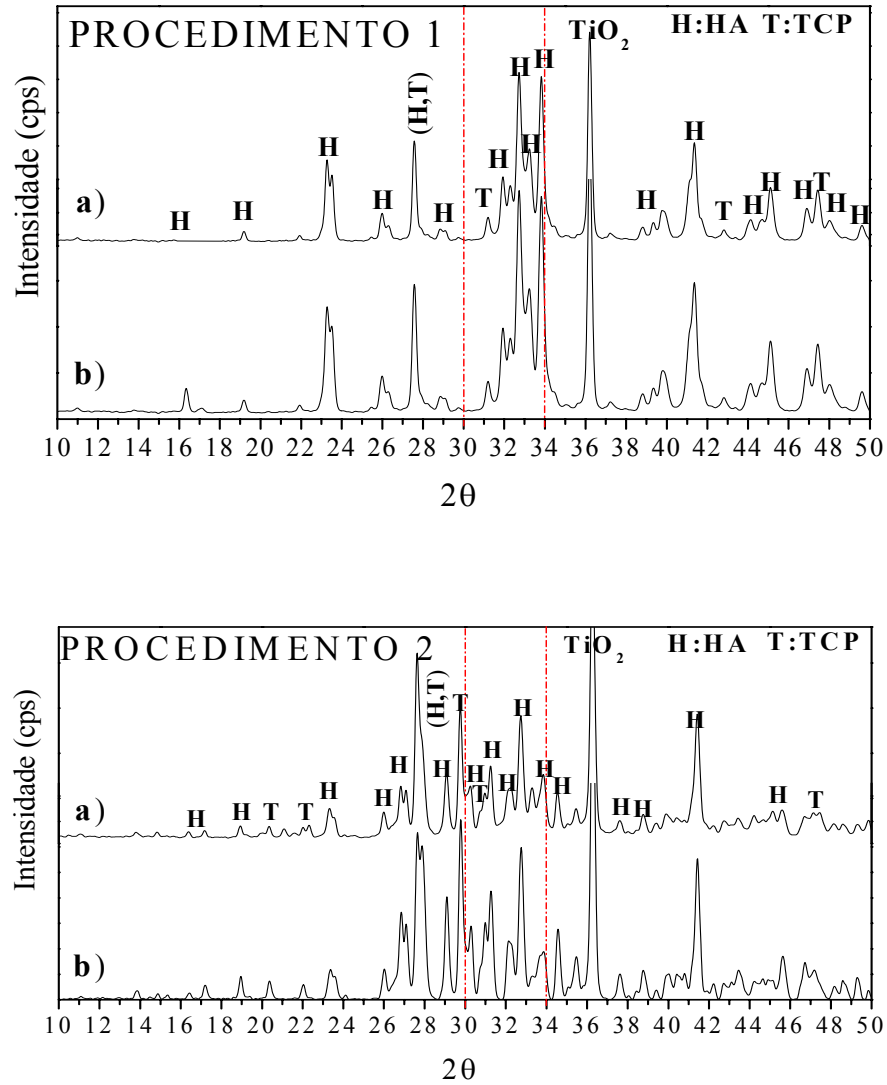


Figura 51. Difratomogramas de raios X dos recobrimentos de hidroxiapatita sobre (a) $TiO_2/Ti-6Al-4V$, (b) $TiO_2/Ti-6Al-7Nb$ tratados a $700^\circ C$. Procedimentos 1 e 2.

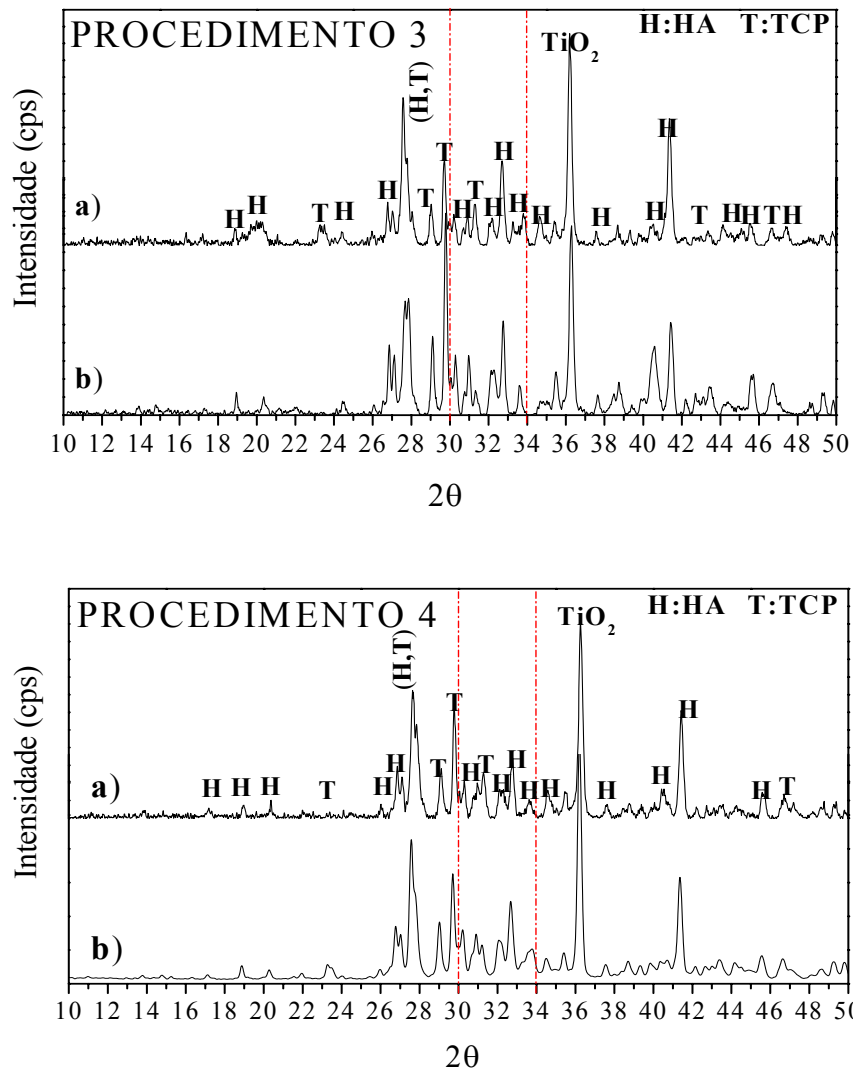


Figura 52. Difratoogramas de raios X dos recobrimentos de hidroxiapatita sobre (a) $\text{TiO}_2/\text{Ti-6Al-4V}$, (b) $\text{TiO}_2/\text{Ti-6Al-7Nb}$ tratados a 700°C . Procedimentos 3 e 4.

Os difratogramas dos recobrimentos sobre as superfícies utilizando-se o procedimento 1, Tabela 8, apresentaram um melhor rendimento e a fase HA pareceu ser majoritária, possivelmente pode estar relacionada com o número maior de camadas depositadas e aos tratamentos térmicos subsequentes, bem como a morfologia obtida. Segundo Hench e Tamai, a formação da biocerâmica de fosfato de cálcio bifásica β -TCP/HA é bastante favorável apresentando uma boa bioatividade em meio biológico (ósseo), pois sua solubilidade é muito similar à apatita óssea biológica (HENCH, 1993; TAMAI, 2003).

4.8.4 Medidas de espessura por microscopia eletrônica de varredura

As Figuras 53 a 56, apresentam as medidas de espessura efetuadas nas amostras com recobrimentos de hidroxiapatita para os quatro procedimentos estudados, depositados sobre as ligas Ti-6Al-4V e Ti-6Al-7Nb, tratadas termicamente a 700°C. As amostras TiO₂/Ti-6Al-4V e TiO₂/Ti-6Al-7Nb apresentaram resultados similares.

A Figura 53, procedimento 1, apresenta as micrografias de MEV dos recobrimentos obtidos pelo método *dip-coating* utilizando o processo sol-gel da secção transversal das amostras Ti-6Al-4V e Ti-6Al-7Nb, Figuras 53a e 53b. O filme depositado apresentou uma espessura de ~20µm, onde pode ser observado que as camadas do recobrimento estão intactas e uniformes por toda a área analisada, não existindo praticamente nenhuma falha entre as camadas e a superfície das ligas, demonstrando ser um bom indicador de ligação interfacial entre recobrimento e o substrato. Mavis e Tas relataram que recobrimentos denso de HA com espessura de 25 µm foram obtidos em ligas de Ti por *dip-coating* do sol precursor de Ca(NO₃)₂.4H₂O e (NH₄)₂.HPO₄ (MAVIS & TAVIS, 2000). Brendel e colaboradores obtiveram recobrimentos de HA porosos e com espessura de 25µm em substratos de alumina por *dip-coating* utilizando C₆H₅PCl₂ e Ca(NO₃)₂.4H₂O como sol de partida (BRENDL, 1992). Hsieh e colaboradores utilizando um sol precursor de Ca(NO₃)₂.4H₂O e (C₂H₅O)₃PO obtiveram recobrimentos de hidroxiapatita por *dip-coating* com espessura de ~27µm em substratos de Ti-6Al-4V jateados com alumina (HSIEH, 2002, p.245).

As micrografias de MEV dos recobrimentos obtidos pelo método *dip-coating* utilizando o procedimento 2, Figura 54 (a e b) e procedimento 3, Figura 55 (a e b), ambos apresentaram características muito parecidas. Nas regiões da secção transversal das amostras Ti-6Al-4V e Ti-6Al-7Nb, podem ser visualizados que os recobrimentos depositados apresentaram uma espessura de ~10µm, onde podem ser observados que as camadas não parecem estarem compactas, existindo falhas entre os recobrimentos e as superfícies. Milella

e colaboradores utilizando uma solução de HA:TiO₂ obtiveram recobrimentos com espessura <10 μm em placas de Ti por *dip-coating*, tendo como característica um filme depositado uniformemente (MILELLA, 2001).

A Figura 56 (a e b) apresenta a micrografia da secção transversal do recobrimento tratado a 700°C das amostras Ti-6Al-4V e Ti-6Al-7Nb recobertas com hidroxiapatita. Os recobrimentos depositados apresentaram espessura de ~4μm, aparentemente uma pequena separação interfacial do recobrimento pode ser observada. Nenhuma microtrinca foi detectada no exame morfológico da superfície dentro da magnificação utilizada. Liu e colaboradores obtiveram recobrimentos de HA de espessura não uniforme de 1 a 5μm em substratos de aço inoxidável 316L por *dip-coating* a partir de um sol de Ca(NO₃)₂.4H₂O e (C₂H₅O)₃PO (LIU, 2002). Guo e Li relataram que recobrimentos de HA com espessura de 2μm e 5μm intactos e homogêneos foram obtidos em Ti por *dip-coating* dos sóis (Ca(NO₃)₂.4H₂O e (NH₄)₂.HPO₄) e (Ca(NO₃)₂.4H₂O e PO(CH₃)₃) (GUO & LI, 2004).

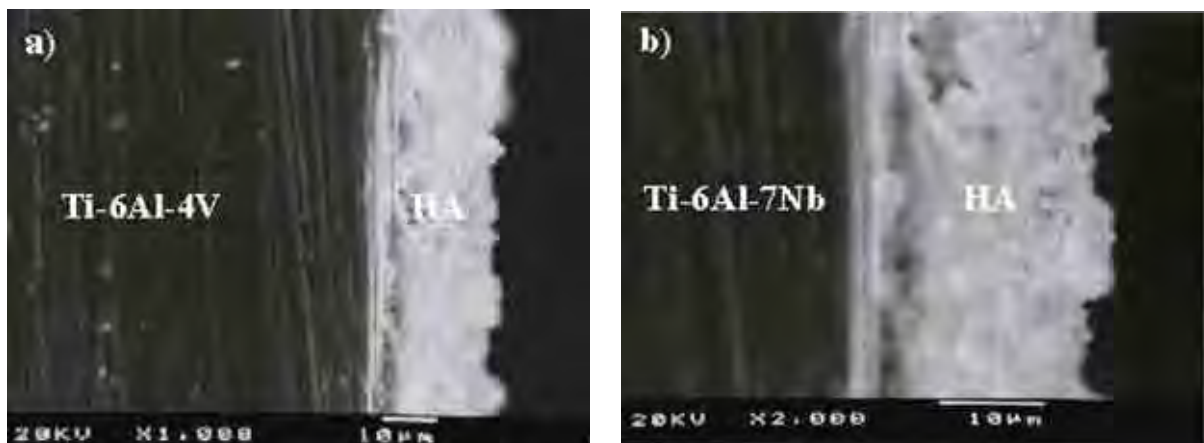


Figura 53. Procedimento 1: Micrografias da secção transversal dos recobrimentos de hidroxiapatita.

