

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

**Avaliação do Tratamento Térmico em Recobrimentos
Cerâmicos Bioativos pelo Método Biomimético sobre Titânio c.p.
modificados pelo Laser Nd:YAG.**

EDSON DE ALMEIDA FILHO

**Dissertação de Mestrado
2008**

EDSON DE ALMEIDA FILHO

**Avaliação do Tratamento Térmico em Recobrimentos
Cerâmicos Bioativos pelo Método Biomimético sobre Titânio c.p.
modificados pelo Laser Nd:YAG.**

Dissertação apresentado ao Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Antonio Carlos Guastaldi

**Araraquara
2008**

1 - Dados Pessoais

Nome: Edson de Almeida Filho
Sexo: masculino
Filiação: Edson de Almeida e Roseli Aparecida Mucin
Nascimento: 20/03/1984 - São Bernardo do Campo/SP - Brasil
Carteira de Identidade: 403558827 ssp - SP - 22/10/1996
CPF: 31149175850

Endereço residencial: Av. Santa Maria, 421
Vila Xavier - Araraquara
14810-045, SP - Brasil
Telefone: (16) 9173-9066
e-mail: edsonafilho@yahoo.com.br

2 - Formação Acadêmica/Titulação

- 2006 - atual** Mestrado em Físico-Química (Arar.).
Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, São Paulo, Brasil
Título: Biomateriais: Avaliação do Tratamento Térmico em Recobrimentos Cerâmicos Bioativos pelo Método Biomimético sobre Ti c.p. modificados pelo Laser Nd:YAG.
Orientador: Antonio Carlos Guastaldi
Bolsista do(a): Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico
- 2002 - 2005** Graduação em Bacharelado em Química Tecnológica.
Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, São Paulo, Brasil
Orientador: Antonio Carlos Guastaldi

3 - Formação complementar

- 2003 - 2005** Extensão universitária em Química.
Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, São Paulo, Brasil
Bolsista do(a): Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico

4 - Produção bibliográfica

4.1 - Artigos completos publicados em periódicos

1. ALMEIDA FILHO, Edson de, ASSIS, C. M., VERCIK, L. O., GUASTALDI, Antônio Carlos
BIOMATERIAIS: DEPOSIÇÃO DE HIDROXIAPATITA SOBRE SUPERFÍCIE DE Ti-cp MODIFICADA POR ASPERSÃO TÉRMICA. Química Nova. , v.30, p.1229 - 1232, 2007.
2. FRAGA, A. F., SANTOS, M. L., ALMEIDA FILHO, Edson de, GUASTALDI, Antônio Carlos
Estudo Comparativo de Juntas Soldadas a TIG e Laser Empregando-se Ti-cp utilizado em Prótese sobre Implantes.. Soldagem & Inspeção. , v.12, p.124 - 132, 2007.
3. BRAGA, F. J. C., MARQUES, ALMEIDA FILHO, Edson de, GUASTALDI, Antônio Carlos
Surface modification of Ti dental implants by Nd:YVO4 laser irradiation. Applied Surface Science. , v.253, p.9203 - 9208, 2007.

4.2 - Artigos em jornal de notícias

1. Tavares, H., Faeda, R., Sartori, R., ALMEIDA FILHO, Edson de, GUASTALDI, Antônio Carlos, Marcantonio Junior, E.
Estudo de implantes submetidos a quatro tratamentos de superfície empregando-se MEV-EDS e teste biomecânico. *Brazilian Oral Research.* , p.59 - 59, 2007.
Referências adicionais : Brasil/Português. Meio de divulgação: Impresso

4.3 - Demais produções bibliográficas

1. Tavares, H., Faeda, R., Sartori, R., ALMEIDA FILHO, Edson de, Marcantonio Junior, E., GUASTALDI, Antônio Carlos
Study on implants subjected to four different surface treatments by SEM-EDS and biomechanical test., 2007. (Congresso, Apresentação de Trabalho)
Referências adicionais : Brasil/Português. Meio de divulgação: Vários; Cidade: Atibaia; Evento: SBPqO - Sociedade Brasileira de Pesquisa Odontológica; Inst.promotora/financiadora: Sociedade Brasileira de Pesquisa Odontológica
2. PICON, C. A., ALMEIDA FILHO, Edson de, OLIVEIRA, N., GUASTALDI, Antônio Carlos
CARACTERIZAÇÃO DE SUPERFÍCIES DE TITÂNIO IRRADIADAS COM LASER Nd: YAG E DEPOSITADAS COM HIDROXIAPATITA, 2006. (Congresso, Apresentação de Trabalho)
Referências adicionais : Brasil/Português. Meio de divulgação: Vários; Local: Hotel Mabu Thermas & Resort; Cidade: Foz do Iguaçu; Evento: 17 - Congresso Brasileiro de Engenharia de Ciência dos Materiais; Inst.promotora/financiadora: IPEN - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
3. SAVIOLI, J., ALMEIDA FILHO, Edson de, GUASTALDI, Antônio Carlos
MODIFICAÇÃO DA SUPERFÍCIE DA LIGA Ti-6Al-4V PELO LASER Nd:YAG E RECOBRIMENTO PELO MÉTODO BIOMIMÉTICO, 2006. (Congresso, Apresentação de Trabalho)
Referências adicionais : Brasil/Português. Meio de divulgação: Outro; Local: UNESP; Cidade: Bauru; Evento: XVIII Congresso de Iniciação Científica; Inst.promotora/financiadora: UNESP
4. ALMEIDA FILHO, Edson de, SAVIOLI, J., GUASTALDI, Antônio Carlos
MODIFICAÇÃO DA SUPERFÍCIE DO TITÂNIO E LIGA Ti – 6Al – 4V PELO LASER Nd:YAG, 2005. (Congresso, Apresentação de Trabalho)
Referências adicionais : Brasil/Português; Local: UNESP; Cidade: Araraquara; Evento: XVII Congresso de Iniciação Científica; Inst.promotora/financiadora: UNESP
5. ALMEIDA FILHO, Edson de, ASSIS, C. M., VERCİK, L. O., GUASTALDI, Antônio Carlos
Avaliação da Cristalinidade da HA pelo Método Biomimético Utilizando-se a espectroscopia no Infravermelho, 2004. (Congresso, Apresentação de Trabalho)
Referências adicionais : Brasil/Português; Local: UFSCAR; Cidade: São Carlos; Evento: XII Congresso de Iniciação Científica; Inst.promotora/financiadora: UFSCAR
6. Marques, BRAGA, F. J. C., ALMEIDA FILHO, Edson de, GUASTALDI, Antônio Carlos
Caracterização da Superfície de Ti cp Metálico Irradiada com Laser Nd:YAG para Aplicações em Implantes, 2004. (Congresso, Apresentação de Trabalho)
Referências adicionais : Canadá/Português; Local: UFRGN; Cidade: Natal; Evento: IX Congresso de Odontologia do Rio Grande do Norte e do I Congresso Brasileiro de Biomateriais em Odontologia; Inst.promotora/financiadora: UFRGN
7. ALMEIDA FILHO, Edson de, ASSIS, C. M., VERCİK, L. O., GUASTALDI, Antônio Carlos
Caracterização por FTIR do Recobrimento Biomimético de HA sobre Superfície Quimicamente Tratada de Ti cp, 2004. (Congresso, Apresentação de Trabalho)
Referências adicionais : Brasil/Português; Local: UNICAMP; Cidade: Campinas; Evento: III Congresso Latino Americano de Orgãos Artificiais e Biomateriais; Inst.promotora/financiadora: UNICAMP

8. ALMEIDA FILHO, Edson de, ASSIS, C. M., GUASTALDI, Antônio Carlos
EMPREGO DA TÉCNICA DE INFRAVERMELHO NA AVALIAÇÃO DO DEPÓSITO DE HIDROXIAPATITA SOBRE SUPERFÍCIE DE Ti cp MODIFICADA POR PLASMA-SPRAY, 2004. (Congresso, Apresentação de Trabalho)

Referências adicionais : Brasil/Português; Local: UNESP; Cidade: Ilha Solteira; Evento: XVI Congresso de Iniciação Científica; Inst.promotora/financiadora: UNESP

9. ALMEIDA FILHO, Edson de, ASSIS, C. M., VERCIK, L. O., GUASTALDI, Antônio Carlos
Avaliação da Cristalinidade da HA pelo Método Biomimético Utilizando-se Difractometria de raios X, 2003. (Congresso, Apresentação de Trabalho)

Referências adicionais : Brasil/Português; Local: UFSCAR; Cidade: São Carlos; Evento: XI Congresso de Iniciação Científica da UFScar; Inst.promotora/financiadora: UFSCAR

10. ALMEIDA FILHO, Edson de, MELIN, M. C. S., CARVALHO, T. M., ACCIARI, H. A., CAPELA, J. M. V., CAPELA, Marisa Veiga

Caracterização Microestrutural e Eletroquímica do sistema Ti-Mo de aplicação como Biomaterial, 2003. (Simpósio, Apresentação de Trabalho)

Referências adicionais : Brasil/Português; Local: USP; Cidade: São Carlos; Evento: 11º Simpósio Internacional de Iniciação Científica da USP; Inst.promotora/financiadora: USP

5 - Produção Técnica

5.1 - Demais produções técnicas

1. ALMEIDA FILHO, Edson de
Laser: Uma Visão Geral, 2007. (Outra produção técnica)

Referências adicionais : Brasil/Português.

6 - Eventos

6.1 - Participação em eventos

1. Apresentação (Outras Formas) no(a) **V Evento de Educação em Química**, 2007. (Outra)
" Visão, Paladar, Olfato e drogas: Para o ensino, para o prazer ou para o ensino com prazer".

2. Apresentação (Outras Formas) no(a) **V Evento de Educação em Química**, 2007. (Outra)
"RPG como ferramenta ao ensino de química".

3. Apresentação (Outras Formas) no(a) **XVII Congresso de Iniciação Científica**, 2005. (Congresso)
Comunicação Oral e Escrita.

4. Apresentação (Outras Formas) no(a) **XVI Congresso de Iniciação Científica**, 2004. (Congresso)
Acessos a Periódicos Científicos Eletrônicos - Portal CAPES.

5. Apresentação de Poster / Painel no(a) **XII Congresso de Iniciação Científica**, 2004. (Congresso)
Avaliação da Cristalinidade da HA pelo Método Biomimético Utilizando-se a Espectroscopia no Infravermelho.

6. Apresentação (Outras Formas) no(a) **XXXIV - Semana da Química**, 2004. (Outra)
Biotecnologia Anaeróbica no Tratamento de Resíduos Químicos.

7. Apresentação de Poster / Painel no(a) **IX Congresso de Odontologia do RN e I Congresso Brasileiro de Biomateriais em Odontologia**, 2004. (Congresso)

Caracterização da Superfície de Ti cp metálico Irradiada com Laser Nd:YAG para Aplicações em Implantes.

8. Apresentação (Outras Formas) no(a) **XVI Congresso de Iniciação Científica**, 2004. (Congresso)
O Desenvolvimento de Home Page para Divulgação de Pesquisa na Web.
9. Apresentação de Poster / Painel no(a) **XXXIV - Semana da Química**, 2004. (Outra)
Recobrimento de Hidroxiapatita sobre Superfície de Ti cp modificada por Plasma-Spray.
10. Apresentação (Outras Formas) no(a) **XXXIII-Semana da Química**, 2003. (Outra)
Células Combustíveis.
Áreas do conhecimento : Química Em Peritos Policiais, Eletroquímica
Setores de atividade : Energia
11. Apresentação (Outras Formas) no(a) **XXXIII-Semana da Química**, 2003. (Outra)
Os fenômenos de Superfícies: uma interface entre a química e a biotecnologia.
Áreas do conhecimento : Química Em Peritos Policiais, Eletroquímica, Química de Interfaces
12. Apresentação de Poster / Painel no(a) **SIICUSP- Simpósio Internacional de Iniciação Científica da USP**, 2003. (Simpósio)
SIICUSP- Simpósio Internacional de Iniciação Científica da USP.
Áreas do conhecimento : Química Em Peritos Policiais
13. Apresentação de Poster / Painel no(a) **XI-CIC- Congresso de Iniciação Científica da UFSCar**, 2003.
(Congresso)
XI CIC-Congresso de Iniciação Científica da UFSCar.
Áreas do conhecimento : Química Em Peritos Policiais, Eletroquímica, Química de Interfaces
14. Apresentação (Outras Formas) no(a) **XXXII-Semana da Química**, 2002. (Outra)
Metrologia em Química e ISO-Guia 17025.
Áreas do conhecimento : Química Em Peritos Policiais, Química de Interfaces, Eletroquímica
15. Apresentação (Outras Formas) no(a) **XXXII-Semana da Química**, 2002. (Outra)
Química Forense.
Áreas do conhecimento : Química Em Peritos Policiais
Setores de atividade : Desenvolvimento Urbano

Dedicatória

Dedico este trabalho a minha mãe Roseli ao meu irmão Gabriel aos meus sogros Zito e Gilmara ao meu cunhado Kaé e em especial a minha namorada Kellrye pelas constantes demonstrações de carinho, amor, compreensão e apoio durante toda minha vida. *Minha eterna gratidão.*

AGRADECIMENTOS

- A Deus por tudo: pela oportunidade de enfrentar desafios, pela força, saúde para superar todas as barreiras.
- Ao Prof. Dr. Antônio Carlos Guastaldi, pela orientação durante a realização deste trabalho.
- A minha mãe, meu irmão, meus tios e primos pela força e incentivo que me deram em todos os momentos e por encherem minha vida de felicidade.
- Aos meus sogros Gilmara e Zito por terem me acolhido como um filho em seu lar e ao meu cunhado Kaé pelas risadas e momentos de descontração.
- Em especial a minha namorada Kellrye, pelo carinho, paciência, conselhos, amor e dedicação. Linda dedico esse trabalho a você que é a minha inspiração e o meu orgulho, TE AMO MUITO, mil beijos.
- Aos meus amigos de graduação e de pós-graduação, que passaram diversos momentos difíceis comigo durante a nossa jornada, em especial Fernanda.
- Aos meus amigo(a)s de laboratório, Anahi, Regina (Vó), Chico, Hewerson, Nilson, Rafael, principalmente, ao Alexandre pela amizade, paciência e sugestões durante todo desenvolvimento deste trabalho.
- Ao Rodrigo Marques – Jataí, pelos refinamentos por Rietveld, além dos conselhos e sugestões na execução desse trabalho.
- Aos técnicos do departamento de Físico-Química, Ricardo e Sebastião pelos auxílios sem os quais este trabalho não seria possível.
- 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.
- A CNPq pelo suporte financeiro indispensável.

RESUMO

As pesquisas em biomateriais caminham na busca de dispositivos nos quais, além da resistência mecânica, oferece adequada relação entre bioatividade/biocompatibilidade quando em contato com tecidos biológicos. Atualmente os biomateriais para serem utilizados como implantes são classificados como bioinertes, biotoleráveis e bioativos. No presente trabalho estudou-se as fases de apatitas presentes nos recobrimentos obtidos pelo método biomimético em substratos de titânio pré-modificados superficialmente empregando-se ablação por feixe de laser, objetivando a interação entre o substrato e o recobrimento, visando à aplicação clínica em implantes dentários e ortopédicos. Após estudos piloto, definiu-se condições pré-estabelecidas e as amostras tiveram suas superfícies irradiadas pelo laser Nd:YAG, em atmosfera normal. As amostras foram irradiadas pelo Laser pulsado Nd:YAG, e foram estabelecidas quatro condições de estudo para o trabalho, onde as irradiações foram realizadas em ar e pressão atmosférica. Os recobrimentos, sobre as superfícies irradiadas, foram realizados pelo método biomimético, onde as amostras modificadas foram imersas na solução SBF (Simulated Body Fluid) e permaneceram por 4 dias, para a formação da camada de apatitas, este grupo ganhou destaque por possuírem composição semelhante ao tecido ósseo humano. As caracterizações das amostras foram realizadas pelas técnicas de microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia de energia dispersiva, difração de raios-X e espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier. Resultados da modificação por feixe de Laser mostraram que as quatro condições estabelecidas sugeriram ter energia suficiente para promover a ablação na superfície irradiada. Verificou-se que na irradiação por feixe de laser ocorre o processo de fusão e solidificação rápida proveniente da irradiação a laser, em atmosfera normal, induzem a formação de óxidos de titânio estequiométricos e não-estequiométricos com diferentes graus de oxidação como o Ti_3O e o Ti_6O e com diferentes porcentagens dependendo da fluência utilizada. Também, verifica-se que a modificação por laser é um processo limpo e reprodutível, não deixando vestígios de contaminação, característica importante para aplicações clínicas. As amostras recobertas que não foram submetidas ao tratamento térmico observou-se apenas a aparição das fases ACP e OCP, que são precursoras da fase de hidroxiapatita, além de se observar a baixa cristalinidade do recobrimento obtido. Já as amostras submetidas ao tratamento térmico de 600°C apresentaram uma mistura de fases de HA, HA-carbonatada do tipo B, além de apresentar apatitas de elevada cristalinidade. Portanto, com base nos resultados apresentados, concluiu-se que o método biomimético sem tratamento térmico apresentou-se mais promissor devido às fases de apatitas formadas, assim os recobrimentos de apatitas obtidos apresentaram uma morfologia amplamente irregular e porosa auxiliando a ancoragem entre o osso-implante, com propriedades físico-químicas de bioatividade que podem induzir o fenômeno da osseointegração. Desta forma tanto o método de modificação de superfície de implantes quanto o de recobrimento com apatitas é totalmente promissor e economicamente viável tanto na área odontológica quanto ortopédica.

Palavras chave: método biomimético, modificação de superfície, fosfatos de cálcio, Laser Nd:YAG, biomateriais.

ABSTRACT

The researches biomaterials in walk in the search of devices us which, besides the mechanical resistance, offer appropriate relationship among bioactivity/biocompatibility when in contact with woven biological. Nowadays the biomaterials to be used as implants are classified as bioinert, biotolerability and bioactives. In the work present was study the apatites phases current in the coating obtained by the biomimetic method in substratum of titanium pré-modify superficially being used ablation by laser bunch, aiming at the interaction between the substratum and the coating, seeking to the clinical application in dental and orthopedical implants. After pilot study, it was defined pré-established conditions and the samples had their surfaces irradiated by the laser Nd:YAG, in normal atmosphere. The samples were irradiated by the pulsed Laser Nd:YAG, and they were established four study conditions for the work, where the irradiations were accomplished in air and atmospheric pressure. The coatings, on the irradiated surfaces, were accomplished by the biomimetic method, where the modified samples were immersed in the solution SBF (Simulated Body Fluid) and they stayed for 4 days, for the formation of the apatites layer, this group won prominence for they possess composition similar to the human bone fabric. The characterizations of the samples were accomplished by the techniques o SEM, EDS, XRD and FTIR. Results of the modification for beam of Laser showed that the four established conditions suggested to have enough energy to promote the ablation in the irradiated surface. It was verified that in the irradiation for laser beam happens the processes melt and originating from fast solidification the irradiation for laser, in normal atmosphere, they induce the oxides formation of titanium stoichiometric and non-stoichiometric with different oxidation degrees as Ti_3O and Ti_6O and with different percentages depending on the used fluency. Also, it is verified that the modification by laser is a clean process and reproductibility, not leaving tracks of contamination, important characteristic for clinical applications. The covered samples that were not submitted to the thermal treatment were just observed the appearance of the phases ACP and OCP, that are precursors of the hydroxyapatite phase, besides observing the low cristalinity of the obtained coating. Already the samples submitted to the thermal treatment of $600^{\circ}C$ presented a mixture of phases of hydroxyapatite, HA-carbonated of the type B, besides presenting apatites high cristalinity. Therefore, with base in the presented results, it was ended that the biomimetic method without thermal treatment came more promising due to the phases of formed apatites, like this the coatings of obtained apatites presented a morphology thoroughly irregular and porous aiding the anchorage among the bone-implant, with physiochemical properties of bioactivity that can induce the phenomenon of the osseointegration. This way as much the method of modification of surface of implants as the one of covered with apatites it is totally promising and economically viable so much odontologic as orthopedical area.

Keywords: biomimetic method, surface modification, calcium phosphates, Laser Nd:YAG, biomaterials.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1: Possíveis reações histológicas na interface osso/implante para vários materiais para implante | 23 |
| Figura 2: Representação do processo de osseointegração adaptado de Branemark, onde os números representam: (1) Implante de titânio; (2) Hematoma; (3) Osso danificado; (4) Osso saudável; (5) Hematoma transformado em um novo osso; (6) Osso danificado cicatrizado pela desmineralização e remineralização; (7) Novo osso saudável. | 24 |
| Figura 3: Estrutura da Hidroxiapatita | 27 |
| Figura 4: Mecanismo da formação de apatita sobre superfícies de vidros a base de CaO-SiO_2 e vitro-cerâmicas. | 29 |
| Figura 5: Modelo de estruturas cristalinas do titânio; posições dos átomos indicados pela localização das esferas. | 34 |
| Figura 6: Representação esquemática da evolução estrutural da ativação da superfície do titânio obtida através de tratamento químico em solução de NaOH. | 38 |
| Figura 7: Transições Radiativas entre Níveis de Energia. | 40 |
| Figura 8: Diagrama de fase do titânio e oxigênio. | 45 |
| Figura 9: Representação esquemática das propriedades biológica e mecânica dos diferentes materiais utilizados como biomateriais, adaptado. | 47 |
| Figura 10: Ilustração do equipamento de laser utilizado na irradiação das amostras. | 52 |
| Figura 11: Ensaio de irradiação por feixe de laser em atmosfera normal (a) discos e (b) implante odontológico de titânio, empresa ADITEK. | 53 |
| Figura 12: Curvas do comprimento do pulso, energia de pulso, potência média e de pico <i>versus</i> frequência. | 54 |
| Figura 13: a) Forno utilizado no tratamento térmico das amostras, b) rampa de aquecimento utilizada no tratamento das amostras | 57 |

| | |
|---|----|
| Figura 14: Diagrama esquemático do laser de rubi e da lâmpada de flash de xenônio. | 59 |
| Figura 15: Diagrama Esquemático da energia para o laser de rubi, mostrando as trajetórias para a excitação e o decaimento dos elétrons. | 59 |
| Figura 16: Representações esquemáticas da emissão estimulada e da amplificação da luz para um laser de rubi. | 61 |
| Figura 17: Condições de máximos e mínimos obtidos através da difração de raios-x empregando o esquema sugerido por Bragg. | 64 |
| Figura 18: MEV-EDS das superfícies estudadas a) Ti cp, b) Amostra A, c) Amostra B, d) Amostra C e e) Amostra D (1000 X). | 68 |
| Figura 19: Difração de raios X (a) para a amostra sem irradiação; e após ensaios por feixe de Laser (b) Amostra A e (c) Amostra B. | 71 |
| Figura 20: Difração de raios X (a) para a amostra sem irradiação; e após ensaios por feixe de Laser (b) Amostra D e (c) Amostra C. | 71 |
| Figura 21: Espectros de DRX após o refinamento por Rietveld das superfícies irradiadas por laser. | 73 |
| Figura 22. (a) Apresenta os defeitos de acordo com Kröger e Vink (1956) (b) Diagrama hipotético (μ , T, x) para um sistema de dois componentes a temperatura constante (SORENSE, 1981). | 75 |
| Figura 23: Diagrama de fase do titânio e oxigênio | 76 |
| Figura 24: MEV-EDS das superfícies modificadas por laser e submetidas ao NaOH, a) Ti cp, b) Amostra A, c) Amostra B, d) Amostra C e e) Amostra D (1000 X). | 78 |
| Figura 25: Difrátogramas da superfície do Ti cp submetida ao tratamento com NaOH. | 80 |
| Figura 26: Difrátograma das amostras submetidas ao tratamento químico com | 81 |

NaOH 5 mol.L⁻¹ (a) amostra A e (b) amostra B.

Figura 27: Difratoograma das amostras submetidas ao tratamento químico com NaOH 5 mol.L⁻¹ (a) amostra D e (b) amostra C. 81

Figura 28: MEV-EDS das superfícies recobertas e sem tratamento térmico a) Ti cp, b) Amostra A, c) Amostra B, d) Amostra C e e) Amostra D e seus respectivos EDS (1000 X). 82

Figura 29: Difratoogramas referentes ao recobrimento de apatitas pelo método biomimético sem tratamento térmico a) mandíbula Humana, b) Ti cp sem irradiação, c) amostra A, d) Amostra B, e) Amostra C e f) Amostra D. 85

Figura 30: Comparativo entre os espectros no infravermelho por reflectância difusa entre a) Ti cp, b) Amostra A, c) Amostra B, d) Amostra C e e) Amostra D. 87

Figura 31: Comparativo entre os espectros no infravermelho ampliado a) Ti cp, b) Amostra A, c) Amostra B, d) Amostra C e e) Amostra D. 88

Figura 32: Estrutura molecular da Hidroxiapatita (a) no plano e (b) no espaço. 89

Figura 33: MEV-EDS das superfícies a) Ti cp, b) Amostra A, c) Amostra B, d) Amostra C e e) Amostra D (1000 X). 90

Figura 34: Difratoogramas referentes ao recobrimento de apatitas pelo método biomimético e tratamento térmico a) Ti cp sem irradiação, b) amostra A, c) Amostra B, d) Amostra C e e) Amostra D. 93

Figura 35: Comparativo entre os Espectros no infravermelho por reflectância difusa entre (a) HA comercial, (a) Ti cp, (b) Amostra A, c) Amostra B, d) Amostra C e e) Amostra D. 95

Figura 36: Comparativo entre os Espectros no infravermelho por reflectância difusa ampliado entre (a) Ti cp, (b) Amostra A, c) Amostra B, d) Amostra C e e) Amostra D. 97

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|----|
| Tabela 1: Tipos de Fosfatos de cálcio. | 25 |
| Tabela 2: Propriedades do titânio. | 33 |
| Tabela 3: Ti c.p. e suas composições máximas. | 51 |
| Tabela 4: Propriedade Mecânicas de resistência de tração/tensão do Ti cp. | 51 |
| Tabela 5: Parâmetros fixos do feixe de laser Nd:YAG | 53 |
| Tabela 6: Dados obtidos a partir da curva do equipamento. | 54 |
| Tabela 7: Parâmetros do feixe de laser para irradiação das amostras | 55 |
| Tabela 8: Concentrações iônicas das soluções utilizadas para o recobrimento de HA (mmol.dm^{-3}). | 56 |
| Tabela 9: Porcentagem das fases obtidas, após refinamento por Rietveld. | 74 |
| Tabela 10: Frequências de absorção no infravermelho, características dos fosfatos de cálcio | 87 |

LISTA DE SÍMBOLOS

| Símbolos | | Unidades |
|-----------------------------|-----------------------------------|-------------------------------------|
| <i>eV</i> | unidade de medida de energia | 1 eV=1,602177 x 10 ⁻¹⁹ J |
| <i>W</i> | Unidade de energia | J/s |
| <i>V</i> | Velocidade de Varredura | mm/s |
| <i>Å</i> | unidade de comprimento (Angström) | 1 Å=10 ⁻¹⁰ m |
| <i>f</i> | Frequência | Hz |
| <i>ms</i> | milisegundo | s |
| <i>D</i> | diâmetro | cm |
| <i>ns</i> | nanosegundo | s |
| <i>λ</i> | Comprimento de onda | μm |
| <i>E_p</i> | Energia de Pulso | mJ |
| <i>Pa</i> | Unidade de pressão | 1 atm = 10 ⁻⁵ Pa |
| <i>F</i> | Fluência | J.cm ⁻² |

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

| | |
|-----------------------|---|
| ACP | Fosfato de Cálcio Amorfo |
| DRX | Difratometria de Raios X |
| EDS | Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios X |
| HA | Hidroxiapatita |
| HA_D | Hidroxiapatita Deficiente Em Cálcio |
| IV | Análise No Infravermelho |
| MEV | Microscopia Eletrônica de Varredura |
| OCP | Fosfato Octacálcico |
| β-TCP | Fosfato Tricálcico |
| Ti cp | Titânio Comercialmente Puro |
| FTIR | Espectroscopia vibracional na região do Infravermelho com Transformada de Fourier |

SUMÁRIO

| | |
|--|----|
| 1 - INTRODUÇÃO | 20 |
| 1.1 - Biomateriais | 20 |
| 1.2 - Osseointegração | 22 |
| 1.3 – Cerâmicas de Fosfato de Cálcio | 24 |
| 1.4 – Recobrimento com Cerâmicas de Fosfato de Cálcio | 26 |
| 1.5 - Hidroxiapatita | 26 |
| 1.6 - Apatita Não-Estequiométrica e Biológica Cálcio | 31 |
| 1.7 - Titânio (Ti cp) | 32 |
| 1.8 - Biocompatibilidade e Bioatividade | 34 |
| 1.9 - Tratamentos de Superfície | 36 |
| 1.10 – Laser Nd:YAG | 39 |
| 1.11 – Óxido de Titânio | 43 |
| 1.12 - Método Biomimético | 46 |
| 1.13 - Propriedades dos Recobrimentos de Fosfatos de Cálcio | 46 |
| 1.14 - JUSTIFICATIVA | 48 |
| 1.15 - Estudo Piloto dos Parâmetros do laser | 49 |
| 2 - OBJETIVOS | 50 |
| 3 - METODOLOGIA | 51 |
| 3.1 - Materiais | 51 |
| 3.2 - Irradiação da superfície do titânio pelo Laser | 52 |
| 3.3 - Modificação de superfície com laser Nd:YAG - Fluência | 53 |
| 3.4- Caracterização das amostras irradiadas pelo laser | 55 |
| 3.5- Recobrimento de apatita pelo método biomimético sobre a superfície do titânio modificada pelo laser | 55 |
| 3.6- Tratamento térmico das amostras recobertas com apatitas | 57 |
| 3.7- Caracterização das amostras recobertas com apatitas | 58 |
| 3.8 – TÉCNICAS UTILIZADAS | 58 |

| | |
|---|----|
| 3.8.1 - Irradiação a Laser | 58 |
| 3.8.2 - Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV | 62 |
| 3.8.3 - Espectrometria por Dispersão de Energia – EDS | 63 |
| 3.8.4 - Difratometria de raios X - DRX | 63 |
| 3.8.5 – Método de Rietveld | 65 |
| 3.8.6 - Espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier – FTIR | 65 |
| 4 - FLUXOGRAMA DO PROCESSO | 67 |
| 5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO | 68 |
| 5.1 – Superfícies Irradiadas com laser | 68 |
| <i>5.1.1 - Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV e Espectroscopia por dispersão de energia - EDS</i> | 68 |
| <i>5.1.2 - Difratometria de raio X - DRX</i> | 71 |
| 5.2 – Superfícies Irradiadas e submetidas ao tratamento com NaOH | 77 |
| <i>5.2.1 - Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV e Espectroscopia por dispersão de energia - EDS</i> | 77 |
| <i>5.2.2 - Difratometria de raio X - DRX</i> | 79 |
| 5.3 – Recobrimento de apatitas pelo método biomimético sem Tratamento Térmico | 82 |
| <i>5.3.1 - Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV e Espectroscopia por dispersão de energia - EDS.</i> | 82 |
| <i>5.3.2 - Difratometria de raio X - DRX</i> | 85 |
| <i>5.3.3 - Espectroscopia Vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier - FTIR</i> | 86 |
| 5.4 – Recobrimento de apatitas pelo método biomimético e submetidas ao Tratamento Térmico | 90 |
| <i>5.4.1 - Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV e Espectroscopia por dispersão de energia - EDS</i> | 90 |
| <i>5.4.2 - Difratometria de raio X - DRX</i> | 93 |

| | |
|--|-----|
| 5.4.3 - Espectroscopia Vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier - FTIR | 95 |
| 6 – CONCLUSÃO | 99 |
| 7 – REFERÊNCIAS | 101 |

1 – INTRODUÇÃO

1.1 – Biomateriais

A idéia de utilizar materiais preparados ou fabricados pelo homem para suprir ou substituir órgãos ou tecidos deteriorados do corpo humano é bastante antiga. São relatadas substituições de dentes perdidos por marfim ou dentina animal desde as culturas antigas como a Egípcia e Inca. No entanto, somente no início do século XIX foram iniciados estudos sistematizados de pesquisas para encontrar materiais com características adequadas para restaurações e substituições dos tecidos ósseos. A procura iniciou-se com materiais de origem biológica, como o caso dos enxertos ósseos, os quais são classificados como: autógenos, onde o osso é removido do mesmo indivíduo em que o enxerto será usado; isógenos, em que o tecido ósseo é removido de um indivíduo da mesma espécie, gêmeos idênticos por exemplo; alógenos, tecido removido do cadáver de um indivíduo da mesma espécie, porém não relacionado geneticamente com o receptor e xenógenos ou hetero-enxertos, tecido retirado de um doador de uma espécie diferente do receptor, por exemplo tecido animal implantado em receptor humano (HENCH, 1998).