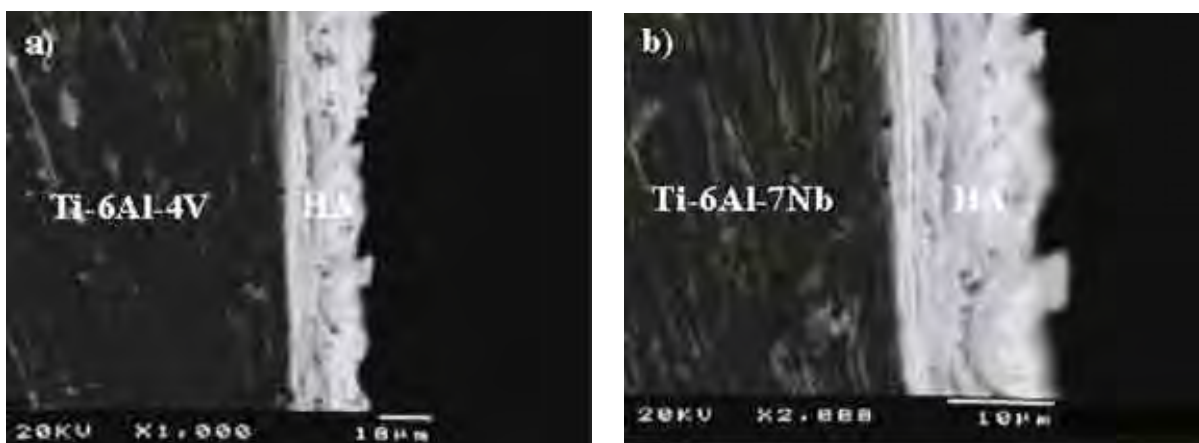


Figura 54. Procedimento 2: Micrografias da secção transversal dos recobrimentos de hidroxiapatita.

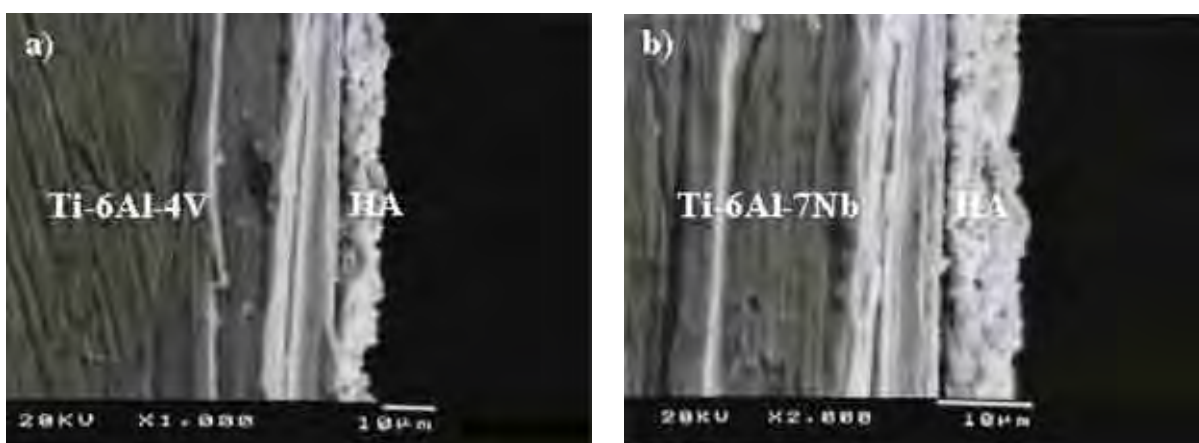


Figura 55. Procedimento 3: Micrografias da secção transversal dos recobrimentos de hidroxiapatita.

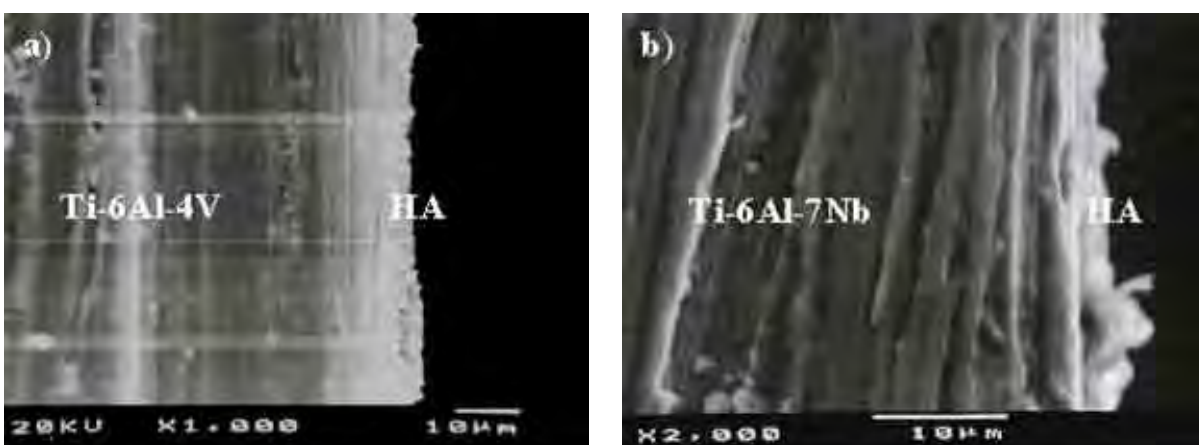


Figura 56. Procedimento 4: Micrografias da secção transversal dos recobrimentos de hidroxiapatita.

4.9 Caracterização dos ensaios mecânicos dos recobrimentos de HA

As nomenclaturas empregadas para os procedimentos utilizados na obtenção de recobrimentos de hidroxiapatita pelo processo sol-gel sobre Ti-6Al-4V, Ti-6Al-7Nb, TiO₂/Ti-6Al-4V e TiO₂/Ti-6Al-7Nb pelo método *dip-coating*, estão relacionados na Tabela 16, para os ensaios de microdureza e flexão em três pontos.

Tabela 16. Nomenclaturas empregadas para as amostras utilizadas nos ensaios de microdureza e flexão em 3 pontos.

Nomenclaturas	Denominação
P1HALiV	HA sobre Ti-6Al-4V com tratamento térmico a 700°C
P2HALiV	HA sobre Ti-6Al-4V com tratamento térmico a 700°C
P3HALiV	HA sobre Ti-6Al-4V com tratamento térmico a 700°C
P4HALiV	HA sobre Ti-6Al-4V com tratamento térmico a 700°C
P1HALiNb	HA sobre Ti-6Al-7Nb com tratamento térmico a 700°C
P2HALiNb	HA sobre Ti-6Al-7Nb com tratamento térmico a 700°C
P3HALiNb	HA sobre Ti-6Al-7Nb com tratamento térmico a 700°C
P4HALiNb	HA sobre Ti-6Al-7Nb com tratamento térmico a 700°C
P1HAOLiV	HA sobre TiO ₂ /Ti-6Al-4V com tratamento térmico a 700°C
P1HAOLiNb	HA sobre TiO ₂ /Ti-6Al-7Nb com tratamento térmico a 700°C

P1: PROCEDIMENTO 1; P2: PROCEDIMENTO 2; P3:PROCEDIMENTO 3; P4: PROCEDIMENTO 4

4.9.1 Ensaio de Microdureza na escala Vickers

Os resultados de microdureza Vickers realizado em recobrimentos de hidroxiapatita obtidos por quatro diferentes procedimentos de deposição, sobre Ti-6Al-4V e Ti-6Al-7Nb e tratadas termicamente a 700°C, são apresentados na Tabela 17. Os valores obtidos correspondem à média de dez impressões efetuadas em cada amostra, a uma distância uma da outra de aproximadamente 100 µm (LI, 2002), evitando assim a possível influência tensão-deformação causada pela impressão anterior, Figura 57. Utilizou-se uma carga de 300 gf, pois segundo Garcia e colaboradores a utilização de cargas inferiores (< 300 gf) conduz a

uma pequena recuperação elástica, produzindo impressões muito pequenas, podendo prejudicar a medida da diagonal provocando erros no ensaio, que podem resultar em valores de dureza menores que o verdadeiro, no caso da impressão Vickers (GARCIA, 1999).

Segundo a norma ASTM E384-99 a dureza Vickers em GPa pode ser determinada utilizando a seguinte equação:

$$HV = 0,0018544 \frac{P}{d^2}$$

onde P é dado em N e o comprimento da diagonal d em mm.

De acordo com os resultados, os quatro diferentes procedimentos utilizados não apresentaram nenhuma influência sobre a dureza dos recobrimentos de hidroxiapatita. Nas amostras P4HALiV e P4HALiNb houve uma pequena diminuição do valor de dureza, mas levando em consideração os valores de desvio padrão pode-se dizer que as durezas foram bastante similares. Os diferentes tamanhos de partículas e a rugosidade na superfície do recobrimento podem ter sido alguns dos fatores que influenciaram nas medidas, obtendo-se um alto valor de desvio padrão.

Tabela 17. Resultados de microdureza Vickers (HV) dos recobrimentos de hidroxiapatita sobre Ti-6Al-4V e Ti-6Al-7Nb submetidas a quatro diferentes procedimentos de deposição e tratados a 700°C.

Amostras	HV (Vickers)	HV(Gpa)
P1HALiV	386±16	0,36±16
P1HALiNb	390±14	0,37±14
P2HALiV	356±14	0,34±14
P2HALiNb	354±13	0,33±13
P3HALiV	336±8	0,32±8
P3HALiNb	333±11	0,31±11
P4HALiV	314±6	0,29±6
P4HALiNb	312±5	0,28±5

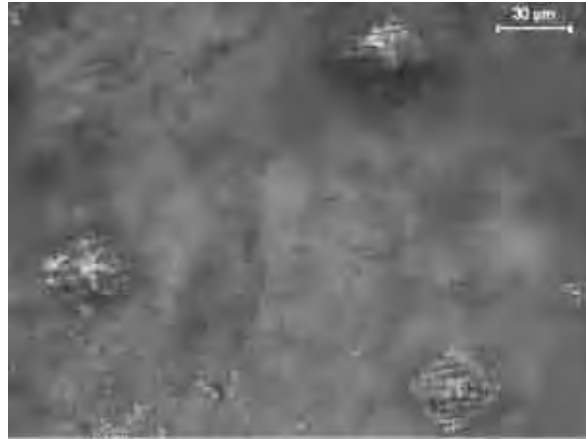
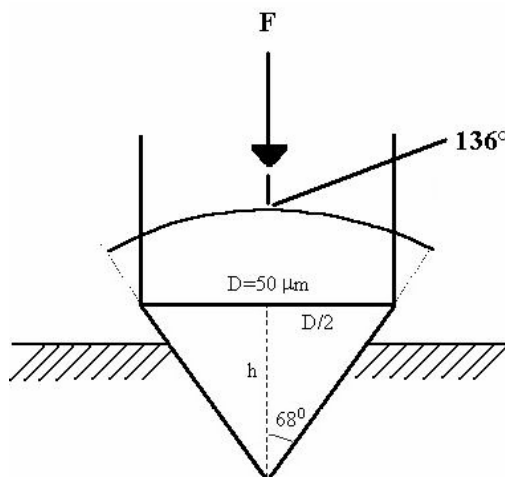


Figura 57. Microscopia óptica das impressões realizadas pelo ensaio de microdureza Vickers nos recobrimentos de hidroxiapatita.

Conhecendo a geometria e o ângulo da ponta do indentador e também o valor da diagonal impressa na amostra, Figura 58, foi possível calcular a penetração do indentador, a qual foi de $\sim 10 \mu\text{m}$. Sendo assim, pode-se dizer que somente o substrato das amostras P4HALiV e P4HALiNb podem ter interferido no valor da dureza, pois apresentaram espessura de aproximadamente $5 \mu\text{m}$.



$$\operatorname{tg} 68 = \frac{D/2}{h} \quad h = \frac{25}{\operatorname{tg} 68} = 10 \mu\text{m}$$

Figura 58. Medida da profundidade de penetração do indentador de diamante realizado nas medidas de dureza Vickers dos recobrimentos de hidroxiapatita, F: carga (N).