Outras pesquisas estão sendo realizadas com o objetivo de dispor de materiais de origem sintética com características que permitam diminuir ou mesmo eliminar o uso de materiais de origem biológica (HENCH, 1993; RATNER, 1996).

Na necessidade de se encontrar materiais confiáveis para serem utilizados como biomateriais, em especial em relação às propriedades mecânicas, a área dos biomateriais tem estudado novos materiais que apresentem um conjunto de propriedades que permitam aplicações não possíveis pelos materiais convencionais ou tradicionais. Esses materiais são confeccionados a partir de metais (aço inoxidável, Co-Cr, titânio e ligas de titânio), cerâmicas (fosfatos de cálcio), polímeros (polietileno), vidros (biovidros) e compósitos que devem apresentar requisitos essenciais como: biocompatibilidade (é a capacidade de um material substituir total ou parcialmente uma determinada função no organismo, sem desencadear reação inflamatória no hospedeiro), biofuncionalidade (capacidade de desempenhar uma função desejada, semelhante a qual está substituindo), e processabilidade (WILLIAMS, 1987; KAWACHI, 2000). Dessa forma, materiais preparados pelo homem com o intuito de melhorar a qualidade de vida dos pacientes, os chamados **biomateriais**, do ponto de vista formal podem ser definidos como:

Qualquer substância (outra que não droga) ou combinação de substâncias, sintética ou natural em origem, que possa ser usada por um período de tempo, completo ou parcialmente, como parte de um sistema que trate, aumente ou substitua qualquer tecido, órgão ou função do corpo. (SCHOEDER, 1997).

Para que assim possam ser considerados, os biomateriais devem estar de acordo com a norma ISO 10993-1 (*Biological evaluation of medical devices – Part 1: Evaluation and testing*); essa norma é um guia para seleção e testes de materiais que serão usados na confecção dos dispositivos. Por meio dele, avaliam-se as características e propriedades do material, como: as mecânicas, químicas, toxicológicas, físicas, elétricas e as morfológicas (ISO, 2004). Atualmente, com o avanço da ciência, foram encontrados diversos materiais sintéticos utilizados para esse fim, nos quais incluem-se metais, polímeros, cerâmicas e, também, a combinação desses, os compósitos. As Tabelas referentes à norma **ISO 10993** serão encontradas na **Encyclopedic handbook of biomaterial and bioengineering** (1995) escrita por Helmus e Tweden.

Esse conjunto de testes obrigatórios pela norma ISO 10993-1 estabelece duas propriedades importantes para os biomateriais, a **biocompatibilidade** e a **biofuncionalidade**. A **biofuncionalidade** é o conjunto de propriedades que permite ao material desempenhar uma função desejada, sendo diretamente interligada com as propriedades físicas do material, por exemplo, a resistência mecânica. Enquanto que a **biocompatibilidade**, em um aspecto multidisciplinar, refere-se à compatibilidade entre o material e o meio biológico no qual ele deve permanecer, sendo as propriedades toxicológicas essenciais para que não ocorram reações adversas (BOSCHI, 1996). Ainda, segundo Willians (1992), a biocompatibilidade nada mais é que a habilidade de um material ter um desempenho satisfatório com uma resposta tecidual satisfatória em uma aplicação específica, pois, como dito, os materiais não podem produzir quaisquer respostas biológicas adversas, sejam locais ou sistêmicas.

A biocompatibilidade de um material para implante pode ser considerada ótima quando essa promover a formação de tecido normal na sua superfície, além de estabelecer com o meio biológico adjacente uma interface capaz de suportar as cargas normais ao local do implante (HENCH, 1993). A partir desse enfoque, os materiais chamados biocompatíveis podem ser classificados em **biotoleráveis**, **bioinertes**, **bioativos** e **bioreabsorvíveis** (VALLET, 1997).

Nenhum material implantado no corpo é totalmente inerte, todos induzem uma resposta do tecido hospedeiro (CAO, 1996). A resposta induzida pelos materiais chamados **bioinertes** e **biotoleráveis**, em relação ao tecido ósseo, é a encapsulação do implante por uma camada de tecido fibroso não aderente (HANAWA, 1991). A espessura dessa camada depende de muitos

fatores, como: condições do implante, do tecido hospedeiro e da interface e das cargas mecânicas aplicadas sobre o implante (CAO, 1996). Nesse contexto, o titânio e suas ligas são definidos como bioinertes, enquanto que o aço inoxidável e ligas de Cr-Co, como biotoleráveis.

Os materiais **bioabsorvíveis** se degradam gradualmente com o tempo, ocasionando a formação de tecido vivo no local antes ocupado pelo implante. Por exemplo, fios de sutura compostos de poli-ácido lático e poli-ácido glicólico são metabolizados a dióxido de carbono e água (por meio do ciclo de Krebs), e as cerâmicas de fosfato tricálcico se degradam a sais de cálcio e fósforo. Devido à grande quantidade de material que deve ser trocado por células, os constituintes dos implantes reabsorvíveis devem ser metabolicamente aceitos. Outra característica que deve ser apresentada por esses implantes, é que a velocidade de reabsorção deve ser proporcional à velocidade de reposição por tecido vivo.

Os materiais **bioativos** permitem uma resposta biológica específica na interface com o tecido vivo, possibilitando a formação de uma ligação química entre o tecido e o próprio material, também chamada por bioadesão (HANAWA, 1991). Nesse caso, o tecido é capaz de interagir com o material, sem a intervenção de tecido fibroso. Dentre esses materiais, podem-se destacar as cerâmicas a base de fosfato de cálcio (em especial, a hidroxiapatita) e os biovidros.

Com o intuito de explicar a interação entre o osso e o implante, Branemark introduziu o termo “**osseointegração**”, definindo-o como uma “conexão entre osso vital organizado e a superfície de um implante capaz de receber carga funcional, sem interposição de tecido fibroso” (p. 27). Branemark realizou seus estudos com substratos de titânio, obtendo bons resultados. Entretanto, atualmente, o termo osseointegrado refere-se à desejada adesão entre osso e implante, sendo que nesse contexto, os materiais bioativos ganham destaque em relação aos bioinertes, pois aceleram o processo de formação óssea (osteogênese) (BRANEMARK, 1987).

1.2 - Osseointegração

A adesão é a propriedade macroscópica que depende da ligação em torno da região interfacial dos materiais. A bioadesão é obtida com o uso de um material bioativo, o qual produz a união entre o implante e o osso. O implante precisa ter uma estrutura superficial micromorfológica rugosa ou porosa, não só para assegurar o travamento do osso na superfície do implante, como também, auxiliar a osseointegração (ALENCAR, 2002).

A desejada bioadesão é possível quando ocorre a osteogênese (formação óssea), união físico-química do material ao osso, como apresentado na Figura 1. Esse tipo de união também é denominado de união anquilótica, ou seja, o implante não pode ser separado por meios mecânicos do osso sem que haja fratura.

O processo de osseointegração apresenta vários estágios que são mostrados na Figura 2 e pode ser descrito como (WORTHINGTON, 1994):

Estágio 1: O osso perfurado não é perfeitamente congruente com o implante. A rosca do implante (1) tem como objetivo a imobilização no osso imediatamente após a colocação e durante o período inicial de cicatrização. O hematoma (2) presente nas cavidades da rosca do parafuso e a camada de osso danificado (3) se originaram do trauma mecânico e térmico durante a operação.


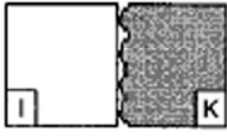

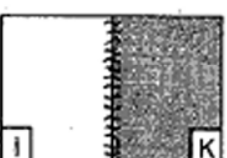
| Material | Implante Tecido | Aparência histológica da "interface" | Tipo de osteogênese |
|--|---|---|---------------------------------|
| 1 Aço inoxidável; Liga de Co-Cr-Mo; Liga de ouro, PMMA (biotolerados) |  | Cápsula de tecido conjuntivo (cicatriz fibrosa), possível osteóide ou contato condróide | Osteogênese distante |
| 2 Titânio, Tântalo; Óxido de Alumínio; cerâmica (bioinertes) |  | Contato entre osso e superfície do implante | Osteogênese de contato |
| 3 Biovidros; Biocerâmicas; Fosfatos de Ca; Apatita (bioativos) |  | União química ao osso | Osteogênese de união verdadeira |
| 4 Titânio com superfície áspera, p. ex., revestimentos aspersione térmica (bioinertes e de "estrutura osteotrópica") |  | União físico-química ao osso | Osteogênese |

Figura 1: Possíveis reações histológicas na interface osso/implante para vários materiais para implante (SCHOEDER, 1997).

Estágio 2: Durante a cicatrização sem carga, o hematoma é gradualmente transformado em um novo osso, e a região do osso danificado também é cicatrizada por um processo de revascularização, desmineralização e remineralização (6).

Estágio 3 e 4: Quando a cicatrização foi completada, o novo osso estará praticamente em contato direto com o implante sem nenhuma camada intermediária de tecido fibroso. O osso em contato com o implante se regenera em resposta à carga mastigatória aplicada.

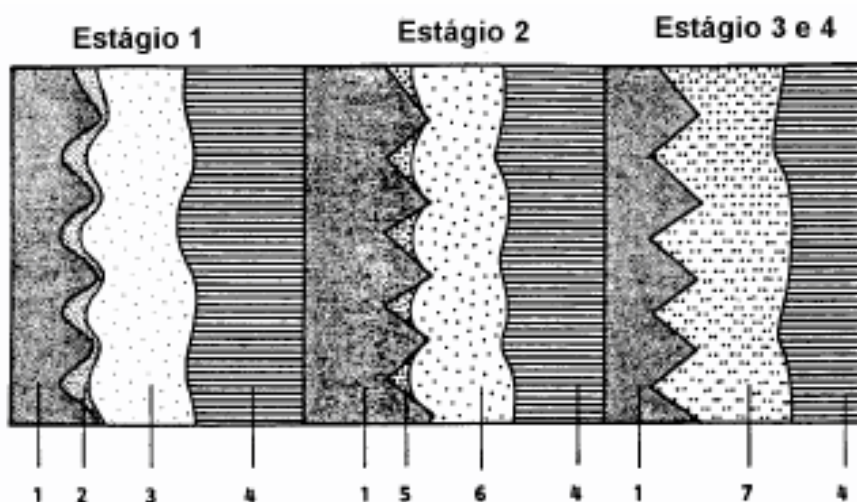


Figura 2: Representação do processo de osseointegração adaptado de Branemark, onde os números representam: (1) Implante de titânio; (2) Hematoma; (3) Osso danificado; (4) Osso saudável; (5) Hematoma transformado em um novo osso; (6) Osso danificado cicatrizado pela desmineralização e remineralização; (7) Novo osso saudável (BRANEMARK, 1987).

Em casos de insucesso, o tecido conjuntivo não mineralizado constitui um tipo de pseudoartrose (falsa articulação), que se estabelece na superfície do implante. O tecido conjuntivo pode se organizar até um certo grau, porém não é apropriado, pois possui propriedades mecânicas e biológicas inadequadas, criando regiões de menor resistência.

1.3 - Cerâmicas de Fosfato de Cálcio

Os fosfatos de cálcio são materiais cerâmicos com razões Ca/P variadas. Dentre elas, as cerâmicas de apatita são as mais estudadas. Apatita é o nome de uma vasta série de minerais isomorfos. O nome “apatites”, do grego, enganadora, justifica as dificuldades envolvidas na sua identificação devido à sua falta de estequiometria. As apatitas são formadas sob condições variadas, mas comumente ocorrem como minerais agregados a rochas ígneas. Elas também ocorrem em rochas sedimentares marinhas formadas por deposição química, em fósseis e em rochas metamórficas. Variam amplamente em tonalidade, desde o transparente, passando pelo amarelo, verde, marrom, vermelho e azul. Algumas apatitas exibem uma fluorescência amarela sob luz ultravioleta. Os cristais são hexagonais, prismáticos e podem se tornar alongados sempre terminando em faces dipiramidais.

Os fosfatos de cálcio de relevância biológica são: fosfato de cálcio amorfo, brushita, monetita, fosfato de cálcio octacálcio, fosfato de cálcio tricálcio, pirofosfato de cálcio e apatita. Dentre as fases minerais presentes em calcificações normais, ou seja, não patológicas, as apatitas são as mais comumente encontradas. Estudos de difração de raios X e análise química em 1926 identificaram a fase mineral da dentina, esmalte e osso como sendo fosfato de cálcio com uma estrutura de apatita, idealizada como $(Ca)_{10}(PO_4)_6(OH)_2$, ou seja: hidroxiapatita. No entanto, tem sido discutida a não estequiometria bem como a presença de elementos substitutivos na fase mineral do esmalte, dentina e osso.

As biocerâmicas não induzem qualquer reação imunológica ou tóxica quando utilizadas, bem diferente de alguns materiais que tem origem orgânica. Não apresentam riscos de transmissão de patologias infecto-contagiosas nem de degradação protéica, em razão de suas características e por apresentarem alta pureza em decorrência de seu processo de obtenção com rígido e sistemático controle de acordo com os padrões exigíveis (GROSS, 1997).

Existe hoje uma enorme variedade de materiais de fosfatos de cálcio, que são muito utilizados na medicina, odontologia e até na veterinária, graças as suas propriedades físico-químicas estes materiais respondem de forma satisfatória e específica de cada um e requerem indicações e aplicações adequadas.

Tabela 1: Tipos de Fosfatos de cálcio. (SUNNY, 1991)

| Ca/P | FÓRMULA | NOME | ABREVIÇÃO |
|-------------|---------------------------------|--|------------------|
| 2,00 | $Ca_4O(PO_4)_2$ | Fosfato tetracálcico | TTCP |
| 1,67 | $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ | Hidroxiapatita | HÁ |
| 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 | $Ca(HPO_3)$ | Metafosfato de cálcio | CMP |

1.4 - Recobrimento com Cerâmicas de Fosfato de Cálcio

O termo “recobrimento com hidroxiapatita” deve ser utilizado somente quando se tem certeza da composição exata do fosfato de cálcio em questão. Mesmo considerando-se uma única técnica, por exemplo, aspersão térmica, camadas com propriedades bastante distintas podem ser obtidas. Isso vai depender dos parâmetros operacionais do processo e essa heterogeneidade pode influenciar as propriedades de dissolução das camadas (PASCHALIS, 1995). Outros autores reportaram técnicas de recobrimento que produzem camadas mais homogêneas e menos espessas do que as produzidas por aspersão térmica.

As propriedades mecânicas das biocerâmicas são limitadas em relação a solicitações em tração. Para superar essa limitação, são feitos recobrimentos de metais com biocerâmicas, ao invés de confeccionar-se o implante com a biocerâmica. Esses recobrimentos são feitos através de várias técnicas, dentre elas: banho do metal em cerâmica fundida, aspersão térmica, deposição por eletroforese, deposição por pressão isostática a quente e deposição por bombardeio iônico assistido (DE GROOT, 1987)

1.5 - Hidroxiapatita

As apatitas são definidas pela fórmula química $M_{10}(Y)_6Z_2$ e formam uma gama variada de soluções sólidas como resultado da substituição de sítios M^{2+} , XO_4^{3-} ou Z^- . As espécies M^{2+} são tipicamente cátions metálicos divalentes como Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} ou Cd^{2+} . As espécies Y^{3-} são tipicamente um dos seguintes ânions trivalentes: PO_4^{3-} , AsO_4^{3-} , VO_4^{3-} , CrO_4^{3-} ou MnO_4^{3-} . Os ânions monovalentes Z^- são geralmente F^- , OH^- , Br^- ou Cl^- (DUCHEYNE, 1998). O ânion divalente CO_3^{2-} no lugar de Z_2 dá origem as carbonatoapatitas.

As apatitas biológicas, que compõem as fases minerais dos tecidos calcificados (esmalte, dentina e ossos) e algumas calcificações patológicas (cálculo dentário humano, pedras salivares e urinárias) são geralmente referidas a hidroxiapatitas de cálcio, HA. Porém, diferem da hidroxiapatita pura em estequiometria, composição, cristalinidade e em outras propriedades físicas e mecânicas. As apatitas biológicas são deficientes em cálcio e apresentam substituição pelo carbonato. Estas apatitas apresentam substituições do tipo B associadas a substituições do Ca^{2+} por Na^+ . Esta dupla substituição é necessária para que haja um balanço de cargas. Em algumas espécies de peixe e tubarão, as substituições são do tipo B associada à OH^- por F^- (LEGEROS, 1993).

A hidroxiapatita (HA) é uma biocerâmica que tem uma estrutura similar a fase mineral de ossos e dentes (KAWACHI, 2000). Este material é um importante substituto do osso humano

em implantes e próteses e isto se deve as suas propriedades de biocompatibilidade, bioatividade e osseointegração.

Hidroxiapatita (HA), especificamente hidroxiapatita de cálcio, é um composto de composição, estequiometria - $(Ca)_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ - e cristalografia definida. A hidroxiapatita de cálcio pertence ao sistema hexagonal, com grupo espacial $P6_3/m$, que é caracterizado por uma simetria perpendicular a três eixos "a" equivalentes (a_1 , a_2 , a_3), formando ângulos de 120° entre si. 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).

A sua célula unitária contém uma representação completa do cristal de apatita, consistindo em grupos de Ca, PO_4 e OH empacotados juntos em um arranjo como visto na Figura 3.

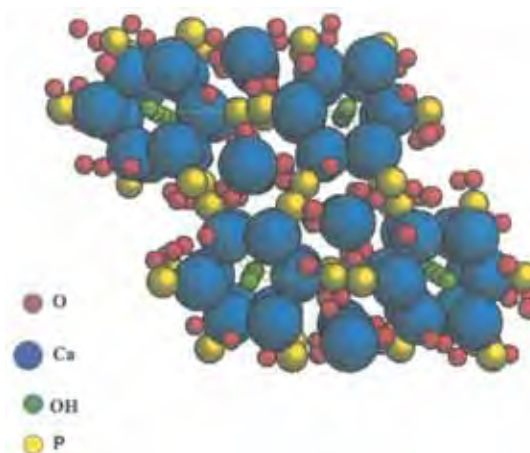


Figura 3: Estrutura da Hidroxiapatita

O carbonato, CO_3^{2-} , pode fazer substituições tanto no grupo da hidroxila OH^- quanto no do fosfato PO_4^{3-} , designadas como substituições do tipo A ou B, respectivamente. Estes dois tipos de substituições têm efeitos opostos nos parâmetros de rede (eixos "a" e "c"): A substituição do tipo A causa uma expansão no eixo "a" e uma contração no eixo "c", ao passo que a substituição do tipo B causa uma contração no eixo "a" e uma expansão no eixo "c". As substituições do tipo B associadas a substituições de Ca^{2+} por Na^+ causam mudanças morfológicas nos cristais de apatita: de acicular para bastões e para equiaxiais com aumento do teor de carbonato (LEGEROS, 1993). A existência de cavidades na estrutura cristalina responde pela porosidade e conseqüente atividade superficial das apatitas (BRANEMARK, 1987). Várias substituições que também alteram as propriedades das apatitas ocorrem, além daquelas mencionadas até aqui. São elas: Ca^{2+} por Sr^{2+} e Ca^{2+} por Mg^{2+} , que causam uma maior solubilidade das apatitas; quando presentes simultaneamente, os substituintes podem ter

efeitos sinérgicos ou antagônicos nas suas propriedades. O magnésio e o carbonato têm efeitos sinérgicos sobre a cristalinidade e sobre as propriedades de dissolução das apatitas sintéticas; magnésio e fluoreto ou carbonato e fluoreto têm efeitos antagônicos, o efeito do fluoreto sendo o mais dominante (LEGEROS, 1993). A parte inorgânica do tecido ósseo consiste em uma fase amorfa e uma fase cristalina, a primeira sendo fosfato tricálcico enquanto que a última é hidroxiapatita. A fase amorfa predomina em ossos novos e é parcialmente transformada em fase cristalina com a idade (BRANEMARK, 1987).

As propriedades químicas da HA podem ser modificadas através do método de sua preparação. Para implantes ósseos ou dentários, duráveis por muitos anos, utiliza-se um material pouco solúvel, constituído por hidroxiapatita pura. Quando se deseja que o biomaterial seja reabsorvido pelo corpo, cedendo lugar ao tecido ósseo novo, pode ser utilizado uma cerâmica mais solúvel, geralmente constituída por uma mistura de hidroxiapatita com outros fosfatos de cálcio (KANAZAWA, 1989). Estes fosfatos podem ser transformados em cerâmicas osteocondutoras (são capazes de induzir a proliferação de tecido ósseo sobre a superfície do implante) (RIGO, 1999).

Com a descoberta das propriedades da HA, pesquisadores como ABE (1990) introduziram o método biomimético que é uma das técnicas mais promissoras para produção de biomateriais sob condições ambiente. Devido a essas condições é possível recobrir materiais de formas complexas, como materiais porosos, e também materiais sensíveis a temperaturas, como é o caso dos polímeros. Além disso, com esta técnica pode-se recobrir implantes com diferentes fases de fosfatos de cálcio, as quais possuem características benéficas para formação óssea (ABE, 1990) (BARRERE, 1999) (GROSS, 1997).

Este método consiste em colocar o substrato a ser recoberto em uma solução sintética (SBF - Simulated Body Fluid) de composição iônica semelhante à do plasma sanguíneo. Conjuntamente com o substrato coloca-se uma placa de vidro de composição, MgO 4,6, CaO 44,7, SiO₂ 34,0, P₂O₅ 16,2, CaF₂ 0,5 % em peso, denominado vidro G bioativo. Este é colocado a uma distância de aproximadamente 0,5 mm do substrato. Depois de mantido o sistema durante 7 dias a 36,5°C forma-se sobre o substrato uma camada contínua e homogênea de 1µm de espessura composta por cristalitos de HA biológica muito finos e de aparência fibrosa. Através da re-imersão durante 7 dias em uma solução 1,5 vezes mais concentrada do que a primeira obtém-se um aumento na espessura da camada de até 15 µm. A caracterização do recobrimento demonstrou que se tratava de uma hidroxiapatita carbonatada, CO₃-HA, de baixa cristalinidade, muito semelhante a da HA biológica presente no tecido ósseo natural. Abe e colaboradores propuseram o seguinte mecanismo de recobrimento, Figura 4.

1. Os íons silicatos presentes no vidro G dissolvem-se e adsorvem-se sobre o substrato.
2. Ocorre a nucleação de HA sobre os íons silicatos adsorvidos.
3. Os núcleos de HA crescem à custa do SBF supersaturado com relação a HA, produzindo-se o recobrimento do substrato (1 μm de espessura).
4. A espessura da camada aumenta (até 15 μm) devido ao SBF 1,5 vez mais concentrado.

Este mecanismo parece concordar com estudos sobre a formação de HA sobre sílica gel no qual se atribui um papel fundamental na formação de HA aos grupos silanóis (SiOH) presentes na superfície do gel (MIYAJI, 1999).

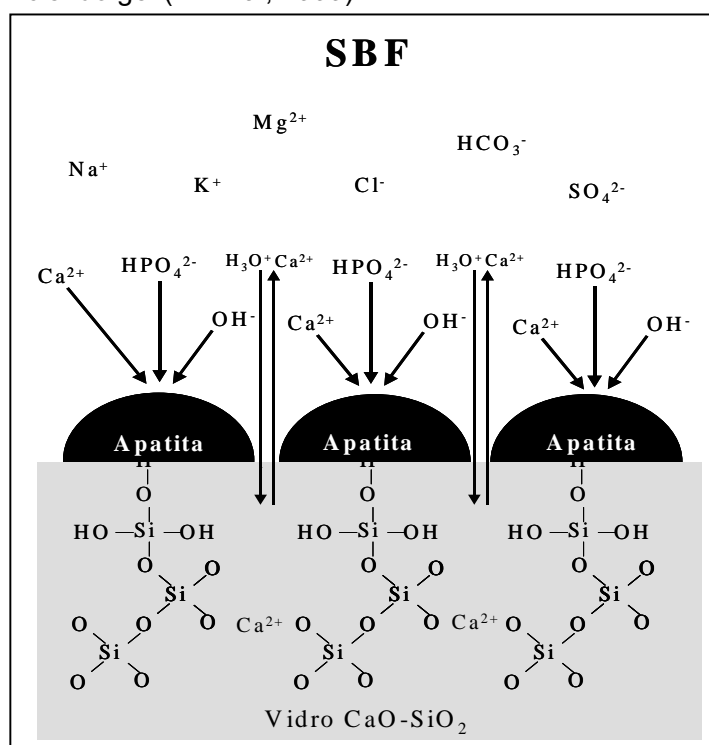


Figura 4: Mecanismo da formação de apatita sobre superfícies de vidros a base de CaO-SiO₂ e vitro-cerâmicas.

Após a descoberta de ABE e colaboradores muitos estudos foram realizados utilizando o processo biomimético na busca de um recobrimento de HA com característica mais próximo possível da HA biológica.

Wen e colaboradores estudaram duas novas etapas de pré-tratamento químico para incorporação de Ca/P. Para isso, eles adicionaram os substratos em uma mistura de HCl e H₂SO₄ seguido de um tratamento em solução de NaOH diluída a temperatura de 140°C sob

agitação e imersão em SCS. Eles demonstraram que o tratamento feito com as duas soluções deixou a superfície do Ti-6Al-4V suficientemente bioativa para induzir o recobrimento de apatita, mas insuficiente para produzir um recobrimento com camada uniforme após 2 semanas de imersão em SCS (WEN, 1998).

Um novo processo de nucleação utilizando uma simples solução de silicato de sódio foi proposto por Miyaji e colaboradores. Com este tratamento facilitaria o recobrimento de qualquer tipo de material e de formas mais complexas. Neste trabalho foi estudado o efeito da concentração da solução de silicato de sódio, mostrando que com o aumento da concentração desta solução a formação de apatita é mais efetiva (BARRERE, 1999) (MIYAJI, 1999).

Barrere e outros resolveram modificar a solução SBF adicionando íons CO_3^{2-} e Mg^{2+} e estudaram qual efeito eles proporcionariam na formação da apatita. Eles chegaram à conclusão que ambos agiram como inibidores no crescimento de cristais. Na presença do Mg^{2+} observou-se que os cristais eram deficientes em Ca^{2+} e em presença HCO_3^- verificou-se a formação de uma HA carbonatada (BARRERE, 1999).

Feng e colaboradores verificaram a importância do valor de pH e da concentração dos íons Ca^{2+} no processo de precipitação de HA, e demonstraram a necessidade da supersaturação da solução, próxima da concentração crítica do fosfato octacálcico, e com um valor de pH próximo a 7,4 (FENG, 2000).

Pham e colaboradores estimularam a superfície do titânio para promover a nucleação da HA através da incorporação de íons sódio utilizando uma energia entre 18-22 keV para um depósito com uma espessura de aproximadamente 100 nm. A camada de titanato de sódio (Na_2TiO_3) formada sobre a superfície foi devida à reação do íon sódio com o titânio na presença de oxigênio. Este tratamento mostrou-se muito efetivo para nucleação e crescimento da HA utilizando o método biomimético (PHAM, 2000).

Shi e colaboradores resolveram modificar a superfície utilizando a técnica de plasma-spray para o depósito de uma camada de Ti sobre o substrato de Ti-6Al-4V. Após o depósito da camada, o substrato recebeu um tratamento em uma solução de NaOH, obtendo sobre a superfície uma camada do hidrogel a base de titanato de sódio (SHI, 2001).

Pecheva et al., estudaram a cinética de deposição da hidroxiapatita sobre o aço 316 L, silicone e vidro de sílica, onde todos foram depositados e implantados. Alguns foram implantados e termicamente tratados a 600 °C pelo período de 1 h e outro foram somente implantados e não foi realizado nenhum tratamento térmico. Todas as amostras foram imersas em solução SBF 1,5 por um período de 6 dias e analisados pelas técnicas de FTIR e Raman. Em ambas as amostras observou-se a incorporação dos grupos CO_3^{2-} e HPO_4^{2-} na estrutura da

hidroxiapatita. Concluiu-se que desta forma a velocidade de deposição para os 3 materiais utilizados foram diferentes e que a relação cálcio e fósforo foi alterada (PECHEVA, 2004).

Landi et al, sintetizaram por duas rotas a hidroxiapatita carbonatada (CHA) em presença dos íons Mg^{2+} , Na^+ e K^+ e observou-se que pela rota com $Ca(OH)_2$ e ácido ortofosfórico e solução SBF obteve-se a hidroxiapatita carbonatada do tipo B que é muito mais interessante do que a A, devido a do tipo B apresentar melhor estabilidade térmica, habilidade de densificação de camada e a uma alta resistência a flexão quando comparada com outras apatitas, além de apresentar uma excelente porosidade (LANDI, 2005).

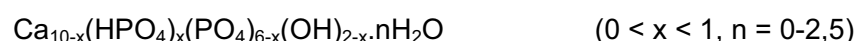
A hidroxiapatita biológica presente no tecido ósseo vivo se diferencia da obtida por métodos sintéticos por sua menor cristalinidade e a presença de substituição iônica em sua estrutura, considerando-se que estas particularidades desempenham um papel importante em seu comportamento biológico.

1.6 - 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 $a = 10,178 \text{ \AA}$ e $c = 7,730 \text{ \AA}$. Para o Cloro-HA o eixo a expande de $9,418 \text{ \AA}$ a $9,634 \text{ \AA}$ e o eixo c contrai de $6,884 \text{ \AA}$ a $6,778 \text{ \AA}$, ao contrário da Flúor-HA, a qual apresenta uma ligeira diminuição no eixo-a ($9,368 \text{ \AA}$) 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 $800 \text{ }^\circ\text{C}$ (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 HA-carbonatada 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-REGI, 2004).

Os cristais são de tamanho nanométrico, podendo aparecer no formato de agulhas ou tabletes alongados, medindo 40 X 25 X 3 nm, dispersos na matriz orgânica (JUNQUEIRA, 1995; LEGEROS, 2002). O tamanho é um fator muito importante para explicar a solubilidade das apatitas biológicas comparadas com as apatitas minerais. O 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 – Titânio (Ti cp)

A primeira aplicação industrial do titânio foi no início dos anos 50, na indústria aeroespacial. Para essa aplicação, a alta resistência mecânica e baixa densidade (55% da

densidade do aço) foram fatores atraentes. Embora a indústria aeronáutica ainda continue a utilizar titânio e suas ligas, a excelente resistência à corrosão em diversos meios incluindo os meios oxidantes ricos em cloretos tem levado à aplicação em outras áreas como na medicina e odontologia, em próteses e implantes endoósseos osteointegrados (ASM Handbook, 1992).

A importância em se estudar titânio é evidenciada pelo seu amplo uso. Em nossos dias mais de 90% desse mineral está relacionado com a utilização de pigmentos na indústria de tintas, na indústria do papel ou na indústria cerâmica. Apenas cerca de 10% encontra aplicação na indústria metalúrgica, na forma de ferro titanato para as adições a aços, ou para a elaboração de titânio metálico e suas ligas, que vai desde aplicações em implantes dentários e ortopédicos até na indústria aeroespacial (LEE, 1996). Na natureza encontra-se combinado quimicamente na forma da ilmenita (FeTiO_3) e rutilo (TiO_2). Com o último nível eletrônico incompleto ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^2$), torna-se elemento muito reativo podendo adotar as valências +2, +3, +4, além de formar soluções sólidas intersticiais e substitucionais com muitos elementos (LONG, 1998).

O titânio possui uma combinação de elevada resistência mecânica e resistência à corrosão eletroquímica e resposta biológica favorável, que fazem com que ele seja o metal mais utilizado como biomaterial. O titânio é um metal especial dentre os metais por apresentar uma baixa densidade (ρ) como alumínio e magnésio por sua elevada razão resistência/peso. A Tabela 2 apresente algumas propriedades do titânio

Tabela 2: 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 | 1672°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) | $2,38.10^6 (\Omega.m)^{-1}$ |
| Suscetibilidade magnética | $1,25. 10^{-6}$ |

Além das propriedades descritas na Tabela 15, 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 5, 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).