Analisando-se qualitativamente os resultados obtidos pela análise interfacial por MEV, Figura 53 (a e b), e ensaios de microdureza, Tabela 17, as amostras recobertas utilizando-se o procedimento 1 apresentaram melhor interação e maior resistência, provavelmente devido ao maior número de camadas depositadas e aos tratamentos térmicos adequados efetuados durante o experimento. Sendo assim, com o objetivo de avaliar a adesão do recobrimento realizou-se o ensaio mecânico de flexão em 3 pontos nas amostras P1HALiV, P1HALiNb, P1HAOLiV e P1HAOLiNb.

4.9.2 Ensaio de Flexão em três pontos

No momento os testes existentes da ASTM para medidas de resistência à adesão, para recobrimentos de hidroxiapatita, principalmente pelo método sol-gel, apresentando espessuras inferiores a 20 μm , não são universalmente aceitos devido principalmente à falta de procedimentos estabelecidos (GUO & LI, 2004). Entretanto para recobrimentos de hidroxiapatita com espessura superior a 50 μm obtidos por outras técnicas, existem vários estudos que utilizam, o teste da ASTM C633-79. O grande problema deste teste, é a utilização de uma cola sobre o recobrimento, pois esta na maioria das vezes penetra, através da porosidade, até a interface recobrimento/substrato, tornando a medida contestável, pois nunca se sabe quantitativamente a resistência da adesão verdadeira (TSUI, 1998; SILVA, 1998; PIVETEAU, 2000; KWEH, 2000; LI, 2002; ARIAS, 2003). Os valores encontrados na literatura referentes à adesão da hidroxiapatita ao substrato, utilizando os métodos de “Pull out” – ASTM C 633-79 e de cisalhamento ASTM D 1002, concentram-se no intervalo entre 5 e 58 MPa (TSUI, 1998; SILVA, 1998; PIVETEAU, 2000; KWEH, 2000; LI, 2002).

Um método alternativo é a técnica de flexão em três pontos, pois o recobrimento neste ensaio pode ser submetido a um estado de tensão complexo de tração e de compressão. O ensaio foi realizado com o recobrimento sob tração, ou melhor, com o recobrimento voltado

para baixo durante o ensaio, Figura 59. Esta configuração é considerada mais desfavorável por submeter o recobrimento a um teste de tração.

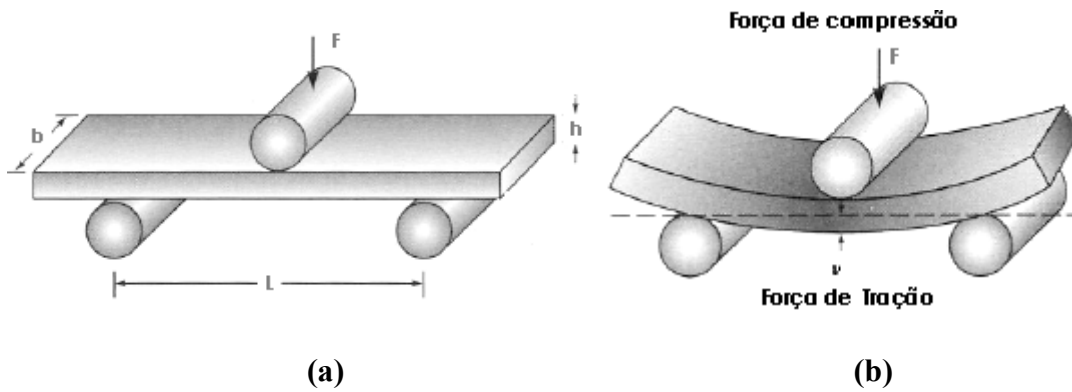


Figura 59. Esquema do ensaio mostrando o recobrimento sob tração (a) teste de flexão usado para medir a resistência de materiais frágeis (b) deflexão v obtida pela flexão, adaptado (ASKELAND, 1996).

A Figura 60 apresenta a curva de tensão-deformação para a liga Ti-6Al-4V, retirada de um ensaio de tração (LOPES, 2002), pode-se observar que a tensão máxima do regime elástico para a liga Ti-6Al-4V é de aproximadamente 1000MPa, acima deste valor o material sofre deformação permanente.

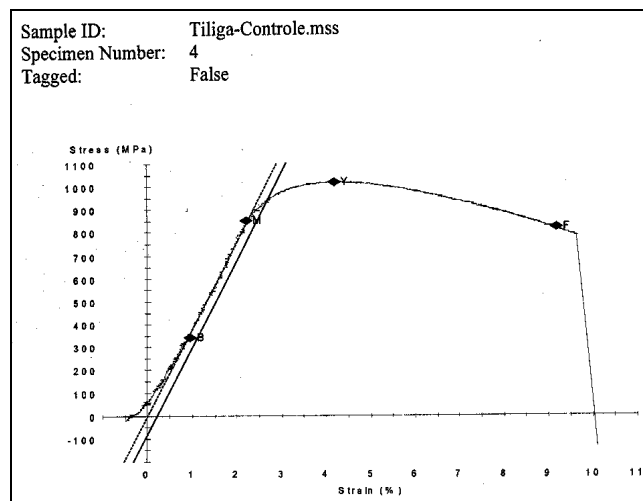


Figura 60. Curva tensão-deformação da liga Ti-6Al-4V retirada do ensaio de tração (LOPES, 2002).

O ensaio de flexão em 3 pontos para as amostras P1HALiV, P1HALiNb, P1HAOLiV e P1HAOLiNb, foram realizados aplicando uma carga de aproximadamente 500 MPa, esta situação pode ser considerada adequada, pois nenhum tipo de implante, principalmente odontológico, atingirá este estado de tensão.

Na Figura 61 é apresentada somente a curva tensão-deformação para os cinco corpos de prova das amostras P1HALiV e P1HAOLiNb, pois devido ao fato da tensão aplicada ser a mesma, não foi verificado qualquer tipo de variação.

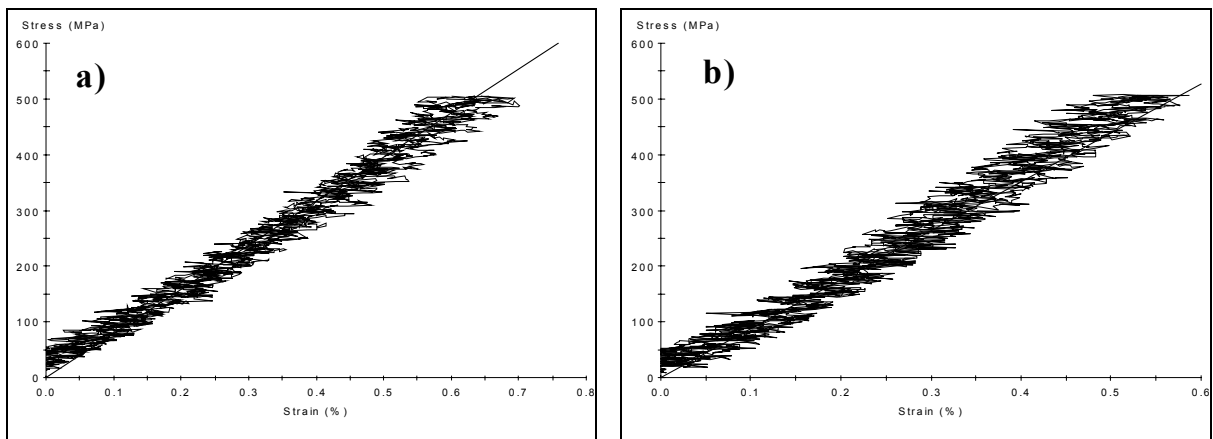


Figura 61. Curva tensão-deformação da amostra (a) P1HALiV (b) P1HAOLiNb.

A Tabela 18 apresenta a média dos resultados obtidos para as amostras P1HALiV, P1HALiNb, P1HAOLiV e P1HAOLiNb.

Tabela 18. Resultados do ensaio de flexão obtidos para P1HALiV, P1HALiNb, P1HAOLiV e P1HAOLiNb.

Amostras	Força Aplicada (N)	Tensão Aplicada(MPa)
P1HALiV	252	504
P1HALiNb	252	504
P1HAOLiV	253	506
P1HAOLiNb	253	506

Como a tensão aplicada foi praticamente a mesma para as amostras, a análise da superfície do recobrimento por MEV, é a mais importante, uma vez que se desejava estudar o efeito da deformação no conjunto, metal-recobrimento obtido pelo procedimento 1.

A obtenção do recobrimento de hidroxiapatita pelo método sol-gel é composta na maioria das vezes por diversas camadas de acordo com a aplicação desejada e também pela facilidade ou não da técnica de obtenção de recobrimento utilizada. A Figura 62a apresenta a superfície do recobrimento de hidroxiapatita antes do ensaio de flexão onde pode ser observado aglomerado de pequenas esferas. Após ensaio de flexão, Figura 62b, verificou-se que as partículas das primeiras camadas se soltaram da amostra P1HALiV, principalmente na região de aplicação da força, onde existe uma maior deflexão. Com uma magnificação maior da região foi possível encontrar partículas aderidas ao substrato, Figura 62c.

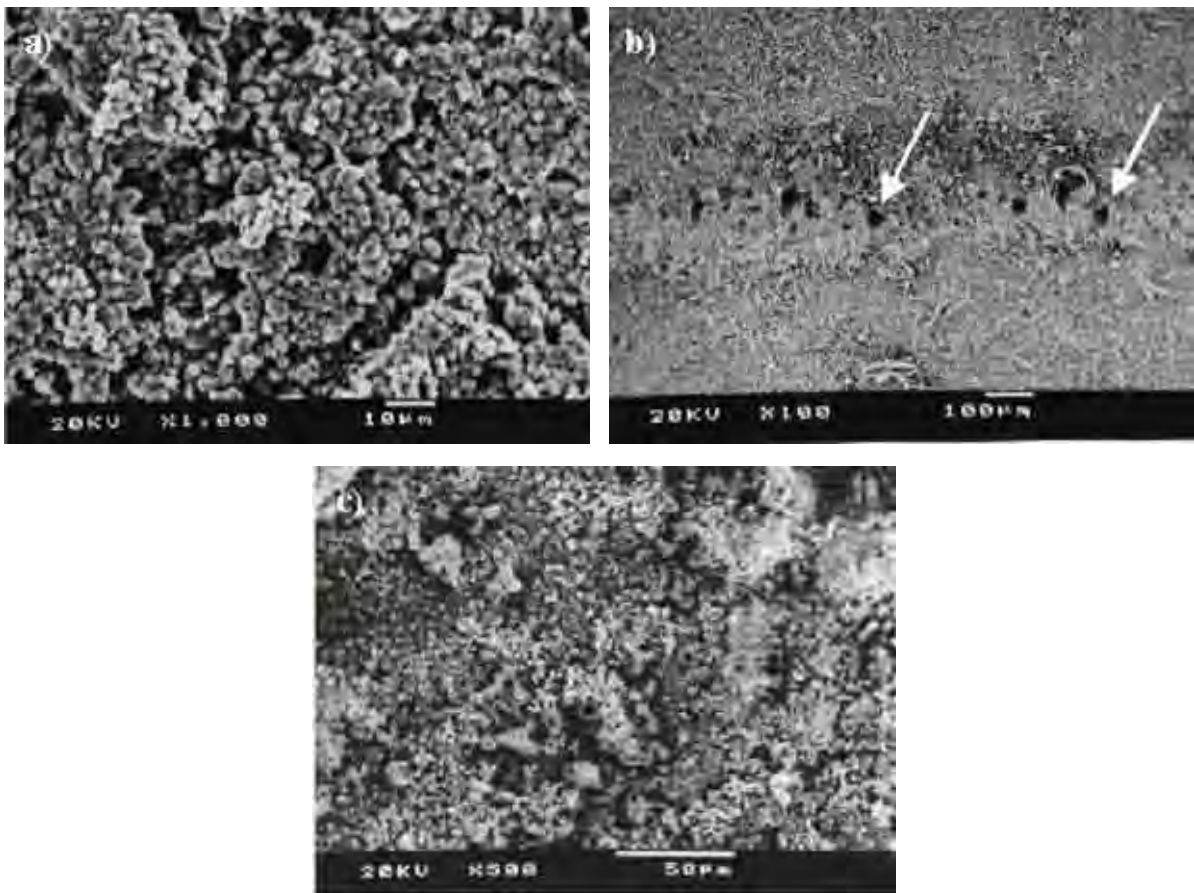


Figura 62. Micrografias da superfície da amostra P1HALiV realizada (a) antes ao ensaio de flexão, (b) e (c) após o ensaio.