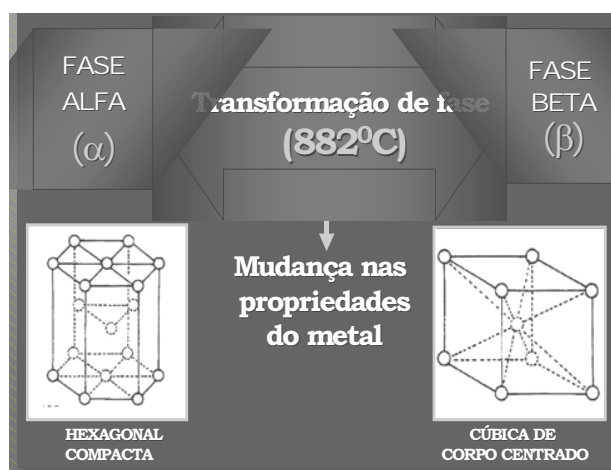


Figura 5: Modelo de estruturas cristalinas do titânio; posições dos átomos indicados pela localização das esferas.

1.8 – Biocompatibilidade e Bioatividade

O conceito de biocompatibilidade se transformou bastante nas últimas décadas. Inicialmente, biocompatível era considerado aquele material totalmente inerte ao corpo humano. Ou seja, o organismo não reconhece o à presença do implante como um corpo estranho. Dessa forma, o implante seria tão bem “recebido” pelo organismo que se poderia imaginar a existência, para o organismo, de um tecido completamente homogêneo composto do próprio tecido mais o biomaterial.

Esse conceito de que um biomaterial deveria ser inerte foi deixado de lado a partir do momento em que se chegou a conclusão de que qualquer tipo de material sempre induz uma resposta do tecido vizinho. Além disso, visualizou-se que, para certas aplicações, havia a necessidade de alguma forma de interação entre o tecido e o material. Assim, para determinados casos, uma integração tecido-material seria mais importante para a atuação do biomaterial do que um total desconhecimento deste pelo meio vizinho. Contudo, além de classificar um material como biocompatível ou não, observou-se que um mesmo material poderia se mostrar biocompatível para uma aplicação ou para um tipo de paciente e incompatível para outra aplicação biomédica ou para pacientes de diferentes origens, faixas etárias, sexo, estado geral de saúde, etc.

Dessa forma, ficou claro que a biocompatibilidade de um determinado material só poderia ser definida através de um entendimento global sobre as várias formas de interação do organismo com o material, dando-se ênfase especial à interface tecido (ou meio circunvizinho) material. Pode-se citar quatro aspectos mais importantes com relação às interações entre biomateriais e tecidos, que definem assim a biocompatibilidade:

- 1) Fenômenos físico-químicos de interface relacionados com os primeiros instantes de contato entre biomaterial, tecido e ambiente de implantação.
- 2) Resposta dos tecidos e meio orgânico à presença do material.
- 3) Mudanças ocorridas nos materiais como resultado da ação do meio (tecido, fluidos orgânicos) sobre o material: degradação e corrosão.
- 4) Reação de alguma parte do organismo, não diretamente em contato com o implante.

Dentre esses aspectos, a interação dos tecidos vivos e meio corpóreo, associada ao tipo de resposta do organismo à presença do material, é um dos pontos mais desafiadores no desenvolvimento de biomateriais. Os tipos de interação entre tecido-implante são fundamentalmente dependentes do tipo de material e podem ser reunidos nos seguintes grupos: tóxica, não-tóxica (muitas vezes chamada de bioinerte), bioativa e biodegradável. Ultimamente, o desenvolvimento de materiais considerados bioativos e biodegradáveis vem sendo enfatizado já que, além de substituir tecidos traumatizados, estes materiais também podem propiciar a recuperação do tecido danificado através da atuação em metabolismos intra e extracelulares responsáveis pela reprodução celular e propagação dos tecidos em crescimento.

A partir da década de 1970, a classe de Biomateriais denominada "bioativa" começou a chamar a atenção da sociedade científica. A bioatividade de materiais foi associada à

capacidade de materiais específicos se ligarem, ou interajam com o tecido vivo. A introdução de materiais ditos “inertes” no corpo, como o silicone, poli(metacrilato de metila), ouro, platina e outros, leva à formação de uma fina camada fibrosa ao redor do implante que impede uma adesão entre o implante e o tecido receptor. A obtenção desta interação mostra-se de fundamental importância para implantes introduzidos com o objetivo de substituir partes do corpo que exerçam funções estruturais. Dessa maneira, verifica-se a importância do conceito de bioatividade. Tal conceito deve ser entendido, de forma mais geral, como a capacidade dos materiais de interagir com os tecidos vivos de tal modo a estimular processos físico-químicos inerentes a sistemas biológicos que favoreçam a integração do biomaterial no ambiente receptor. Nesse sentido, matérias biodegradáveis apresentam um grau de bioatividade tal que sua interação com o ambiente de implantação leva à degradação ou solubilização desses.

Dessa forma, conclui-se que o conceito de biocompatibilidade de um material deve ser definido tendo em vista o estudo global dos quatro fenômenos citados anteriormente. Além disso, tal conceito é específico para cada sistema e depende não só das características intrínsecas dos materiais, mas também do ambiente de implantação e principalmente a aplicação a que o referido biomaterial se propõe. Nos itens a seguir, serão discutidos alguns fatores relacionados com a biocompatibilidade que podem ser manipulados através de alterações nos biomateriais para provocar interações específicas material-tecido ou para estabelecer novas rotas para o metabolismo intracelular (ORÉFICE, 2006)

1.9 – Tratamentos de Superfície

O objetivo dos tratamentos de superfícies é o estabelecimento de uma ligação química e mecânica do osso ao material do implante. Geralmente objetiva-se a criação de uma superfície rugosa onde é feita a aposição mecânica do osso.

A maioria dos implantes sem recobrimento é feita de titânio puro. O metal é usinado até adquirir o formato adequado. Após a usinagem, é feita a limpeza das superfícies para deixá-las livres de resíduos dos processos de fabricação. Esses resíduos podem ser desde lubrificantes de usinagem até partículas de óxido no caso de implantes jateados. A limpeza é feita com detergentes e banhos ultra-sônicos. Atualmente, uma infinidade de tratamentos de superfícies têm sido aplicados aos implantes de titânio. Esses tratamentos envolvem desde tratamentos puramente mecânicos que visam o aumento da rugosidade superficial até tratamentos químicos que envolvem mudanças estruturais na camada de óxido.

Os quatro principais métodos de modificação das superfícies dos implantes são (KAWAHARA, 1995):

1. Aplicação de recobrimentos por diferentes métodos: os recobrimentos geralmente são feitos para a criação de uma superfície bioativa. No entanto, outras finalidades como a prevenção da liberação de íons e o mascaramento das contaminações das superfícies causadas pelos processos de fabricação e a produção de uma superfície rugosa e porosa.

2. Tratamentos químicos com ácidos, anodização ou implantação iônica: os tratamentos químicos têm por objetivos principais a limpeza da superfície, criação de rugosidade e ativação da superfície através da alteração estrutural da camada de óxido. Os principais tratamentos químicos são:

Ataque ácido: os ácidos mais utilizados são HF e HNO₃. Após o ataque ácido, é feita imersão em solução HF + H₂O₂. O papel do H₂O₂ é a formação de uma camada estável de óxido, após a exposição do metal ao ácido. Também são aplicados na limpeza após os tratamentos de jateamento para retirar partículas aderidas.

Anodização: esse tratamento é feito através da utilização de um anodo de titânio e um catodo de platina, prata, aço inoxidável, etc. É feita a reação eletroquímica em um meio eletrolítico e obtêm-se superfícies com diferentes colorações. Em estudo recente, utilizaram uma solução de acetato de cálcio e β-fosfato de glicerol. Após um tratamento hidrotérmico em atmosfera de vapor sob alta pressão, foi formada uma camada de hidroxiapatita de aproximadamente 1μm de espessura. Observou-se que essa camada é bastante efetiva na promoção da osteocondutividade, principalmente em implantes rugosos.

Os tratamentos de superfícies que envolvem altas temperaturas têm a vantagem de aumentar a espessura da camada de óxido, bem como de estabilizar a mesma. (BROWNE, 1994) avaliaram a liberação de íons em implantes de liga de titânio com diferentes tratamentos de superfícies. Foi observado que o tratamento térmico a 400°C resultou na formação de TiO₂ (rutilo) ordenada e densa, que foi efetiva na redução da liberação de íons.

A cristalinidade e a microestrutura do óxido de titânio também influenciam a indução de precipitação de apatita. Pesquisadores demonstraram a existência de uma dupla camada intermediária entre o substrato de titânio e a camada de apatita precipitada após modificação de uma superfície anodizada.

KOKUBO (1996) e colaboradores definiram um tratamento hidrotérmico em solução de NaOH como forma de ativação da superfície do titânio. Dessa forma, é criada uma superfície bioativa intermediária entre a camada de apatita precipitada e a camada de óxido do substrato

metálico. O tratamento mais usual consiste na exposição a uma solução alcalina seguido de tratamento térmico. Esse tratamento produz uma camada de um titanato alcalino que, em contato com os líquidos corporais, incorpora íons cálcio e fosfato. A resistência ao cisalhamento da interface metal-apatita em amostras de titânio submetidas a tratamento alcalino seguido de tratamento térmico se mostrou bem superior à dos processos físicos de deposição de hidroxiapatita (KIM, 1997).

A Figura 6 apresenta esquematicamente as etapas da ativação da superfície do titânio através de tratamento químico em solução de NaOH. As etapas de mudança estrutural consistem em:

- (a) formação de uma camada de titanato alcalino hidrogel;
- (b) densificação do gel e transformação em uma fase vítrea de titanato alcalino;
- (c) nucleação de apatita sobre a superfície após inserção em SBF (Simulated Body Fluid).

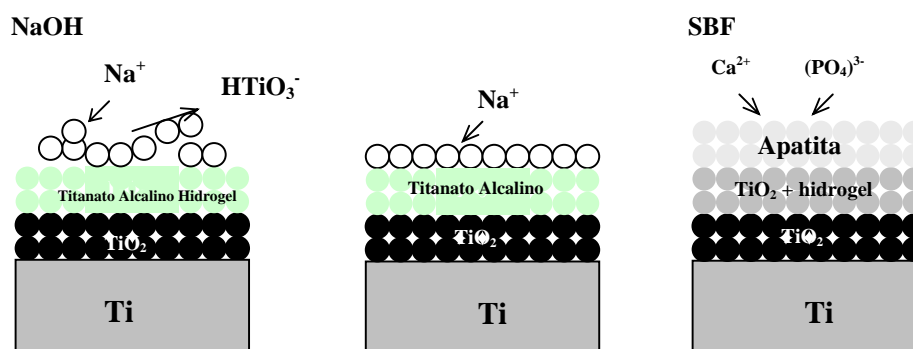


Figura 6: Representação esquemática da evolução estrutural da ativação da superfície do titânio obtida através de tratamento químico em solução de NaOH.

Uma variação do tratamento com NaOH, proposta por Wen, consiste em um ataque ácido com HCl e H_2SO_4 seguido de tratamento alcalino com NaOH em ebulição. O ataque ácido tem a função de criar micropóros na superfície do implante. Os autores postulam que o tratamento alcalino tem duas funções: formação de mais micropóros e aumento da camada de óxido (WEN, 1998).

KOKUBO *et al.* (1996) utilizaram um tratamento hidrotérmico para precipitar uma camada de monetita entre o substrato de titânio e o recobrimento de hidroxiapatita. A camada de monetita serviu de intermediária entre a camada de óxido de titânio e a camada de apatita precipitada sobre o implante (KOKUBO, 1996).

Nitretação: há dois métodos para se fazer a nitretação das superfícies de titânio: implantação iônica ou aquecimento a 750°C-900°C em atmosfera de nitrogênio gasoso. No método de implantação iônica, são usados nitrogênio gasoso e titânio metálico em uma câmara de vácuo para formar TiN. Esse composto intermetálico é implantado sobre a superfície do titânio. O tratamento térmico em atmosfera gasosa também produz uma camada de TiN.

3. Tratamento mecânico por jateamento ou usinagem: os implantes sem recobrimento são submetidos a tratamentos mecânicos que visam a aposição mecânica do tecido ósseo ao implante. Geralmente essa finalidade é alcançada através da criação de detalhes usinados na superfície dos implantes ou através do aumento da rugosidade das superfícies. Os detalhes usinados podem ser desde superfícies rosqueadas até a criação de furos ou reentrâncias para que o osso cresça por entre esses detalhes. O aumento da rugosidade das superfícies é feito geralmente como o jateamento com partículas duras de óxido. Os óxidos mais usados são óxidos de TiO₂, Al₂O₃ ou SiO₂. Após o jateamento, é recomendado um tratamento com ácido para retirar possíveis incrustações de partículas de óxido e também para uniformizar a rugosidade criada pelo processo de jateamento.

4. Irradiação pelo feixe de laser: A irradiação das amostras pelo feixe de laser é uma técnica que consiste em proporcionar na superfície do material uma grande irregularidade de maneira "limpa" com objetivo de criar uma topografia amplamente irregular para a interação das apatitas e de proporcionar a formação de uma grande diversidade de óxidos que visam induzir o fenômeno da osseointegração de maneira mais eficaz e de forma satisfatória.

A necessidade do desenvolvimento e manutenção de uma interface osso-implante em função para retenção mecânica e transmissão de forças oclusais tem levado diversos autores a estudar a influência da rugosidade das superfícies de implantes odontológicos na resposta óssea *in vivo* (WENNEBERG *et al.*, 1993) As características de superfície como macro e micro topografia e composição química das superfícies afetam as respostas celulares a curto prazo (migração e ancoragem) e a longo prazo (diferenciação e expressão da matriz) (KELLER, 1998).

1.10 - Laser Nd:YAG

O primeiro material a demonstrar a emissão do laser foi o cristal sintético de rubí. O laser de rubi (laser de estado sólido) foi desenvolvido por Theodore Maiman em 1960 (MAIMAN, 1960). Rapidamente após isto, pesquisadores em todo o mundo desenvolveram uma vasta lista

de materiais capazes de emitir feixe de laser. O primeiro laser gasoso foi de He-Ne, desenvolvido em 1961, sendo o primeiro laser de radiação contínua (não pulsada). Em 1964 foi inventado o primeiro laser líquido. Um laser que não se enquadra nestas três categorias mencionadas acima é o laser de elétron livre (FEL). O FEL converte energia elétrica em luz através da interação de um feixe de elétrons com campo magnético alternado periodicamente (ondulador). Tais lasers produzem densidades muito altas de fluxo em espectro ultravioleta.

O nome LASER significa “Light Amplification by Stimulated Emission Radiation”. O princípio de amplificação está na criação de uma população de elétrons estimulados a saírem do seu estado natural para um estado de maior energia. Quando retornam ao seu estado original, estes elétrons emitem fótons com uma energia correspondente a energia de transição do átomo. Através de um processo em cadeia, uma avalanche de emissões estimuladas de fótons e a amplificação do fenômeno acontecem. O feixe de fótons criado pode ser transportado através de um espelho semi-transparente. Além disso, a luz emitida é altamente monocromática e direcional, permitindo assim se obter um foco extremamente preciso. A Figura 7 apresenta o modelo da emissão estimulada contrastando com a emissão espontânea, onde na primeira os fótons emitidos têm as mesmas propriedades como energia e direção de propagação do fóton absorvido, enquanto nesta última isto não ocorre (ATKINS, 1999).

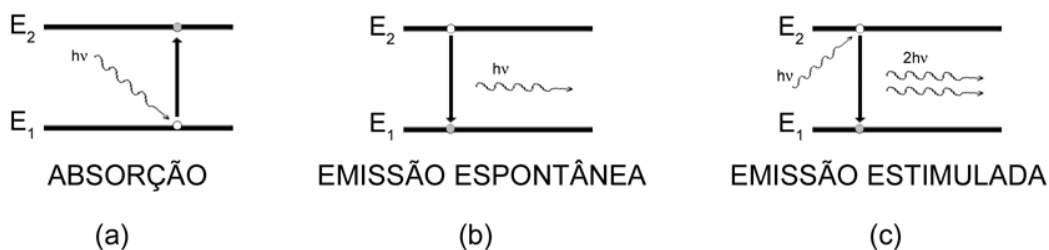


Figura 7: Transições Radiativas entre Níveis de Energia.

As interações de fótons com os elétrons em várias órbitas procedem-se principalmente por três processos: absorção, emissão espontânea e emissão estimulada. Um fóton pode ser absorvido por um átomo e, em consequência, um elétron passa de uma órbita para outra, de energia maior, Figura 7(a). O fóton só pode ser absorvido se a sua energia é igual à energia do estado final menos a energia do estado inicial. Esse processo é chamado de absorção e se diz que o átomo correspondente fica num estado excitado.

Um elétron pode passar espontaneamente de uma órbita para outra, de energia menor e, com isso, o átomo correspondente emite um fóton numa direção qualquer, Figura 7(b). O fóton emitido tem energia igual à energia do estado inicial menos a energia do estado final. Esse processo é chamado de emissão espontânea ou decaimento espontâneo e é o processo pelo

qual a maioria dos átomos com excesso de energia passam a estados de menor energia. Diferentes materiais têm diferentes estruturas de órbitas e, portanto, irradiam fótons de diferentes comprimentos de onda.

Um elétron pode ser estimulado a passar de uma órbita para outra, de energia menor, por um fóton de energia igual à energia do estado inicial menos a energia do estado final, Figura 7(c). Esse processo é chamado de emissão estimulada. O fóton que estimulou a transição e o fóton emitido pelo átomo são coerentes, isto é, têm energias, freqüências, comprimentos de onda e fases iguais e, ainda, a mesma direção de propagação. Este é o processo básico de amplificação da radiação que origina o raio laser (ATKINS, 1999).

Os tipos de lasers mais empregados nos trabalhos de materiais são os gerados por uma mistura gasosa contendo gás carbônico e os gerados por Nd:YAG (*Neodymium – Yttrium Aluminum Garnet*) no estado sólido. Ambos os lasers, CO₂ e Nd:YAG podem ser usados em aplicações de corte, solda e modificações de superfície. Até recentemente, somente laser de CO₂ era usado para modificar superfícies. Pelo advento do laser de alta potência de Nd:YAG no mercado esta limitação foi eliminada e existe uma tendência atual nas indústrias da troca do laser de CO₂ pelo de Nd:YAG. Isto se deve pela vantagem de transporte do feixe por fibras óticas flexíveis e maior absorção do laser pelo metal para este último tipo, o que compensa a sua menor eficiência com relação ao laser de CO₂ (WETTER, 2000).

No laser ativo de Nd:YAG, o YAG denota a matriz hospedeira *yttrium aluminum garnet* (estrutura granada de *yttrium* e alumínio), com fórmula Y₃Al₅O₁₂ (HENCHT, 1983). O *neodímium* Nd é o dopante (incorporado numa proporção de 0,725%), íon com valência Nd⁺³, elemento da família terra rara, incorporado à rede cristalina como substitucional ao *yttrium* Y. O cristal, que tem simetria cristalina cúbica, é crescido na forma de tarugo com eixo maior na direção [111]. Posteriormente, o tarugo é usinado na forma de um bastão cilíndrico com 6 mm de diâmetro e comprimento entre 50 e 200 mm. Ao ser estimulado por luz branca, o íon dopante Nd³⁺ emite radiação fluorescente com comprimento de onda $\lambda = 1,064 \mu\text{m}$ e largura espectral $\Delta\lambda \sim 4 \text{ \AA}$. Esta radiação pode se transformar em Laser se o elemento ativo apresentar ganho suficiente e estiver adequadamente alinhado no interior de um ressonador óptico (SILFVAST, 1996).

Diversos trabalhos têm sido publicados nos últimos anos (SELEMAT, 2001; GARCÍA, 2002; PÉREZ del PINO, 2002) correlacionando os parâmetros do feixe de laser, a atmosfera utilizada e as fases formadas, bem como a morfologia da superfície. György e colaboradores estudaram a oxidação de superfícies metálicas através da irradiação por laser em ar e em pressão atmosférica (GYÖRGY, 2004) e também estudaram a nitretação de superfícies metálicas de titânio mediante irradiação por laser em atmosfera de nitrogênio (GYÖRGY, 2002).

O nitreto e o óxido de titânio são considerados pela Food and Drugs Administration como um material biologicamente inerte e adequado ao uso em implantes de titânio e suas ligas (SOVAK, 2000). A oxidação da superfície de alvos metálicos de Ti cp, tanto em atmosfera de N₂ ou ar, empregando-se irradiação com feixe de laser é de grande importância tecnológica devido ao aumento de área de superfície e aos óxidos e nitretos de titânio formados serem biocompatíveis.

Desta forma se prosseguiram os estudos com o laser, Gyorgy et. al., estudaram a formação de óxidos durante a irradiação pelo laser pulsado de Nd:YAG e descobriram que existe uma maior concentração de oxigênio no sentido centro-borda e superfície-profundidade, isto associa-se que a altas temperaturas evita a difusão de oxigênio naquele local, assim migrando para as bordas, estas também apresentam um grau muito mais elevado de oxidação, isto deve-se o fato de que no centro e na superfície existe a formação de óxidos não-estequiométricos Ti_xO_{2x-1} devido a deficiência de átomos de oxigênio. Estes óxidos são de grande interesse e importância para o uso medicinal devido a sua biocompatibilidade e a sua bioinertilidade (GYORGY, 2002).

Lavisse et. al., estudaram a formação de diversos óxidos de titânio durante o processo de irradiação a laser sobre a superfície do titânio, onde os parâmetros fixados foram os seguintes, frequência de 5 kHz, velocidade de varredura de 500 mm.s⁻¹ e espaçamento de matriz que foi de 20 µm. Após a irradiação as amostras foram caracterizadas por XPS e EDS e com a ajuda do diagrama de fases do Ti-O, observou-se a formação de Ti₆O, Ti₃O e Ti₂O para esses parâmetros do laser (LAVISSE, 2002).

Gyorgy et. al., estudaram a influência do feixe de laser sobre a superfície do titânio, onde eles variaram a distância da lente em relação a amostra e verificaram o que acontecia na superfície. Por testes de perfilometria observou-se uma maior irregularidade na superfície da amostra quando a lente está mais próxima, além de uma maior energia na irradiação da amostra. Assim causando superfícies mais irregulares e mais propícias para implantação, a fim de se obter a osseointegração de forma mais eficaz (GYORGY, 2004).

Cho et. al., estudaram a influência da rugosidade da superfície dos implantes, alguns apenas torneados e outros submetidos ao processo laser. Os implantes foram colocados na tíbia dos coelhos e após 8 semanas os implantes foram retirados e fez-se o teste de torque, onde constatou-se que os implantes com a superfície modificada pelo laser tiveram resultados mais expressivos, ou seja, os implantes com laser incrustaram melhor no osso, outra grande vantagem do processo laser é o baixo risco de contaminação devido as altas temperaturas alcançadas no processo (CHO, 2003).

Trtica et all, estudaram a influência do comprimento de onda do laser Nd:YAG na formação de óxidos de titânio e constatou-se que a superfície irradiada com o comprimento 1064 nm é mais irregular que a submetida a 532 nm e assim obteve-se uma diversidade muito maior de óxidos formados sobre a superfície irradiada com comprimento de 1064 nm o que torna esta superfície totalmente propícia e vantajosa para uma osseointegração mais rápida e satisfatória (TRTICA, 2006).

1.11 - Óxido de Titânio

O titânio é também um metal bastante reativo e em contato com ppm (parte por milhão) de O_2 ou água, forma óxido de titânio que pode ser TiO , Ti_2O_3 ou TiO_2 , que é o mais comum. O TiO_2 tem principalmente três tipos de estruturas cristalográficas: anatásio (tetragonal), rutilo (tetragonal) e brookita (ortorrômbica). Rutilo é a fase mais estável. Anastásio é metaestável e é sintetizada apenas a, relativamente, baixas temperaturas. Brookita é formada apenas em condições extremas. A transformação anatásio \rightarrow rutilo é irreversível e, geralmente, ocorre a temperaturas altas, ao redor de $\sim 700-800$ °C. é conhecido que alguns aditivos, o tamanho da partícula e impureza afetam a temperatura dessa transformação (PAL, 2001; SYARIF, 2002).

A formação de uma camada de óxido protetora de espessura de 4-6 nm ocorre naturalmente quando a superfície do titânio comercialmente puro é exposta ao ar ou umidade, aumentando a resistência à corrosão. Podendo-se destacar outras vantagens deste elemento como: seu baixo peso específico, boa resistência mecânica e ausência de reações alérgicas e imunogênicas (SITTING, 1999).

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

Uma contribuição para a biocompatibilidade do titânio é a grande resistência à corrosão que é conferida por seu óxido, que forma uma película contínua e aderente. Uma outra contribuição é a sua alta constante dielétrica quando comparada com a de outros óxidos. Kasemo et. all., atribuem a alta constante dielétrica do TiO_2 à biocompatibilidade do titânio, já que as interações entre os óxidos e as biomoléculas são elétricas e o TiO_2 é catalítico para um número de reações orgânicas e inorgânicas (KASEMO, 1985).

O TiO_2 promove forças de Van der Waals maiores do que as dos outros óxidos, logo apresentando propriedades catalíticas em diversas reações químicas. Willmann classifica o titânio como bioinerte (WILLMANN, 1999). Por outro lado, autores como Kokubo têm

demonstrado o efeito das modificações de superfície sobre a bioatividade do titânio. Nesses substratos, a precipitação de fosfatos de cálcio ocorre por adsorção de íons fosfato hidratados, liberação de prótons dos íons fosfato e adsorção de cálcio pelo fosfato. O TiO_2 não pode se recompor em meio anidro, causando a corrosão do metal. A natureza, bem como a composição e espessura da camada do óxido depende das condições do meio circunvizinho. Geralmente, em meio aquoso, o óxido presente é o TiO_2 . No entanto, pode haver uma mistura de óxidos outros como Ti_2O_3 e TiO . Observações experimentais da interface tecido ósseo-Ti mostra um contato íntimo osso-implante (KOKUBO, 1996).

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 Å e outros 4 a 1,94 Å, de modo que os átomos de oxigênio formam um octaedro distorcido. Na estrutura do anatásio, cada átomo de oxigênio a 1,97 Å e outros 4 a 1,93 Å. 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 8, 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 $\text{Ti}_{10}\text{O}_{19}$.

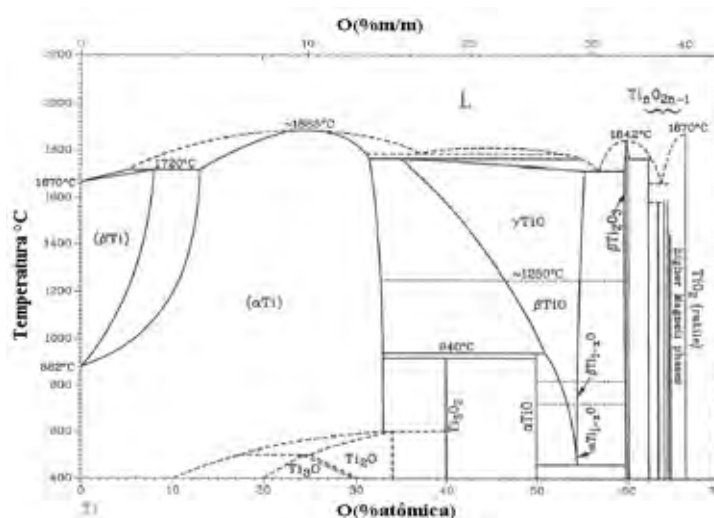


Figura 8: Diagrama de fase do titânio e oxigênio (MURRAY, 1994).

Segundo Kawahara óxido de titânio está em equilíbrio dinâmico com o tecido ósseo e a ligação desse metal com o tecido é do tipo bioreativa, e não bioativa. Logo, segundo esse autor, a interface Ti-osso produz uma ligação química, situando o titânio entre os materiais bioinertes e os bioativos (KAWAHARA, 1995). Essa bioreatividade faz com que, em contato com soro sanguíneo, o óxido de titânio sofra uma série de reações. Uma oxidação adicional ocorre, envolvendo a difusão de átomos do metal para a interface óxido/biolíquido. Concomitantemente, a dissolução do óxido é controlada pelos seguintes fatores (BROWNE, 1994):

- ❖ Natureza e resistência da ligação metal-óxido;
- ❖ Espessura do óxido;
- ❖ Estrutura de defeitos da camada de óxido (lacunas, elementos intersticiais, etc);
- ❖ Grau de ordenação no interior da camada de óxido;

Comportamento anisotrópico devido a sítios de dissolução preferencial nos planos cristalográficos específicos.

O óxido de titânio é altamente polar, o que causa a adsorção de moléculas de água e de moléculas solúveis em água. A adsorção dessas moléculas causa a criação de um campo elétrico formado por uma diferença de potencial ao longo da espessura do óxido. Esse campo elétrico encoraja a oxidação do titânio e à medida que a espessura da camada de óxido aumenta, a diferença de potencial diminui, diminuindo também a força motriz para a sua dissolução. Outros eventos envolvem a difusão de íons minerais ou átomos (Ca, P) do

biolíquido para o óxido. Ocorre ainda adsorção e desorção de moléculas, sendo que o grau de desorção é dependente da geometria, rugosidade, e do tipo de molécula envolvida (BROWNE, 1994).

1.12 - Método Biomimético

O processo de deposição biomimética se baseia na precipitação heterogênea sobre substratos de titânio ativados. A superfície do titânio é tratada em uma solução alcalina, geralmente NaOH, e posteriormente tratada termicamente. Esse procedimento ativa a superfície do metal, acelerando a nucleação e crescimento de fosfatos de cálcio. A nucleação e crescimento do recobrimento de apatita se dá após imersão em uma solução salina balanceada (solução de Hank's ou SBF), a 37°C por vários dias (DE GROOT, 1998). Esse processo se assemelha ao processo de biomineralização óssea (LAYROLLE, 1998).

1.13 - 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 9, 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).

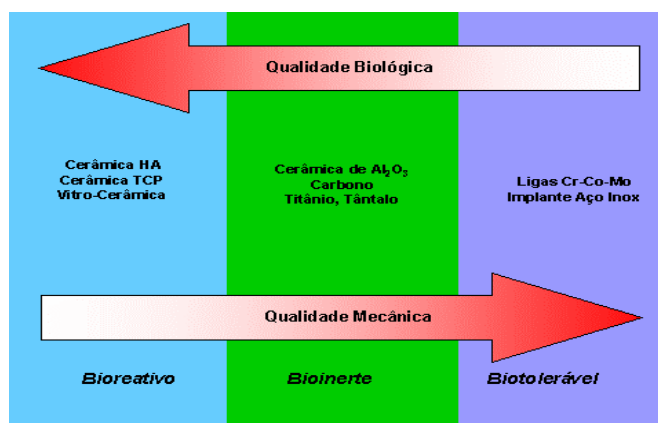


Figura 9: Representação esquemática das propriedades biológica e mecânica dos diferentes materiais utilizados como biomateriais, adaptado (SPIEKERMANN, 1995).

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 processos 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 (ZHANG, 2001; MANSO, 2002, ARIAS, 2003), de tração 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.

1.14 - JUSTIFICATIVA

A cada ano aumenta o número de pessoas que sofrem a perda de um órgão ou de uma parte do corpo, gerando, além da perda da função, transtornos sociais e psicológicos. Os avanços na medicina e na odontologia modernas têm possibilitado o desenvolvimento de dispositivos que geram uma melhora na qualidade de vida dessas pessoas. Na implantodontia, por exemplo, pacientes com perda de dentes têm optado pela utilização de implantes dentários, ao invés das próteses fixas ou removíveis. O desenvolvimento da implantologia e de outras áreas têm dado incentivo à pesquisa de biomateriais para esse fim.

Nos campos ortopédicos e odontológicos, busca-se obter um dispositivo no qual, além de excelente resistência mecânica, ofereça boa bioatividade/compatibilidade quando em contato com tecidos biológicos. Atualmente, o titânio e suas ligas destacam-se para implantes sujeitos a carga, mas para acelerar o processo de osseointegração, diversas modificações superficiais estão sendo estudadas.

Dentre essas técnicas, o processo de modificação de superfície por feixe de Laser vem ganhando destaque nos últimos anos, pois além de se obter morfologias parecidas com as demais técnicas, não deixa nenhum vestígio de contaminação (HALLGREN, 2003; CHO, 2003; GAGGL, 2000), característica importante para aplicações clínicas. Implantes com essa modificação já estão sendo inseridos no mercado.