A Figura 63 apresenta a região lateral onde a amostra P1HALiV foi apoiada. Na Figura 63a pode-se observar a marca do apoio, e na Figura 63b um maior aumento da região, onde foi constatado que houve esmagamento das partículas mas não ocorrendo desprendimento do recobrimento do substrato.

Na Figura 64a, pode ser observada a superfície do recobrimento de hidroxiapatita antes do ensaio de flexão da amostra P1HALiNb com a presença de aglomerados de esferas pequenas. Após ensaio de flexão, Figura 64b, verificou-se um desprendimento menor de partículas das primeiras camadas com relação à amostra P1HALiV. Com uma magnificação maior da região foi possível encontrar partículas aderidas ao substrato, Figura 64 (c e d).

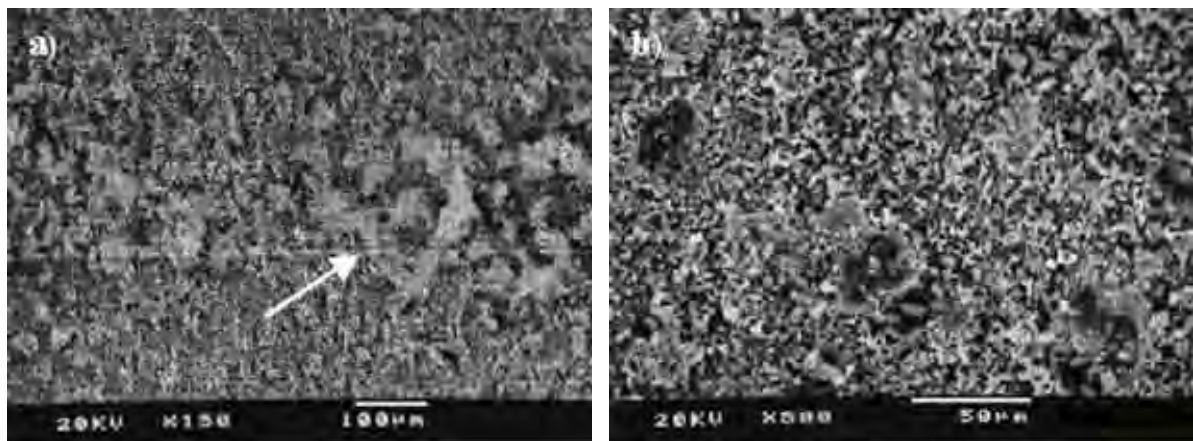


Figura 63. Micrografias da superfície da amostra P1HALiV na região onde as amostras foram apoiadas com diferentes aumentos.

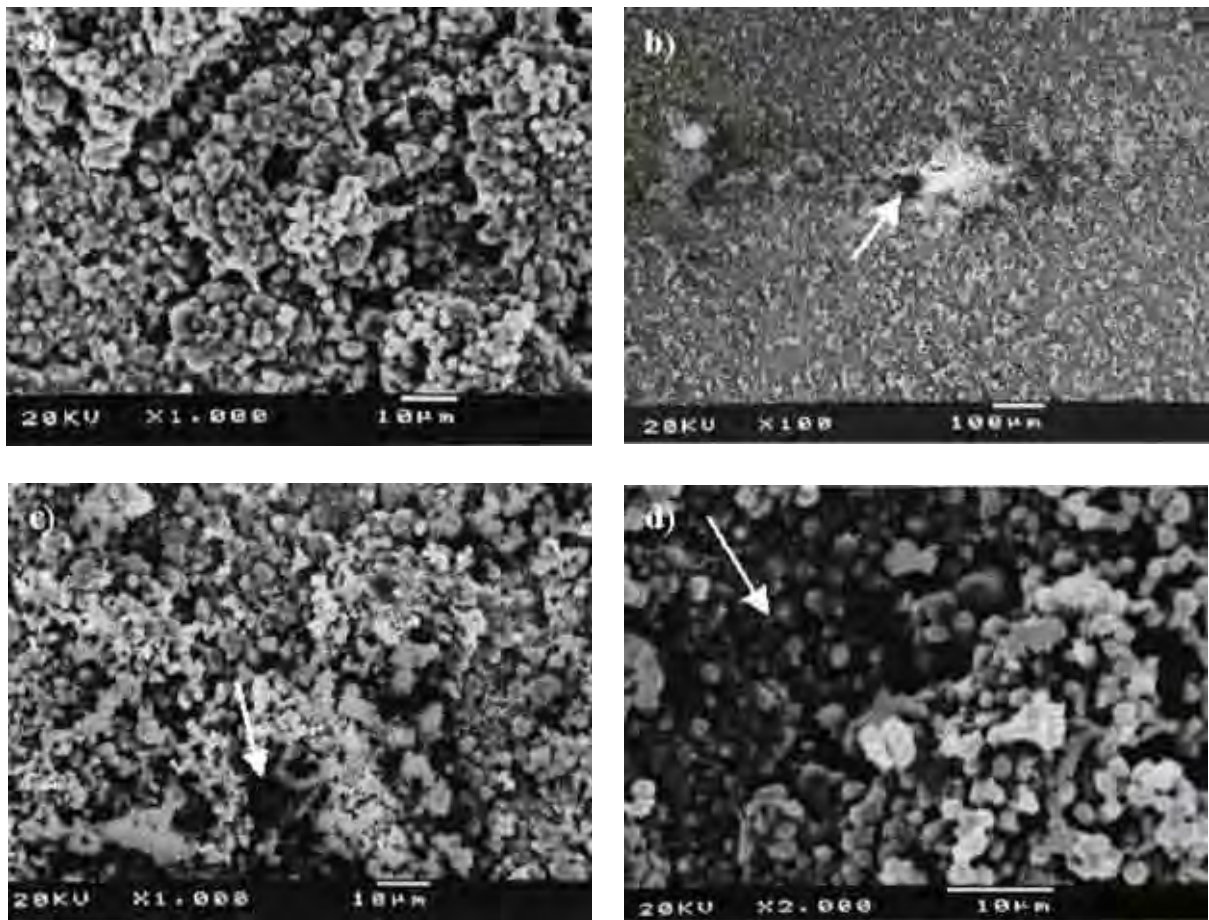


Figura 64. Micrografias da superfície da amostra P1HALiNb realizada (a) antes do ensaio de flexão, (b), (c) e (d) após o ensaio.

Para as amostras P1HAOLiV e P1HALiNbO, os recobrimentos de hidroxiapatita, anteriormente ao ensaio, apresentaram uma morfologia bastante densa e uniforme, Figura 65 (a e c). Após o ensaio nota-se que não ocorreu o desprendimento da camada do substrato, mostrando assim uma maior aderência do recobrimento ao TiO_2 , Figura 65 (b e d).

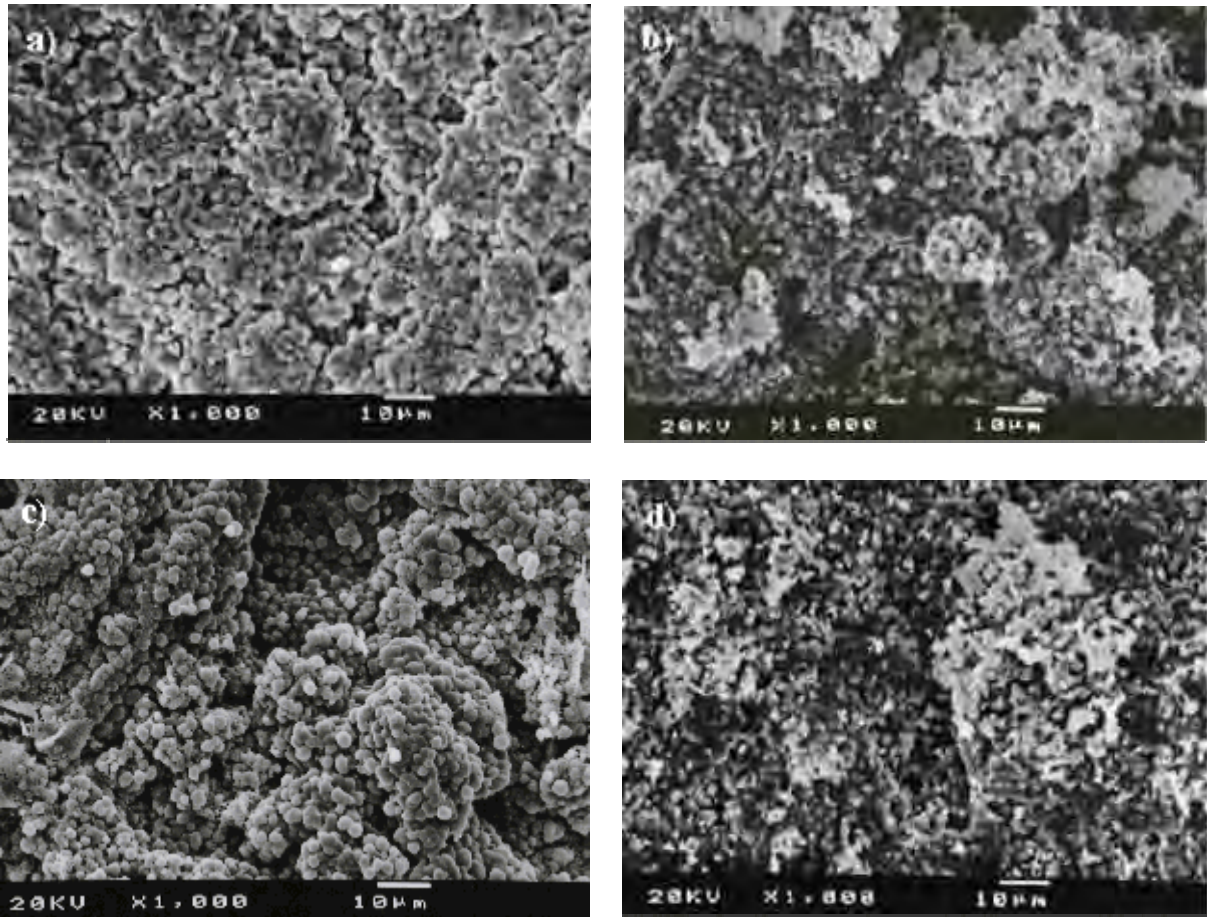


Figura 65. Micrografias da superfície das amostras P1HAOLiV (a) anterior ao ensaio de flexão e (b) após o ensaio e P1HAOLiNb (c) anterior ao ensaio de flexão e (d) após o ensaio.

Segundo Souza, a partir do ensaio de flexão pode-se estimar o módulo de ruptura ou resistência a flexão, o qual é o valor máximo da tensão de tração ou compressão aplicada nas fibras externas do corpo de prova, retirada da expressão (SOUZA, 1982):

$$M_r = \frac{3F_{m\acute{a}x}L}{2bh^2}$$

A partir da tensão máxima aplicada (500MPa), conclui-se que os recobrimentos de hidroxiapatita sobre os substratos Ti-6Al-4V, Ti-6Al-7Nb, TiO₂/Ti-6Al-4V e TiO₂/Ti-6Al-7Nb possuem alta resistência à adesão, pois apenas algumas partículas se desprenderam das camadas externas depositadas sobre P1HALiV e P1HALiNb.

5 CONCLUSÕES

A pré-modificação da superfície com TiO_2 via processo *plasma-spray* nas ligas Ti-6Al-4V e Ti-6Al-7Nb, otimizou e influenciou diretamente a interação substrato/depósito, propiciando um depósito fortemente aderido, altamente poroso, rugoso e com lamelas. Com isso, aumentando a área superficial e conseqüentemente facilitando a interação com os íons cálcio e fosfato.

Os resultados das caracterizações físico-químicas (MEV, FTIR, DRX) mostraram que o processo sol-gel utilizado neste trabalho foi eficaz para obtenção de recobrimentos de fosfato de cálcio, onde se obteve uma mistura de fases, HA e β -TCP, com uma morfologia densa, homogênea e tamanho de partículas entre 2 e $10\mu\text{m}$.