Contudo, resultados comprovam que os materiais bioativos nas superfícies do implantes favorecem o tempo de osseointegração (FAEDA, 2006; UEHARA, 2004, TORENSMA, 2003). Dentre esses materiais, o grupo das apatitas ganham destaque por possuírem elementos similares aos do tecido ósseo. Entre as técnicas de preparação das apatitas, podem-se destacar os processos sol-gel e biomimético. Nos últimos anos, recobrimentos pela rota sol-gel, utilizando-se os precursores nitrato de cálcio e ácido fosfórico, vêm sendo muito estudados. Pois, além de apresentarem resultados equivalentes aos alcóxidos de cálcio e fósforo, a preparação do sol é simples e de menor custo econômico em relação aos alcóxidos.

Nesse aspecto, implantes de biocompósitos (titânio com apatitas bioativas) estão sendo estudados e obtendo bons resultados (CHENG, 2005; MANSO, 2003; LIU, 2002), assim, obtendo-se um material com boa resistência mecânica e bioatividade. Entretanto, ainda, encontram-se alguns problemas, sendo um dos principais, a falta de adesão entre o substrato e o recobrimento. Nesse sentido, o uso do processo a Laser como modificação de superfície antes do depósito, pode ser utilizado para melhorar esse problema.

1.15 - Estudo Piloto dos Parâmetros do laser

O estudo piloto realizado é igual ao da Tese de Doutorado de Francisco Braga na tese “**Modificação de superfície empregando-se laser Nd:YAG**” 2007. 120f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2007.

2 - OBJETIVOS

Este trabalho teve como objetivo:

- Modificar a superfície do Ti cp por feixe de Laser Nd:YAG, caracterizando as novos compostos formados de óxidos de Titânio;
- Depositar cerâmicas bioativas de fosfatos de cálcio pelo método biomimético e correlacionar com as fases de óxidos formados no processo de irradiação;
- Estudar a formação das fases presentes nos recobrimentos com e sem tratamento térmico antes e após modificação por Laser, visando suas aplicações clínicas;

3 - METODOLOGIA

3.1 - Materiais

O Ti cp é classificado em graus 1, 2, 3 e 4, de acordo com as normas ASTM F67-88 designadas para normatização de biomateriais. A principal diferença, entre os graus do Ti cp, é a composição de oxigênio, nitrogênio e ferro presente.

A Tabela 3 apresenta um comparativo entre a análise química das amostras recebidas da empresa TITANEWS e a composição química nominal de acordo com a ASTM F67-88 para biomateriais (ASM, 1992). A Tabela 18 apresenta as propriedades mecânicas limites para o Ti cp permitidas pela ASTM F67-88.

Tabela 3: Ti c.p. e suas composições máximas. ASTM F67-88 (ASM, 1992).

| Elementos\ (% máx) | G 1 | G 2 | G3 | G4 | Amostra recebida |
|--------------------|---------|---------|---------|---------|------------------|
| N | 0,03 | 0,03 | 0,05 | 0,05 | 0,004 |
| C | 0,10 | 0,10 | 0,10 | 0,10 | 0,005 |
| H | 0,015 | 0,015 | 0,015 | 0,015 | 0,002 |
| Fe | 0,20 | 0,30 | 0,30 | 0,50 | 0,090 |
| O | 0,18 | 0,25 | 0,35 | 0,40 | 0,130 |
| Ti | balanço | balanço | balanço | balanço | balanço |

Tabela 4: Propriedade Mecânicas de resistência de tração/tensão do Ti cp. ASTM F67-88 (ASM, 1992).

| Tensão/Tração | G 1 | G 2 | G3 | G4 | Amostra recebida |
|---------------|-----|-----|-----|-----|------------------|
| Ti cp | 240 | 340 | 450 | 550 | 547 |

Os corpos de prova de α -Ti foram cortados na máquina ISOMET 1000 – BUHLER, para se obter amostras com as seguintes dimensões 1,5 cm de diâmetro, 1,5 cm de largura e 0,2 cm de espessura foram polidas mecanicamente com lixas 180, 600 e 1000 mesh, respectivamente. Estes substratos após o polimento foram limpos com álcool etílico, acetona e água destilada, respectivamente, em um equipamento de ultra-som, por 10

minutos cada um. Posterior a limpeza as amostras foram caracterizadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) acoplada a um analisador de espectroscopia por espalhamento de energia dispersiva de raios X (EDS) e difratometria de Raios X.

3.2 - Irradiação da superfície do titânio pelo Laser

Os corpos de prova depois de limpos e caracterizados foram irradiados pelo laser DML-100 VIOLIN, Figura 10, a irradiação das amostras deu-se na área com as dimensões de 1 cm de largura e 1 cm de comprimento.

O laser Nd:YAG opera em um modo pulsado, porém em altíssimas frequências que o aproximam de um modo contínuo. A principal desvantagem deste tipo de laser está na sua baixa eficiência cerca de 0,2 a 3% (WETTER, 2000).

Foi recentemente descoberto que o laser Nd:YAG pode obter potências na faixa de kilowatts no estado sólido. O elemento ativo Nd^{3+} gera feixes com comprimento de onda de 1.06 μm . Este comprimento de onda permite o transporte do feixe por meio de fibras óticas.

Por meio de estudos pré-eliminatórios, os parâmetros do feixe de laser como potência, comprimento de onda, espaçamento da matriz (distância entre duas linhas consecutivas), número de passo (sentido único da aplicação do feixe do laser) e área de exposição foram mantidos fixos, Tabela 5. Com o objetivo de verificar a influência da densidade da energia sobre as superfícies do Ti cp, para este trabalho, variou-se à frequência de incidência e a velocidade de varredura do feixe, Tabela 5.

Tabela 5: Parâmetros fixos do feixe de laser Nd:YAG.

| Parâmetros Preliminares | Amostras |
|-------------------------------|----------|
| Potência (%) | 100 |
| Comprimento de onda (nm) | 1064 |
| Espaço entre Varredura (mm) | 0,01 |
| Número de Passos | 1 |
| Diâmetro do feixe (μm) | 30 |
| Área de Exposição (mm^2) | 100 |

3.3 – Modificação de superfície com laser Nd:YAG - Fluência

A interação laser-metal conduz a efeitos térmicos, porém durante o trem de pulsos a superfície pode se fundir e até vaporizar criando um estado de plasma, que é caracterizado pela ocorrência de transporte de energia e massa de local para local na superfície irradiada, fenômeno denominado de ablação. Como resultado, o mecanismo de difusão de átomos próximo à área irradiada (especialmente oxigênio e nitrogênio devido à atmosfera ambiente) ocorrerá para o titânio sob ablação. O processo de rápida fusão e solidificação leva a um estado de não-equilíbrio (NANAI, 1997; VAJTAI, 1996).

Dentre os parâmetros do feixe de laser, uma das principais características é a fluência, isto é, a densidade de energia que o material receberá numa determinada área (equação 1), onde E_p é a energia de pulso, f é a frequência, D é o diâmetro do feixe de laser e V é a velocidade de varredura. A largura do pulso, energia de pulso, potência média e de pico variam em função da taxa de repetição, na qual são obtidos pelas curvas do equipamento, Figura 10. Portanto, as densidades de energia que as amostras A, B, C e D receberam foram de 56, 18.7, 280 e 93.3 J/cm², respectivamente.

$$F = \frac{E_p f}{DV} \left(\frac{J}{cm^2} \right) \quad (1)$$

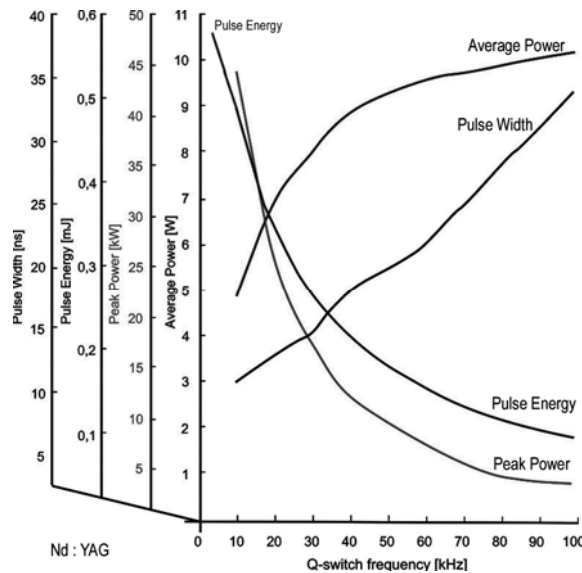


Figura 10: Curvas do comprimento do pulso, energia de pulso, potência média e de pico versus frequência (LASERVALL, 2003).

Tabela 6: Dados obtidos a partir da curva do equipamento.

| Parâmetros | Amostra A | Amostra B | Amostra C | Amostra D |
|-------------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Potência de pico (kW) | 14,5 | 50 | 14.5 | 50 |
| Largura do pulso (ns) | 17 | 10 | 17 | 10 |
| Potência média (W) | 8.6 | 3.8 | 8.6 | 3.8 |
| Energia de Pulso (mJ) | 0.24 | 0.56 | 0.24 | 0.56 |
| Fluência (J/cm ²) | 56 | 18,7 | 280 | 93,3 |

A Tabela 7 lista as condições utilizadas no equipamento de laser para a irradiação das amostras obtidas segundo o estudo piloto realizado e já citado anteriormente.

Tabela 7: Parâmetros do feixe de laser para irradiação das amostras.

| | Amostra A | Amostra B | Amostra C | Amostra D |
|--------------------------------|------------|------------|------------|------------|
| Potência (%) | 100 | 100 | 100 | 100 |
| Velocidade de Varredura (mm/s) | 500 | 500 | 100 | 100 |
| Passo | 1 | 1 | 1 | 1 |
| Espaçamento da Matriz (mm) | 0,01 | 0,01 | 0,01 | 0,01 |
| Frequência (KHz) | 35 | 5 | 35 | 5 |

3.4- Caracterização das amostras irradiadas pelo laser

Todas as amostras irradiadas foram caracterizadas, por Microscopia Eletrônica de Varredura LEO, modelo 440, acoplado a um analisador dispersivo de energia de Si (Li) com janela de Be, modelo 760 e resolução de 133 eV espectroscópica por energia dispersiva – EDS do Instituto de Química – USP/São Carlos. A difração de raios X foi realizada no difratômetro de raios X Siemens D5000, varredura angular 20 a 80° com passo de 0,01 (2θ), sendo que o tempo de passo foi de 2 segundos para cada amostra, na montagem de Bragg-Brentano, utilizando-se radiação de Cu (Kα1), do Instituto de Química-Unesp Araraquara-SP. Após a difração de raios X as amostras foram tratadas pelo método de Rietveld pelo programa GSAS, isso para a quantificação das fases de óxidos encontradas.

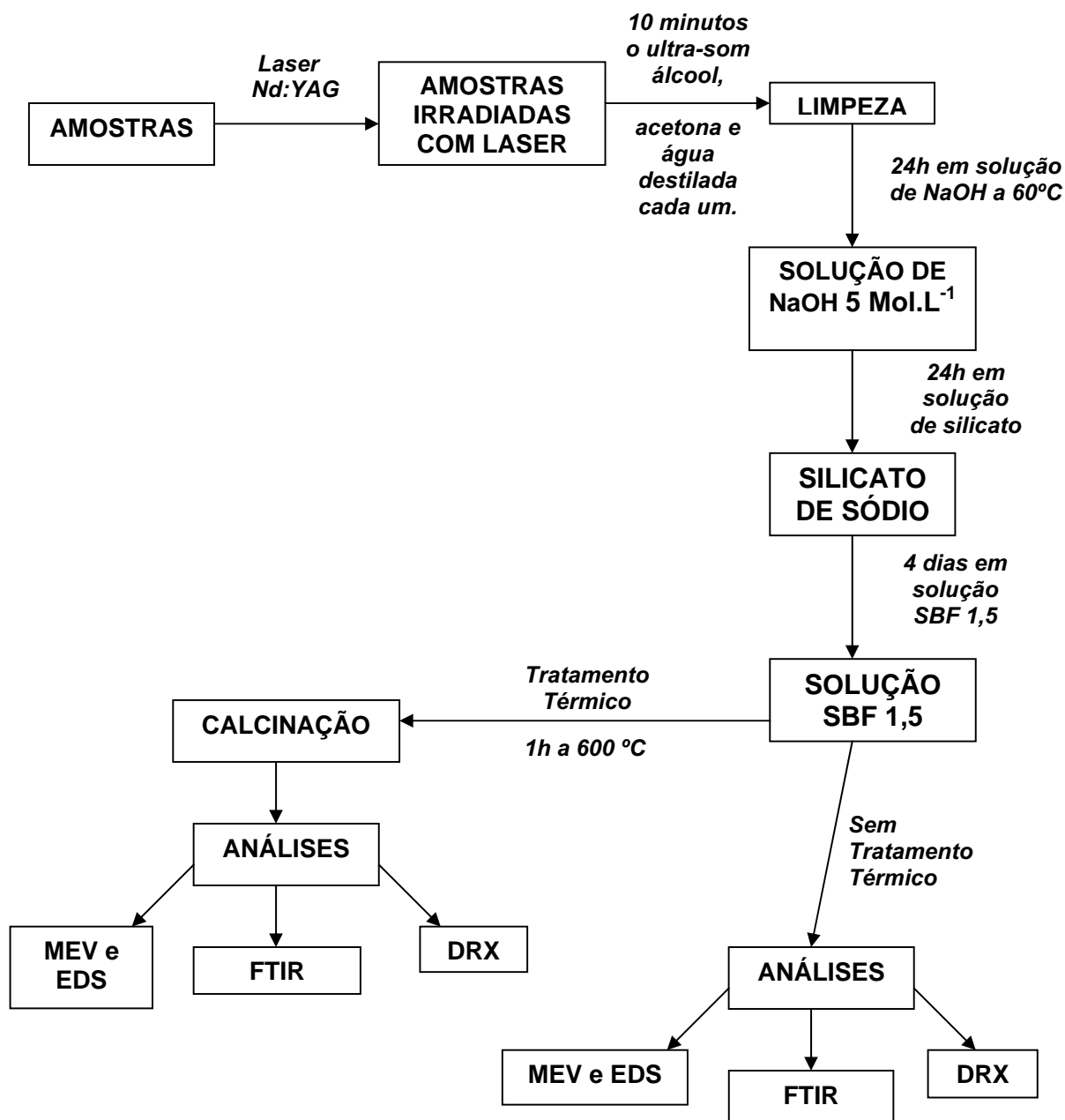
3.6- Tratamento térmico das amostras recobertas com apatitas

Posterior ao recobrimento das amostras de Ti cp pelo processo biomimético, uma parte das amostras foram submetidas a um tratamento térmico a 600 °C por um período de 1 hora. A taxa de aquecimento utilizada foi de 5 °C/minuto, tanto para aquecimento quanto para resfriamento. Todos os tratamentos térmicos foram utilizados sem nenhum controle atmosférico. Esse tratamento se deve para uma melhor densificação da camada e aderência da apatita ao metal. A figura a seguir ilustra o forno utilizado no tratamento térmico das amostras.

3.7 - Caracterização das amostras recobertas com apatitas

Todas as amostras recobertas com e sem tratamento térmico foram caracterizadas, por Microscopia Eletrônica de Varredura LEO, modelo 440, acoplado a um analisador dispersivo de energia de Si (Li) com janela de Be, modelo 760 e resolução de 133 eV espectroscópica por energia dispersiva – EDS do Instituto de Química – USP/São Carlos. A difratometria de Raios X foi realizado no equipamento Siemens D5000, varredura angular 10 a 80° com passo de 0,02 (2 θ), sendo que o tempo de passo foi de 10 segundos para cada amostra, na montagem de Bragg-Brentano, utilizando-se radiação de Cu ($k\alpha_1$), do Instituto de Química-Unesp Araraquara-SP. A espectroscopia no infravermelho – IV, com espectrômetro Perkin elmer spectrum 6x FT-IR system de reflectância difusa Drift Collector do DEMA – Ufscar – São Carlos. As fases cristalinas presentes foram comparadas com as fichas padrões do JCPDS.