A medida de espessura por MEV demonstrou que o recobrimento obtido pelo procedimento 1 (10 camadas) apresentou camadas intactas e uniformes, não sendo encontrados falhas ou trincas entre as camadas e o substrato, demonstrando ser um bom indicador de ligação interfacial.

Os resultados obtidos da técnica de flexão em três pontos mostraram que os recobrimentos realizados sobre a camada intermediária de TiO_2 com tratamento térmico, apresentaram comparativamente uma melhor adesão do que os sem TiO_2 para ambas as ligas.

Com base nos resultados concluiu-se que a metodologia sol-gel apresentou resultados satisfatórias para obtenção de recobrimentos de fosfato de cálcio com propriedades físico-químicas e mecânicas necessárias a implantes odontológicos e ortopédicos.

6 REFERÊNCIAS

- AGINS, H. J.; ALOCK, N. W.; BANSAL, M.; SALVATI, E. A.; WILSON, P. D.; PELLICI, J.; BULLONUGH, P. G. Metallic wear in failed titanium alloy total hip replacements – a histological and quantitative analysis. **Journal of Bone and Joint Surgery A**, v. 70, n. 3, p. 347-356, Mar. 1988.
- AKAHORI, T.; NIINOMI, M. Fracture characteristics of fatigued Ti-6Al-4V ELI as an implant material. **Materials Science & Engineering A**, v. 243, n. 1/2, p. 237-243, Mar. 1998.
- ALENCAR, A. C. **Estudo das modificações na superfície do Ti cp e da liga Ti-6Al-4V usados como biomateriais utilizando-se deposição por plasma-spray**. 2002. 73 f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2002.
- ANEE, T. K.; ASHOK, M.; PALANICHAMY, M.; KALKURA, S. N. A novel technique to synthesize hydroxyapatite at low temperature. **Materials Chemistry and Physics**, v. 80, n. 3, p. 725-730, June 2003.
- AOKI, H. **Science and medical applications of hydroxyapatite**. Tokyo: Takayama Press System Center, 1991. 214 p.
- ARIAS, J. L.; MAYOR, M. B.; POU, J.; LENG, Y.; LEÓN, B.; PEREZ-AMOR, M. Micro and Nano-testing of calcium phosphate coatings produced by pulsed laser deposition. **Biomaterials**, v. 24, n. 20, p. 3403-3408, Sept. 2003.
- ASKELAND, D. R. **The science and engineering of materials**. 3rd ed. London: Chapman & Hall, 1996. 854 p.
- ATTIA, S. M.; WANG, J.; WU, G.; SHEN, J.; MA, J. Review on sol-gel derived coatings: process, techniques and optical applications. **Journal Materials Science Technology**, v. 18, n. 3, p. 211-218, 2002.
- AZEVEDO, C. R. F. Microestrutura do titânio e suas ligas para implantes cirúrgicos. **Metalurgia & Materiais**, v. 59, n. 535, p. 445-447, jul. 2003.
- BALAMURUGAN, A.; KANNAN, S.; RAJESWARI, S. Bioactive sol-gel hydroxyapatite surface for biomedical applications – in vitro study. **Trends Biomaterials Artificial Organs**, v. 16, n. 1, p. 18-20, 2002.
- BENDAVID, A.; MARTIN, P. J.; TAKIKAWA, H. Deposition and modification of titanium dioxide thin films by filtered arc deposition. **Thin Solid Films**, v. 360, n. 1/2, p. 241-240, Feb. 2000.
- BEZZI, A.; CELOTTI, G.; LANDI, E.; TORTEA, T. M. G.; SOPYAN, I.; TAMPIERI, A. A novel sol-gel technique for hydroxyapatite preparation. **Materials Chemistry and Physics**, v. 78, n. 3, p. 816-824, Feb. 2003.

BERMÚDEZ, J. P. G.; BOZZO, J. G. O. **Preparación del recubrimiento de HAp sobre un substrato de titanio poroso**. 2002. Disponível em: <http://iq.coord.usb.ve/pdf/miniproyecto/abr_jul2002/gomez_orellana.pdf>. Acesso em: 12 jun. 2005.

BLOYCE, A. **Surface performance of titanium: wear protection of titanium alloys**. USA: TMS, 1997. p. 155-169.

BOYER, R.; WELSH, G. Technical notes. In: BOYER, R.; WELSH, G.; COLLINGS, E. W. **Materials properties handbook: titanium alloys**. Ohio: ASM International, 1994. p. 1051-1064.

BRANEMARK, P. I.; ZARB, G. A.; ALBREKTSSON, T. **Prótesis tejido – integradas: la oseointegración en la odontología clínica**. Berlin: Quintessenz Verlags-GmbH, 1987. 350 p.

BREME, J.; ZHOU, Y.; GROH, L. Development of a titanium alloy suitable for an optimized coating with hydroxyapatite. **Biomaterials**, v. 16, n. 4, p. 239-244, Mar. 1995.

BRENDEL, T.; ENGEL, A.; RUSSEL, C. Hydroxyapatite coatings by a polymeric route. **Journal of Materials Science: materials in medicine**, v. 3, n. 3, p. 175-179, May 1992.

BRINKER, J. C.; SCHERER, G. W. **Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing**. Boston: Academic Press, 1990. 881 p.

BROWNE, M.; GREGSO, P. J. Effect of mechanical surface pretreatment on metal ion release. **Biomaterials**, v. 21, n. 4, p. 385-392, Feb. 2000.

CALLISTER, W. D. **Materials science and engineering: an introduction**. 3rd ed. New York: John Wiley & Sons, 1994. 811 p.

CASALETTO, M. P.; INGO, G. M.; KACIULIS, S.; MATTOGNO, G.; PANDOLFI, L.; SCAVIA, G. Surface studies of in vitro biocompatibility of titanium oxide coatings. **Applied Surface Science**, v. 172, n. 1/2, p. 167-177, Mar. 2001.

CHAI, C. S.; BEN-NISSAN, B. Bioactive nanocrystalline sol-gel hydroxyapatite coatings. **Journal of Materials Science: materials in medicine**, v. 10, n. 8, p. 465-499, Aug. 1999.

CHEN, C. H.; KELDER, E. M.; SCHOONMAN, J. Electrostatic sol-spray deposition (ESSD) and characterisation of nanostructured TiO₂ thin films. **Thin Solid Films**, v. 342, n. 1/2, p. 35-41, Mar. 1999.

CHIAVERINI, V. **Tecnologia mecânica: estruturas e propriedades das ligas metálicas**. 2 ed. São Paulo: McGraw-Hill, 1986. v. 1, 266 p.

CHINAGLIA, C. R. **Introdução à microscopia eletrônica de varredura e microanálise**. São Carlos: Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais-UFSCar, 1999. 31 p.

CLÈRIES, L.; MARTÍNEZ, E.; FERNANDÉZ-PRADA, J. M.; SARDIN, G.; ESTEVE, J.; MORENZA, J. L. Mechanical properties of calcium phosphate coatings deposited by laser ablation. **Biomaterials**, v. 21, n. 9, p. 967-971, May 2000.

COLLINGS, E. W. Physical metallurgy of titanium alloys. In: BOYER, R.; WELSCH, G.; COLLINGS, E. W. **Materials properties handbook: titanium alloys**. Ohio: ASM International, 1994. p. 1-24.

CHAVES, R. R. **Obtenção e caracterização de ligas de Ti-Al-Nb para uso em implantes ortopédicos**. 2001. 143 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2001.

COSTALES, F. E. G.; MEJIDO, J. M. C. **Recubrimientos de proyección por plasma**. 2001. Disponível em: <<http://www.infosolda.com.br/artigostecnicos.htm>>. Acesso em: 27 jul. 2004.

COTTRELL, A. **Introdução à metalurgia**. 3. ed. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1993. 811 p.

DE GROOT, K.; WOLKE, J. G. C.; JANSEN, J. A. Calcium phosphate coatings for medical implants. **Journal of Engineering in Medicine**, v. 212, n. H 2, p. 137-147, 1998.

DEKKER, R. J.; BRUIJIN, J. D.; STIGTER, M.; BARRERE, F.; LAYROLLE, P.; BLITTERSWIJK, C. A. Bone tissue engineering on amorphous carbonated apatite and crystalline octacalcium phosphate-coated titanium discs. **Biomaterials**, v. 26, n. 25, p. 5231-5239, Sept. 2005.

DEMRI, B.; HAGE-ALI, M.; MORITZ, M.; MUSTER, D. X-ray photoemission study of the calcium/titanium dioxide interface. **Applied Surface Science**, v. 108, n. 2, p. 245-249, Feb. 1997.

DESTEFANI, J. D. Introduction to titanium and titanium alloys. In: AST INTERNATIONAL HANDBOOK COMMITTEE. **Properties and selection: nonferrous alloys and special-purpose materials**. 2nd ed. Ohio: ASM International, 1992. p. 586-591. (ASM Handbook, v. 2).

DIEBOLD, U. The surface science of titanium dioxide reports. **Surface Science Reports**, v. 48, n. 5/8, p. 53-229, Jan. 2003.

ELLIOT, J. C. **Structure and chemistry of the apatites and other calcium orthophosphates**. Amsterdam: Elsevier, 1994. 389 p.

EXNER, H. E. Scanning electron microscopy. In: ASTM INTERNATIONAL HANDBOOK COMMITTEE. **Metallography and microstructures**. Ohio: ASM International, 1992. p. 89-102. (ASM Handbook, v. 9).

FENG, W.; MU, L. S.; YU, L. P.; YONG, Q. X. A simple sol-gel technique for preparing hydroxyapatite nanopowders. **Materials Letters**, v. 59, n. 8/9, p. 916-919, Apr. 2005.

FENG, Q. L.; WANG, H.; CUI, F. Z.; KIM, T. N. Controlled crystal growth of calcium phosphate on titanium surface by NaOH-treatment. **Journal of Crystal Growth**, v. 200, n. 3, p. 550-557, Mar. 1999.

FERNANDÉZ-PRADA, J. M.; CLÈRIES, L.; MARTÍNEZ, E.; SARDIN, G.; ESTEVE, J.; MORENZA, J. L. Influence of thickness on the properties of hydroxyapatite coatings deposited by KrF laser ablation. **Biomaterials**, v. 22, n. 15, p. 2171-2175, Aug. 2001.

GAN, L.; PILLIAR, R. Calcium phosphate sol-gel-derived thin films on porous-surfaced implants for enhanced osteoconductivity. Part I: Synthesis and characterization. **Biomaterials**, v. 25, n. 22, p. 5303-5312, Oct. 2004.

GARCIA, A.; SPIN, J. A.; SANTOS, C. A. **Ensaios dos materiais**. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 1999. 247 p.

GIL, F. J.; PADRÓS, A.; MANERO, J. M.; APARICIO, C.; NILSSON, M.; PLANELL, J. A. Growth of bioactive surfaces on titanium and its alloys for orthopaedic and dental implants. **Materials Science Engineering C: biomimetic and supramolecular systems**, v. 22, n. 1, p. 53-60, Oct. 2002.

GUO, L.; LI, H. Fabrication and characterization of thin nano-hydroxyapatite coatings titanium. **Surface & Coatings Technology**, v. 185, n. 2/3, p. 268-274, July 2004.

HADDOW, D. B.; KOTHARI, S.; JAMES, P. F.; SHORT, R. D.; HATTON, P. V.; NOORT, R. Synthetic implant surfaces: the formation and characterization of sol-gel titania films. **Biomaterials**, v. 17, n. 5, p. 501-507, Mar. 1996.

HADDOW, D. B.; JAMES, P. F.; VAN NOORT, R. Sol-gel derived calcium phosphate coatings for biomedical applications. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 13, n. 1/3, p. 261-265, Jan. 1998.

HENCH, L. L.; WILSON, J. Introduction. In: _____. **An introduction to bioceramics**. Singapore: World Scientific, 1993. p. 1-25.

HENCH, L. L.; ANDERSON, O. **Bioactive glasses**. In: HENCH, L. L.; WILSON, J. (Ed.) **An introduction to bioceramics**. Singapore: World Scientific, 1993. p. 41-62.

HENCH, L. L. Biomaterials: a forecast for the future. **Biomaterials**, v. 19, n. 16, p. 1419-1423, Aug. 1998.

HERMAN, H. Plasma-sprayed coatings. **Scientific American**, v. 259, n. 3, p. 112-117, Sept. 1988.

HODGSON, A. W. E.; MUELLER, Y.; FORSTER, D.; VIRTANEN, S. Electrochemical characterisation of passive films on Ti alloys under simulated biological conditions. **Electrochimica Acta**, v. 47, n. 12, p. 1913-1923, May 2002.

HSIEH, M. F.; PERNG, L. H.; CHIN, T. S. Formation mechanisms of sol-gel derived hydroxyapatite using different thermal processings. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 23, n. 3, p. 205-214, Mar. 2002.

HSIEH, M. F.; PERNG, L. H.; CHIN, T. S. Hydroxyapatite coating on Ti6Al4V alloy using a sol-gel derived precursor. **Materials Chemistry and Physics**, v. 74, n. 3, p. 245-250, Apr. 2002.

HWANG, K.; LIM, Y. Chemical and structural changes of hydroxyapatite films by using a sol-gel method. **Surface & Coating Technology**, v. 115, n. 2/3, p. 172-175, July 1999.

HWANG, K.; SONG, J.; KANG, B.; PARK, Y. Sol-gel derived hydroxyapatite films by using a sol-gel method. **Surface & Coating Technology**, v. 123, n. 2/3, p. 252-255, June 2000.

JOINT COMMITTEE POWDER DIFFRACTION STANDARD. **Diffraction Data Base**. Newton Square: International for Diffraction Data, 2003. 1 CD-ROM.

JONES, F. H. Teeth and bones: applications of surface science to dental materials and related biomaterials. **Surface Science Reports**, v. 42, n. 3/5, p. 75-205, May 2001.

JUNQUEIRA, L. C.; CARNEIRO, J. **Histologia básica**. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 1995. 433 p.

KANAZAWA, T. **Inorganic phosphate materials**. 2nd ed. Tokyo: Kodansha, 1989. 288 p.

KAWACHI, E. Y.; BERTRAN, C. A.; REIS, R. R.; ALVES, O. L. Biocerâmicas: tendências e perspectivas de uma área interdisciplinar. **Química Nova**, v. 23, n. 4, p. 518-522, jul./ago. 2000.

KESTENBACH, H. J.; FILHO, W. J. B. **Microscopia eletrônica: transmissão e varredura**. São Paulo: Associação Brasileira de Materiais, 1994. 104 p.

KHAN, M. A.; WILLIAMS, R. L.; WILLIAMS, D. F. The corrosion of Ti-6Al-4V, Ti-6Al-7Nb and Ti-13Nb-13Zr in protein solutions. **Biomaterials**, v. 20, n. 7, p. 631-637, Mar. 1999.

KIM, H. M.; MIYAJI, F.; KOKUBO, T.; NAKAMURA, T. Effect of heat treatment on apatite-forming ability of Ti metal induced by alkali treatment. **Journal of Materials Science: materials in medicine**, v. 8, n. 6, p. 341-347, June 1997.

KOKUBO, T. A / W glass-ceramic: processing and properties. In: HENCH, L. L.; WILSON, J. (Ed.). **An introduction to bioceramics**. Singapore: World Scientific, 1993. p. 75-88.

KOKUBO, T. Formation of biologically active bone-like apatite on metals and polymers by a biomimetic process. **Thermochemica Acta**, v. 280, n. 1, p. 479-490, July 1996.

KOKUBO, T. Apatite formation on surfaces of ceramics, metals and polymers in body environment. **Acta Materialia**, v. 46, n. 7, p. 2519-2527, Apr. 1998.

KOKUBO, T.; KIM, H. M.; KAWASHITA, M.; NAKAMURA, T. Bioactive metals: preparation and properties. **Journal of Materials Science: materials in medicine**, v. 15, n. 2, p. 99-107, Feb. 2004.

KUMAR, R. R.; WANG, M. Modulus and hardness evaluations of sintered bioceramic powders and functionally graded bioactive composites by nano-indentation technique. **Materials Science and Engineering A: structural materials properties microstructure and processing**, v. 338, n. 1/2, p. 230-236, Dec. 2002.

KURIAKOSE, T. A.; KALKURA, S. N.; PALANICHAMY, M.; ARIVUOLI, D.; DIERKS, K.; BOCELLI, G.; BETZEL, C. Synthesis of stoichiometric nano crystalline hydroxyapatite by ethanol-based sol-gel technique at low temperature. **Journal of Crystal Growth**, v. 263, n. 1/4, p. 517-523, Mar. 2004

KWEH, S. W. K.; KHOR, K. A.; CHEANG, P. Plasma-sprayed hydroxyapatite (HA) coatings with flame-spheroidized feedstock: microstructure and mechanical properties. **Biomaterials**, v. 21, n. 12, p. 1223-1234, June 2000.

LAMPMAN, S. R. Wrought titanium and titanium alloys. In: ASTM INTERNATIONAL HANDBOOK COMMITTEE. **Properties and selection: nonferrous alloys and special-purpose materials**. 2nd ed. Ohio: ASM International, 1992. p. 592-633. (ASM Handbook, v. 2).

LEE, J. D. **Química inorgânica**. 4. ed. São Paulo: Edgard Blucher, 1996. 452 p.

LEE, C.; CHOI, H.; LEE, C.; KIM, H. Photocatalytic properties of nano-structured TiO₂ plasma sprayed coating. **Surface & Coatings Technology**, v. 173, n. 2/3, p. 192-200, Aug. 2003.

LE GEROS, R. Z.; LEGEROS, J. P. Dense hydroxyapatite. In: HENCH, L. L.; WILSON, J. (Ed.). **An introduction to bioceramics**. Singapore: World Scientific, 1993. p. 139-180.

LE GEROS, R. Z. Properties of osteoconductive biomaterials: calcium phosphates. **Clinical Orthopaedics and Related Research**, v. 395, p. 81-98, Feb. 2002.

LI, C.; ZHENG, Z.; ZHANG, F.; LIU X. TiO_{2-x} films prepared by ion assisted deposition. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**, v. 169, n. 1/4, p. 21-25, Apr. 2000.

LI, H.; KHOR, K. A.; CHEANG, P. Young's modulus and fracture toughness determination of high velocity oxy-fuel-sprayed bioceramic coatings. **Surface & Coatings Technology**, v. 155, n. 1, p. 21-32, June 2002.

LIU, D. M.; TROCZYNSKI, T.; TSENG, W. J. Water based sol-gel synthesis of hydroxyapatite: process development. **Biomaterials**, v. 22, n. 13, p. 1721-1730, July 2001.

LIU, D. M.; YANG, Q.; TROCZYNSKI, T. Sol-gel hydroxyapatite coatings on stainless steel substrates. **Biomaterials**, v. 23, n. 3, p. 691-698, Feb. 2002.

LIU, D. M.; YANG, Q.; TROCZYNSKI, T.; TSENG, W. Structural evolution of sol-gel derived hydroxyapatite. **Biomaterials**, v. 23, n. 7, p. 1679-1687, Apr. 2002.

LIU, X. J.; YANG, Z. D.; SHI, F.; CAI, J. Y. Sol gel deposited TiO₂ film on NiTi surgical alloy for biocompatibility improvement. **Thin Solid Films**, v. 429, n. 1/2, p. 225-230, Apr. 2003.

LONG, M.; RACK, H. J. Review. Titanium alloys in total joint replacement – a materials science perspective. **Biomaterials**, v. 19, n. 18, p. 1621-1639, Sept. 1998.

LOPATIN, C. M.; PIZZICONI, V.; ALFORD, T. L.; LAURSEN, T. Hydroxyapatite powders and thin films prepared by a sol-gel technique. **Thin Solid Films**, v. 326, n. 1/2, p. 227-232, Aug. 1998.

LOPES, M. A. **Estudo de juntas soldadas a laser dos biomateriais Ti-cp e Ti-6Al-4V empregados em prótese sobre implantes**. 2002. 150 f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2002.

LOFFER, F. Methods to investigate mechanical properties of coatings. **Thin Solid Films**, v. 339, n. 1/2, p. 181-186, Feb. 1999.

LYNN, A. K.; DUQUESNAY, D. L. Hydroxyapatite-coated Ti-6Al-4V - Part 1: the effect of coating thickness on mechanical fatigue behaviour. **Biomaterials**, v. 23, n. 9, p. 1937-1946, May 2002.

MA, J.; WONG, H. F.; KONG, L. B.; PENG, K. W. Biomimetic processing of nanocrystallite bioactive apatite coating on titanium. **Nanotechnology**, v. 14, n. 6, p. 619-623, June 2003.

MANSO, M.; LANGLET, M.; JIMÉNEZ, C.; MÁRTINEZ-DUART, J. M. Microstructural study of aerosol-gel derived hydroxyapatite coatings. **Biomolecular Engineering**, v. 19, n. 2/6, p. 63-66, 2002.

MANSO, M.; OGUETA, S.; GARCIA, P.; PÉREZ-RIBEIRO, J.; JIMÉNEZ, C.; MARTINEZ-DUART, J. M.; LANGLET, M. Mechanical and in vitro testing of aerosol-gel deposited titania coatings for biocompatible applications. **Biomaterials**, v. 23, n. 2, p. 349-356, Jan. 2002.

MAO, C.; LI, H.; CUI, F.; MA, C.; FENG, Q. Oriented growth of phosphates on polycrystalline titanium in a process mimicking biomineralization. **Journal of Crystal Growth**, v. 206, n. 4, p. 308-321, Nov. 1999.

MARQUES, P. V. **Aspersão térmica**. c. 2003. Disponível em: <<http://www.infosolda.com.br/artigos/prosol05.pdf>>. Acesso em: 17 jul. 2005.

MATSUNO, H.; YOKOYAMA, A.; WATARI, F.; UO, M.; KAWASAKI, T. Biocompatibility and osteogenesis of refractory metal implants: titanium, hafnium, niobium, tantalum and rhenium. **Biomaterials**, v. 22, n. 11, p. 1253-1262, June 2001.

MAVIS, B.; TAS, C. Dip coating of calcium hydroxyapatite on Ti-6Al-4V substrates. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 83, n. 4, p. 989-991, 2000.

METIKOS-HUKOVIC, M.; TKALCEC, E.; KWOKAL, A.; PILJAC, J. An in vitro study of Ti and Ti-alloys coated with sol-gel derived hydroxyapatite. **Surface & Coatings Technology**, v. 165, n. 1/3, p. 40-50, Feb. 2003

MILELLA, E.; COSENTINO, F.; LICCIULLI, A.; MASSARO, C. Preparation and characterisation of titania/hydroxyapatite composite coatings obtained sol-gel process. **Biomaterials**, v. 22, n. 11, p. 1425-1431, June 2000.

MORANT, C.; LÓPEZ, M. F.; GUTIÉRREZ, A.; JIMÉNEZ, J. A. AFM and SEM characterization of non-toxic vanadium-free Ti alloys used as biomaterials. **Applied Surface Science**, v. 220, n. 1/4, p. 79-87, Dec. 2003.

MOTHÉ, C. G.; AZEVEDO, A. D. **Análise térmica de materiais**. São Paulo: Editico Comercial, 2002. 301 p.

MURRAY, J. L. Binary alloy phase diagrams. In: ASTM INTERNATIONAL HANDBOOK COMMITTEE. **Alloy phase diagrams**. Ohio: ASM International, 1992. cap. 2. (ASM Handbook, v. 3).

MURRAY, J. L.; WRIEDT, H. A. Ti-O phase diagram. In: BOYER, R.; WELSCH, G.; COLLINGS, E. W. **Materials properties handbook: titanium alloys**. Ohio: ASM International, 1994. p. 130.

NAKAMOTO, K. **Infrared and raman spectra of inorganic and coordination compounds**. 4th ed. New York: John Wiley & Sons, 1986. 484 p.

NASCENTE, P. A. P. Análise de superfícies por espectroscopia de elétrons. **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**, v. 17, n. 1, p. 15-22, 1998.

NASCENTE, P. A. P. Análise de superfícies por espectroscopia de elétrons. **Metalurgia & Materiais**, p. 771-772, dez. 2003.

NICHOLSON, J. W. **The chemistry of medical and dental materials**. Cambridge: The Royal Society Chemistry, 2002. 242 p.

NIINOMI, M. Mechanical properties of biomedical titanium alloys. **Materials Science and Engineering A**, v. 243, n. 1/2, p. 231-236, Mar. 1998.

OKAZAKI, Y.; RAO, S.; ITO, Y.; TATEISHI, T. Corrosion resistance, mechanical properties, corrosion fatigue strength and cytocompatibility of new Ti alloys without Al and V. **Biomaterials**, v. 19, n. 13, p. 1197-1215, June 1998.

OYANE, A.; NAKANISHI, K.; KIM, H. M.; MIYAJI, F.; KOKUBO, T.; SOGA, N.; NAKAMURA, T. Sol-gel modification of silicone to induce apatite-forming ability. **Biomaterials**, v. 20, n. 1, p. 79-84, Jan. 1999.

PADILHA, A. F.; AMBRÓSIO, F. F. **Técnicas de análise microestrutural**. São Paulo: Hemus, 1985. 190 p.

PARK, J. B. **Biomaterials science and engineering**. New York: Plenum Press, 1984. 326 p.

PARK, E.; CONDRATE, R. A. Graded coating of hydroxyapatite and titanium by atmospheric plasma spraying. **Materials Letters**, v. 40, n. 5, p. 228-234, Sept. 1999.

PIVETEAU, L. D.; GASSER, B.; SCHLAPBACH, L. Evaluating mechanical adhesion of sol-gel titanium dioxide coatings containing calcium phosphate for metal implant application. **Biomaterials**, v. 21, n. 21, p. 2193-2201, Nov. 2000.

POLMEAR, I. J. **Light alloys: metallurgy of the light metals**. 3rd. ed. London: Arnold, 1995. (Metallurgy and Materials Science Series).

RATNER, B. D.; HOFFMAN, A. S.; SCHOEN, F. J.; LEMONS, J. E. **An introduction to materials in medicine**. San Diego: Academic Press, 1996. 484 p.

RIZZO, A.; MIRENGHI, L.; QUIRINI, A.; SCAGLIONE, S. Synthesis of stoichiometric titania films by oxygen ion assistance of growing titanium. **Surface & Coating Technology**, v. 91, n. 3, p. 153-157, May 1997.

ROGERS, S. D.; HOWIE, D. W.; HAYNES, D. R.; PEARCY, M. J. **The in vitro response to particulate titanium alloy, medical applications of titanium and its alloys**. USA:ASTM, 1996. p. 297-305.

RUSSELL, S. W.; LUPTAK, K. A.; TRES, S. C. T. A.; ALFORD, T. L.; PIZZICONI, V. B. Chemical and structural evolution of sol-gel-derived hydroxyapatite thin films under rapid thermal processing. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 79, n. 4, p. 837-842, 1996.

SCHNEIDER, D.; SCHWARZ, T. A photoacoustic method for characterizing thin films. **Surface & Coatings Technology**, v. 91, n. 1/2, p. 136-146, May 1997.

SCHNEIDER, D.; TUCKER, M. D. Non-destructive characterization and evaluation of thin films by laser-induced ultrasonic surface waves. **Thin Solid Films**, v. 291, p. 305-311, Dec. 1996.

SERGO, V.; SBAIZERO, O.; CLARKE, D. R. Mechanical and chemical consequences of the residual stresses in plasma-sprayed hydroxyapatite coatings. **Biomaterials**, v. 18, n. 6, p. 477-482, Mar. 1997.

SHI, J.; DING, C.; WU, Y. Biomimetic apatite layers on plasma-sprayed titanium coatings after surface modification. **Surface and Coatings Technology**, v. 137, n. 1, p. 97-103, Mar. 2001.

SHIBLI, J. A.; MARCANTONIO, E.; AVILA, S.; GUASTALDI, A. C.; MARCANTONIO, E. J. Analysis of failed commercially pure titanium dental implants: a scanning electron microscopy and energy-dispersive spectrometer x-ray study. **Journal of Periodontol**, v. 76, n. 7, p. 1092-1099, July 2005.

SHORS, E. C.; HOLMES, R. E. Porous hydroxyapatite. In: HENCH, L. L.; WILSON, J. (Ed.). **An introduction to bioceramics**. Singapore: World Scientific, 1993. p. 181-198.

SILVA, P. L.; SANTOS, J. D.; MONTEIRO, F. J.; KNOWLES, J. C. Adhesion and microstructural characterization of plasma-sprayed hydroxyapatite/glass ceramic coatings onto Ti-6Al-4V substrates. **Surface & Coatings Technology**, v. 102, n. 3, p. 191-196, Apr. 1998.

SORENSEN, O. T. **Nonstoichiometric oxides**. New York: Academic Press, 1981. 441 p.

SOUSA, S. R.; BARBOSA, M. A. Effect of hydroxyapatite thickness on metal ion release from Ti6Al4V substrates. **Biomaterials**, v. 17, n. 4, p. 397-404, Feb. 1996.

SOUZA, S. A. **Ensaio mecânicos de materiais metálicos: fundamentos teóricos e práticos**. 2. ed. São Paulo: Edgard Blucher, 1982. 314 p.

SPIEKERMANN, H. **Implantology, color atlas of dental medicine**. Stuttgart: Georg Thieme Verlag, 1995.

STOCH, A.; JASTRZEBSKI, W.; BROZEK, A.; TRYBALSKA, B.; CICHOCINSKA, M.; SZARAWARA, E. FTIR monitoring of the growth of the carbonate containing apatite layers from simulated and natural body fluids. **Journal of Molecular Structure**, v. 511-512, n. 1, p. 287-294, Nov. 1999.

STOCH, A.; JASTRZEBSKI, W.; BROZEK, A.; STOCH, J.; SZARANIEC, J.; TRYBALSKA, B.; KMITA, G. FTIR absorption-reflection of biomimetic growth of

phosphates on titanium implants. **Journal of Molecular Structure**, v. 555, n. 1/3, p. 375-382, Nov. 2000.

STOCH, A.; JASTRZEBSKI, W.; DLUGÓN, E.; LEJDA, W.; TRYBALSKA, B.; STOCH, G. J.; ADAMCZYK, A. Sol-gel derived hydroxyapatite coatings on titanium and its alloy Ti-6Al-4V. **Journal of Molecular Structure**, v. 744-747, n. 3, p. 633-640, June 2005.

STORZ, O.; GAUSTHUBER, H.; WOYDT, M. Tribological properties of thermal-sprayed Magnéli-type coatings with different stoichiometries (Ti_nO_{2n-1}). **Surface & Coating Technology**, v. 140, n. 2, p. 76-81, May 2001.

SUCHANEK, W. L.; SHUK, P.; BYRAPPA, K.; RIMAN, R. E.; TENHUISEN, K. S.; JANAS, V. F. Mechanochemical-hydrothermal synthesis of carbonated apatite powders at room temperature. **Biomaterials**, v. 23, n. 3, p. 699-710, Feb. 2002.

TAKADAMA, H.; KIM, H. M.; KOKUBO, T.; NAKAMURA, T. XPS study of the process of apatite formation on bioactive Ti-6Al-4V alloy in simulated body fluid. **Advanced Materials: Science and Tecnology**, v. 2, n. 2, p. 389-396, June 2001.

TAMAI, M.; NAKAMURA, M.; ISSHIKI, T.; NISHIO, K.; ENDOH, H.; NAKAHIRA, A. A metastable phase in thermal decomposition of Ca-deficient hydroxyapatite. **Journal of Materials Science: materials in medicine**, v.14, n. 7, p. 617-622, July 2003.

THAIR, L.; MUDALI, K. U.; BHUVANESWARAN, N.; NAIR, K. G. M.; ASOKAMANI, R.; RAJ, B. Nitrogen ion implantation and in vitro corrosion behavior of as-cast Ti-6Al-7Nb alloy. **Corrosion Science**, v. 44, n. 11, p. 2439-2457, Nov. 2002.

THOMAS, K. A.; KAY, J. F.; COOK, S. D. The effect of surface macrotecture and hydroxylapatite coating on the mechanical strengths and histologic profiles of titanium implant materials. **Journal of Biomedical Materials Research**, v. 21, n. 12, p. 1395-1414, Dec. 1987.

TSUI, Y. C.; DOYLE, C.; CLYNE, T. W. Plasma sprayed hydroxyapatite coatings on titanium substrates – Part 1: mechanical properties and residual stress levels. **Biomaterials**, v. 19, n. 22, p. 2015-2029, Nov. 1998.

TURNER, C. W. Sol-gel process-principles and applications. **Ceramic Bulletin**, v. 70, n. 9, p. 1487-1490, 1991.

VALLET-REGÍ, M. **Biomateriales para sustitución y reparación de tejidos**. 2003. Disponível em: <<http://www.aecientificos.es/documentos/Biomateriales.pdf>>. Acesso em: 27 jul. 2005.

VALLET-REGÍ, M.; CALBET-GONZÁLEZ, J. M. Calcium phosphates as substitution of bone tissues. **Progress in solid state chemistry**, v. 32, n. 1/2, p. 1-31, 2004.

WANG, R. R.; FENTON, A. Titanium for prosthodontic applications: a review of the literature. **Quintessence International**, v. 27, n. 6, p. 56-65, June 1996.

WANG, X.; ZHANG, F.; ZHENG, Z.; CHEN, L.; WANG, H.; LI, C.; LUI, X. Chemical composition and structure of titanium oxide films deposited on LTI-carbon by IBED. **Thin Solid Films**, v. 365, n. 1, p. 94-98, Apr. 2000.

WENG, W.; BAPTISTA, J. L. Sol-gel derived porous hydroxyapatite coatings. **Journal of Materials Science: materials in medicine**, v. 9, n. 3, p. 159-163, Mar. 1998.

WEST, A. R. **Basic solid state chemistry**. 3rd. ed. Chichester: John Wiley & Sons, 1999. 480 p.

WILLIAMS, D. F. **Definitions in biomaterials**: proceeding of a consensus conference of the european society for biomaterials, Chester. Progress in biomedical engineering. Amsterdam: Elsevier, 1987.

YOU, C.; OH, S.; KIM, S. Influences of heating condition and substrate-surface roughness on the characteristics of sol-gel derived hydroxyapatite coatings. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 21, n. 1/2, p. 49-54, June 2001.

ZAAT, J. H. A quarter of a century of plasma spraying. **Annual Review of Materials Science**, v. 13, p. 9-42, 1983.

ZHANG, F.; HUANG, N.; YANG, P.; ZENG, X.; MAO, Y.; ZHENG, Z.; ZHOU, Z.; LIU, X. Blood compatibility of titanium oxide prepared by ion-beam-enhanced deposition. **Surface & Coating Technology**, v. 84, n. 1/3, p. 476-479, Oct. 1996.

ZHANG, F.; JIN, S.; MAO, Y.; ZHENG, Z.; CHEN, Y.; LIU, X. Surface characterization of titanium dioxide synthesized by ion beam enhanced deposition. **Thin Solid Films**, v. 310, n. 1/2, p. 29-33, Nov. 1997.

ZHANG, C. G.; LENG, Y.; CHEN, J. Elastic and plastic behavior of plasma-sprayed hydroxyapatite coatings on a Ti-6Al-4V substrate. **Biomaterials**, v. 22, n. 11, p. 1357-1363, June 2001.

ZHU, Y. C.; DING, C. X. Plasma spraying of porous nanostructured TiO₂ film. **Nanostructured Materials**, v. 11, n. 3, p. 319-323, May 1999.

GLOSSÁRIO

Colágeno tipo I: constitui 90% do total de colágeno dos mamíferos. Forma fibras e feixes muito resistentes. Encontrado nos tendões, ligamentos, cápsulas de órgãos, derme, tecido conjuntivo frouxo, ossos, dentina etc. É sintetizado pelos fibroblastos, odontoblastos e osteoblastos.

Elasticidade: propriedade do material segundo o qual a deformação que ocorre em função da aplicação de tensão desaparece quando a tensão é retirada.

Limite de elasticidade: máxima tensão que o material pode suportar sem apresentar deformação permanente após retirada da carga.

Limite de resistência à tração: tensão correspondente ao ponto de máxima carga atingida durante o ensaio, igual à carga máxima dividida pela área inicial do corpo-de-prova.

Limite de ruptura: última tensão suportada pelo material antes da fratura.

Módulo de resiliência: é a capacidade de um material absorver energia quando deformado elasticamente e liberá-la quando descarregado.

Módulo de elasticidade: fornece uma indicação da rigidez do material e depende fundamentalmente das forças de ligação interatômicas, o que explica seu comportamento inversamente proporcional à temperatura.

Módulo de tenacidade: corresponde à capacidade que o material apresenta de absorver energia até a fratura.

Plasticidade: capacidade de o material sofrer deformação permanente sem se romper.

Tenacidade (resistente ou difícil de partir): reflete a energia total necessária para provocar a fratura do material

8 APÊNDICES

8.1 Apêndice A: Processo *plasma-spray*

A Figura A-1 apresenta o canhão de *plasma-spray* formado por dois eletrodos: um cátodo em forma cônica, situado no interior de um ânodo cilíndrico alinhado coaxialmente. A refrigeração dos eletrodos durante o processo, se realiza por meio de circulação de água em seu interior, que evita a fusão dos eletrodos. Neste processo, um gás ou mistura de gases passa através de um arco elétrico estabelecido entre um cátodo de tungstênio e um ânodo de cobre. Em sua passagem, o gás é aquecido, gerando o plasma, ou seja, gás altamente ionizado (COSTALES & MEJIDO, 2001). O pó é alimentado no plasma, fundido e acelerado em direção ao substrato por um jato de alta velocidade. A energia, temperatura e velocidade do jato de plasma são controlados pelo tipo de bocal constritor, intensidade da corrente elétrica, composição e vazão do gás de plasma. Em geral, nitrogênio ou argônio são usados como gás de plasma, podendo conter adições de hidrogênio ou hélio para aumentar sua potência e velocidade (HERMAN, 1988; COSTALES & MEJIDO, 2001).

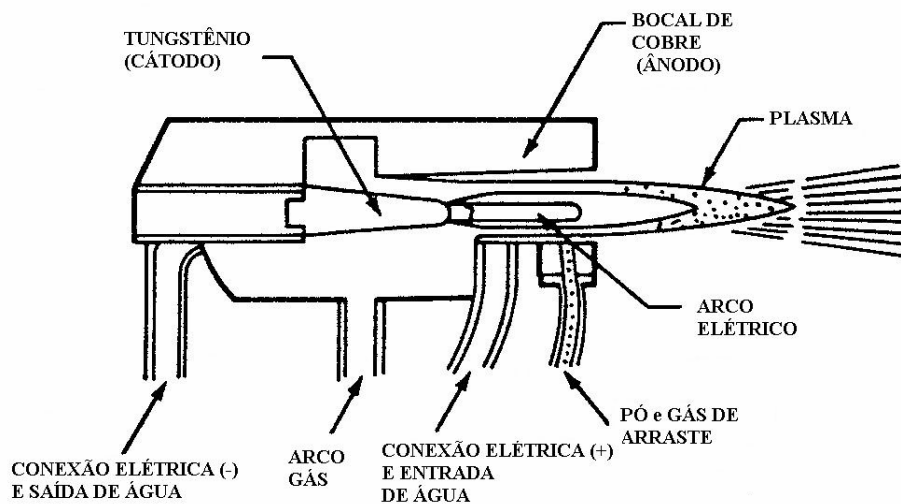


Figura A-1. Canhão de *plasma-spray*, adaptado (COSTALES & MEJIDO, 2001).

8.2 Apêndice B: Ensaio de dureza

A dureza é uma propriedade mecânica cujo conceito segue à resistência que um material apresenta ao risco ou a formação de uma marca permanente, quando pressionado por outro material ou por marcadores padronizados, apresenta o risco ou a deformação permanente. A área da marca superficial formada ou a sua profundidade são medidas correlacionadas com um valor numérico que representa a dureza do material. Esta correlação é baseada na tensão de que o penetrador necessita para vencer a resistência da superfície do material (GARCIA, 1999).

A dureza de um material depende diretamente das forças de ligação entre átomos, íons ou moléculas, assim como da resistência mecânica. Nos sólidos moleculares, como os plásticos, as forças atuantes entre as moléculas (forças de Van der Waals) são baixas, e eles são relativamente macios. Os sólidos metálicos e iônicos, devido à maior força de ligação, são mais duros, enquanto os sólidos de ligação covalente são os materiais conhecidos de maior dureza (LOFFER, 1999; GARCIA, 1999).

O ensaio de dureza consiste na impressão de uma pequena marca feita na superfície da peça pela aplicação de pressão com uma ponta de penetração. A medida da dureza do material ou da dureza superficial é dada como função das características da marca de impressão e da carga aplicada em cada tipo de ensaio de dureza realizado (CHIAVERINI, 1986; GARCIA, 1999). Assim sendo pode-se dividir o ensaio de dureza em três tipos principais: 1) por penetração; 2) por choque e 3) por risco. A dureza por penetração como: Brinell; Rockwell; Vickers; Knoop e Meyer, é a mais utilizada e citada nas especificações técnicas (SOUZA, 1982; CHIAVERINI, 1986).

8.2.1 Microdureza por penetração

A maioria das aplicações da dureza Vickers estão atualmente voltadas para o ensaio de microdureza, na qual produz uma impressão microscópica no material, empregando uma carga menor que 1 kgf, com penetrador de diamante sobre a superfície da amostra que preferivelmente deve estar plana.

As duas principais escalas de microdureza são a Vickers e Knoop, onde a diferença é basicamente à geometria do penetrador. A microdureza Vickers utiliza um penetrador de diamante em forma de uma pirâmide de base quadrada, com um ângulo de 136° entre as faces opostas. A forma da impressão é um losango regular, ou seja, quadrada, e pela média L das suas diagonais, tem-se conforme a expressão seguinte, a dureza Vickers (HV) (SOUZA, 1982; CHIAVERINI, 1986; LOFFER, 1999):

$$HV = \frac{2Q \operatorname{sen} \frac{136}{2}}{L^2} \quad \text{ou seja} \quad HV = \frac{1,8544Q}{L^2}$$

Como Q é dado em kgf ou N e L em mm, a dimensão da dureza Vickers é N/mm^2 ou kgf/mm^2 .

Na utilização de cargas muito baixas (menores que 300 gf), pode haver uma pequena recuperação elástica, além de produzirem impressões muito pequenas, que podem prejudicar a medida das diagonais. Esses fatores provocam erros no ensaio, resultando em valores de dureza maiores que o verdadeiro. No caso da impressão Vickers, a dureza cai com a aplicação de cargas muito baixas (SOUZA, 1982).

8.3 Apêndice C: Ensaio de flexão em três pontos

O ensaio de flexão consiste na aplicação de uma carga F no centro de um corpo de prova específico, apoiado em dois pontos. A carga aplicada parte de um valor inicial igual a zero e aumenta lentamente até a ruptura do corpo de prova. O valor da carga aplicada versus o deslocamento do ponto central é a resposta do ensaio. Se no ensaio for utilizada uma barra biapoiada com aplicação de carga no centro da distância entre os apoios, ou seja, se existirem três pontos de carga, o ensaio é chamado de **ensaio de flexão em três pontos**, Figura C-1a. Se o ensaio consistir em uma barra biapoiada com aplicação de carga em dois pontos equidistantes dos apoios, ou seja, se existirem quatro pontos de carga, o ensaio será chamado de **ensaio de flexão em quatro pontos**, Figura C1-b (GARCIA, 1999; LI, 2002).

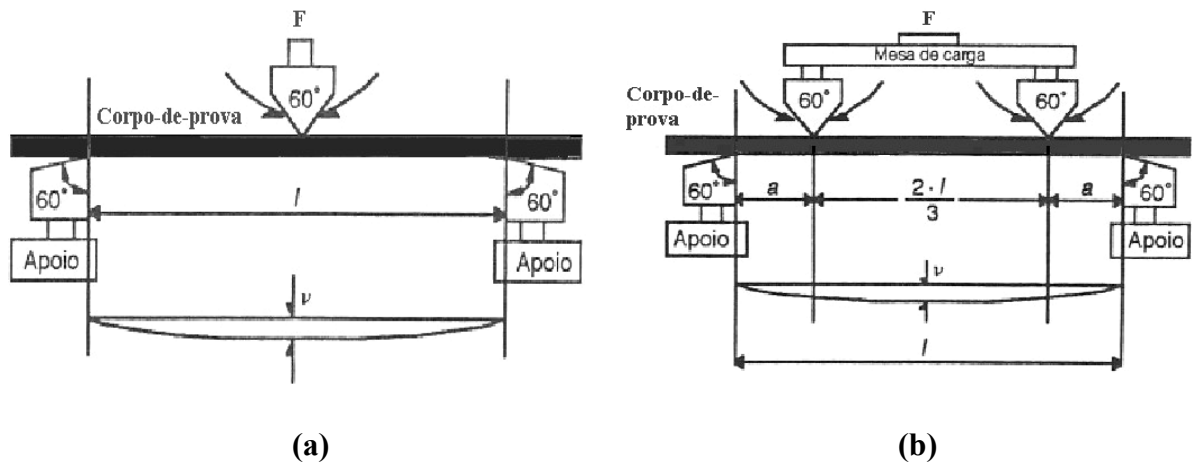


Figura C-1. Desenho esquemático para ensaio de flexão (a) em três pontos e (b) em quatro pontos (GARCIA, 1999).

No ensaio de flexão em três pontos os corpos de prova podem ser de seção retangular ou circular, com dimensões especificadas na norma A-438 ASTM. O módulo de ruptura ou resistência à flexão (M_r), que é o valor máximo da tensão de tração ou compressão nas fibras

extremas do corpo de prova, pode ser calculado pela expressão (SOUZA, 1982; ASKELAND, 1996):

$$M_r = \frac{3F_{m\acute{a}x}L}{2bh^2} \quad \text{para corpos de sec\c{c}\~{a}o retangular}$$

$$M_r = \frac{2,546F_{m\acute{a}x}L}{D^3} \quad \text{para corpos de sec\c{c}\~{a}o circular}$$

onde $F_{m\acute{a}x}$ - carga m\acute{a}xima (N), L - dist\~{a}ncia entre os apoios (mm), b - largura do corpo de prova (mm), h - espessura do corpo de prova (mm) e D - diagonal (mm).

O ensaio \e bastante aplicado em materiais fr\~{a}geis ou de elevada dureza, como no caso de ferro fundido, a\c{c}os r\~{a}pidos e cer\~{a}micos estruturais, pois esses materiais, devido a baixa ductilidade, n\~{a}o permitem ou dificultam a utiliza\c{c}\~{a}o de outros tipos de ensaios mec\~{a}nicos, como por exemplo, a tra\c{c}\~{a}o. Os principais resultados do ensaio s\~{a}o: m\~{o}dulo de ruptura na flex\~{a}o, m\~{o}dulo de elasticidade, m\~{o}dulo de resili\~{e}ncia e m\~{o}dulo de tenacidade. Os resultados fornecidos pelo ensaio de flex\~{a}o podem variar com a temperatura, a velocidade da aplica\c{c}\~{a}o da carga, os defeitos superficiais e as caracter\xedsticas microsc\~{o}picas e, principalmente com a geometria da se\c{c}\~{a}o transversal da amostra (GARCIA, 1999; ASKELAND, 1996; LI, 2002).

Geralmente para caracterizar os materiais cer\~{a}micos o ensaio utilizado \e o de flex\~{a}o, pois absorvem a energia aplicada sobre eles sem se deformar, at\~{e} um ponto cr\xedtico no qual se rompem permanentemente. Mais formalmente, pode-se dizer que eles s\~{a}o materiais de baixa tenacidade e que praticamente n\~{a}o possuem regime pl\~{a}stico de deforma\c{c}\~{a}o (GARCIA, 1999). Para a maioria dos metais d\~{u}cteis; o corpo de prova se deforma continuamente sem que haja ruptura e por isso, para esses metais, n\~{a}o \e conveniente o emprego do ensaio de flex\~{a}o.

Mesmo para os metais frágeis, esses gráficos são aproximados e relativamente insensíveis às particularidades existentes numa curva tensão-deformação, porque a deformação varia com a relação y/R , onde R é o raio de curvatura do eixo longitudinal do corpo de prova e y é deflexão fazendo com que a tensão não possa ser determinada diretamente. Entretanto para esses materiais, sempre que possível, o ensaio de tração deve ser realizado (SOUZA, 1982).