4 - Fluxograma – Geral do processo



5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

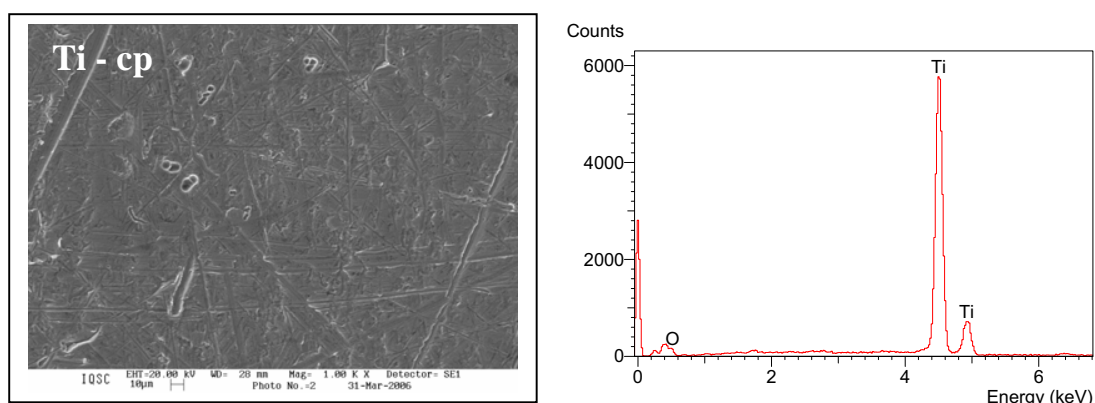
Todas as amostras utilizadas nesse trabalho foram comparadas com o titânio comercialmente puro (Ti cp).

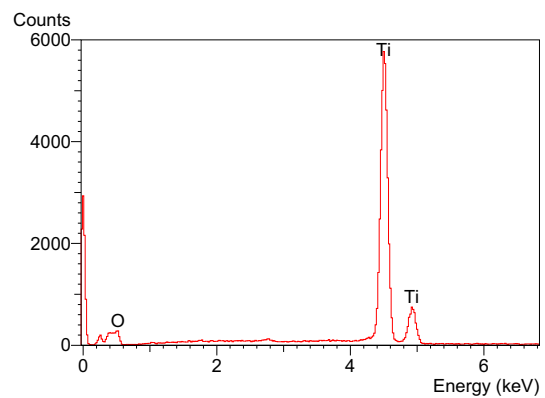
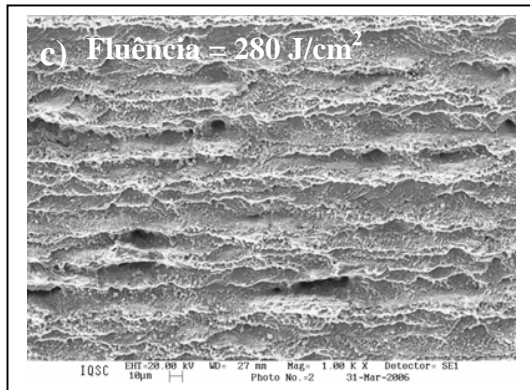
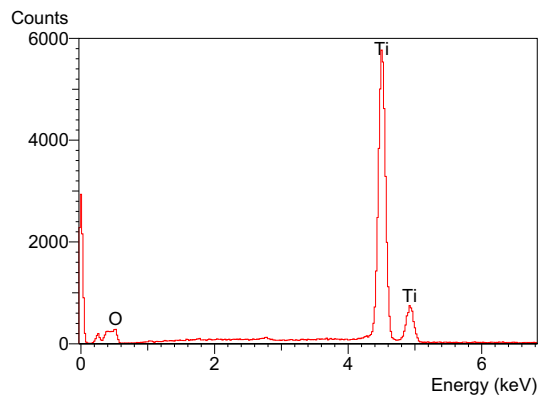
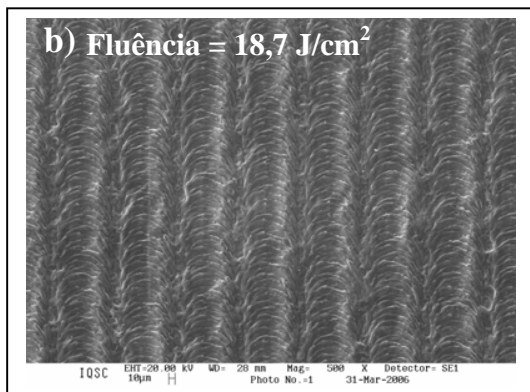
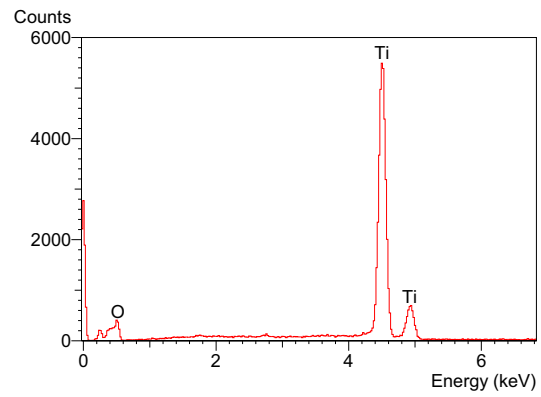
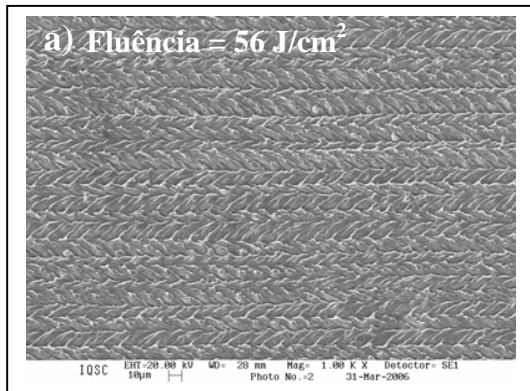
5.1 – Superfícies Irradiadas com laser

5.1.1 - Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV e Espectroscopia por dispersão de energia - EDS

A Figura 18 apresenta a superfície do Ti cp e as superfícies da amostra A, B, C e D irradiadas pelo feixe de laser com os seus respectivos EDS.

As condições de irradiação das amostras foram definidas anteriormente (Tabela 16). Analisando-se a Figura 18 (a), (b), (c) e (d), pode-se observar a influência dos parâmetros na variação da densidade de energia (fluência) recebida pelas superfícies irradiadas. Uma elevada densidade de energia é devido a uma frequência maior ou uma velocidade de varredura menor o que proporciona uma superfície com topografia mais irregular (BRAGA, 2007). Verifica-se que em todos os corpos de prova houve o processo de fusão superficial (ablação), porém mais acentuado nas amostras A do que na amostra B e mais na C do que na D devido as diferentes fluências utilizadas: 56 J/cm^2 , $18,7 \text{ J/cm}^2$, 280 J/cm^2 e $93,3 \text{ J/cm}^2$, Figuras 24(a), (b), (c) e (d) respectivamente.





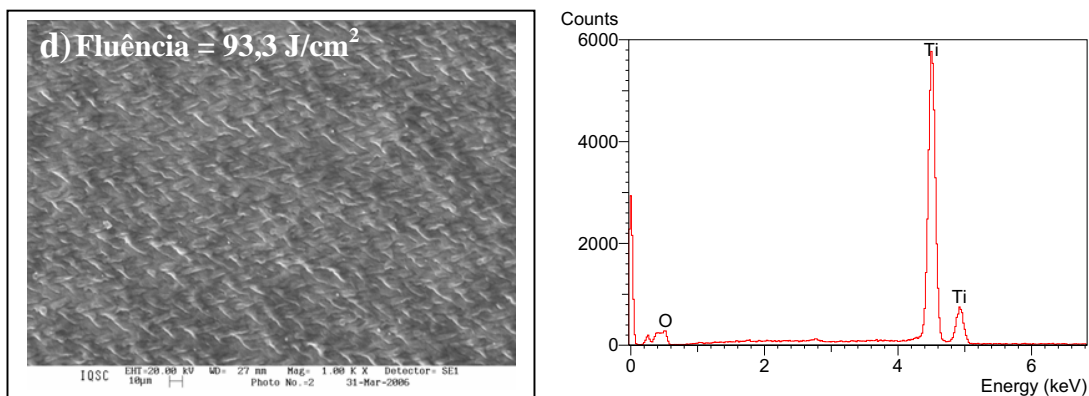


Figura 18: MEV-EDS das superfícies estudadas, Ti cp, a) Amostra A, b) Amostra B, c) Amostra C e d) Amostra D (1000 X).

Pode-se observar na Figura 18, as micrografias comparativas entre as superfícies irradiadas pelo laser, essas demonstram uma variação na rugosidade devido a ablação do substrato, nesse processo ocorre a fusão e a solidificação rápida, em atmosfera normal, esse procedimento proporciona a formação de óxidos de titânio com diferentes graus de oxidação, indicando que a energia do laser favorece a difusão de átomos de oxigênio, bem como a solidificação rápida que proporciona a formação dessas fases não convencionais (PEREZ DEL PINO, 2002). O EDS do titânio e das amostras irradiadas com laser apresentam grande semelhança quanto aos elementos encontrados em sua superfície diferindo apenas quanto a porcentagem de oxigênio encontrado ao longo do material.

Pode-se verificar, que em todas as amostras o tratamento da superfície por feixe de laser, além de ocorrer a modificação da topografia, também existe a ocorrência da oxidação do metal. Entretanto, como previsto, o processo oxidativo foi mais acentuado na amostra C, isto, devido à maior densidade de energia fornecida em sua superfície (280 J.cm^{-2}). Todos os ensaios de irradiação foram realizados em ar e pressão atmosférica normais.

György e colaboradores estudaram a oxidação de superfícies metálicas através da irradiação por laser em ar e em pressão atmosférica (GYÖRGY, 2004) e também estudaram a nitretação de superfícies metálicas de titânio mediante irradiação por laser em atmosfera de nitrogênio (GYÖRGY, 2002). As estruturas formadas foram estudadas pela técnica de espectroscopia micro-Raman. Observou-se que a menor proporção O/Ti, ou seja, o maior desvio da estequiometria TiO_2 (rutilo e anatásio) encontra-se nas regiões do centro e na superfície da zona de irradiação.

Observando-se que o laser causava a formação de uma diversidade de óxidos na superfície do metal. György e colaboradores, em estudo sobre a influência da atmosfera na topografia de Ti-cp sob irradiação de laser pulsado de Nd:YAG com a fluência de 3×10^7 W/cm² e frequência de pulso em 30 kHz, obtiveram uma superfície irradiada ao ar sob pressão normal semelhante à obtida nesse trabalho para as condições com frequência de pulso semelhante.

Diversos trabalhos têm sido publicados nos últimos anos (SELEMAT, 2001; GARCÍA, 2002; PÉREZ del PINO, 2002) correlacionando os parâmetros do feixe de laser, a atmosfera utilizada e as fases formadas, bem como a morfologia da superfície.

5.1.2 - Difratometria de raio X - DRX

As Figuras 19 e 20 apresentam os difratogramas das amostras sem irradiação e A, B, C e D, respectivamente.

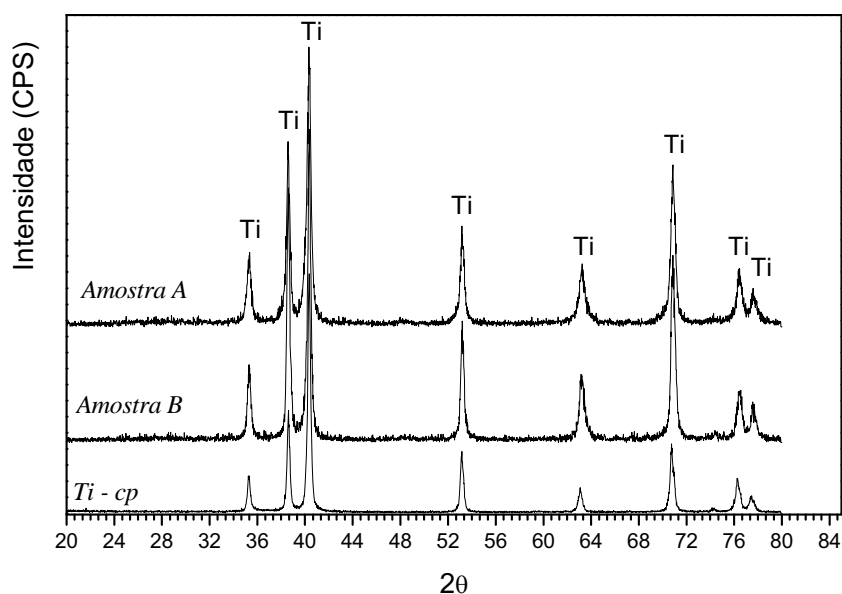


Figura 19: Difração de raios X após ensaios por feixe de Laser.

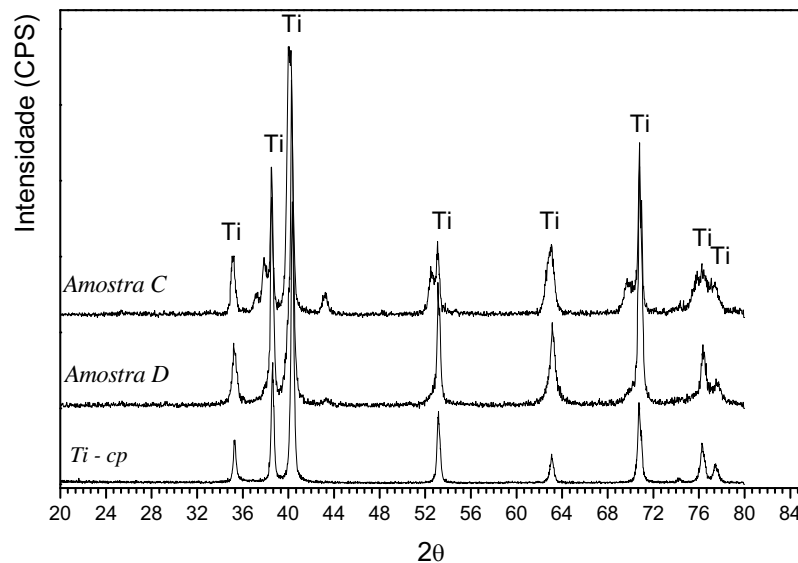


Figura 20: Difração de raios X após ensaios por feixe de Laser.

A Figura 19 apresenta a topografia da amostra A, onde se observa uma maior rugosidade quando comparado com a topografia da amostra B, a Figura 19 ainda apresenta à amostra C apresenta maior irregularidade que a amostra D, Figura 19, essa característica é consequência da fluência e está intimamente ligado à frequência e a velocidades utilizadas. Uma densidade de energia maior propiciará uma maior difusão do oxigênio através do material fundido, a qual foi constatada pela análise de raio X. Sendo assim, a medida DRX (Figuras 19 e 20) revelaram em adição aos picos de α -Ti, (100), (002), (101), (102), (110), (103), (112), segundo JCPDS, ficha n° 89-5009 (JCPDS, 2003), a possível presença de TiO_2 e Ti_3O ou Ti_6O . A presença dos óxidos não estequiométricos Ti_3O ou Ti_6O pode ser explicada pelas suas semelhanças estruturais. As fases Ti_3O ou Ti_6O pertencem ao mesmo sistema cristalino, hexagonal, e grupo espacial P-31c, diferenciando-os pelos parâmetros de rede que são muito próximos (Ti_3O $a = 5,1418 \text{ \AA}$ e $c = 9,5354 \text{ \AA}$; Ti_6O $a = 5,13000 \text{ \AA}$ e $c = 9,48000$), segundo JCPDS fichas n° 73-1583 e 72-1807, respectivamente. (JCPDS, 2003).

Entretanto, sabe-se que o titânio quando exposto ao ar é rapidamente recoberto com camadas nanométricas entre 4 e 6 nm de TiO_2 , sendo assim, fica difícil a não detecção de TiO_2 nas superfícies irradiadas pela técnica DRX, isso pode ser justificado, também, pela maior profundidade de análise da técnica (THOMAS, 1987). Esses resultados estão de acordo com Pérez Del Pino (2002), os quais após irradiar titânio com laser Nd:YAG em atmosfera normal, obtiveram diferentes camadas de óxidos, sendo que através de análise por DRX foi observado que as camadas eram compostas predominantemente por Ti_2O e Ti_3O , e por espectroscopia

micro-Raman das micro-zonas identificou-se a presença de Ti_2O_3 e TiO_2 , não presentes por análise de DRX.

A Figura 21 apresenta o refinamento de Rietveld referente às superfícies das amostras A, B, C e D, como representado a seguir;

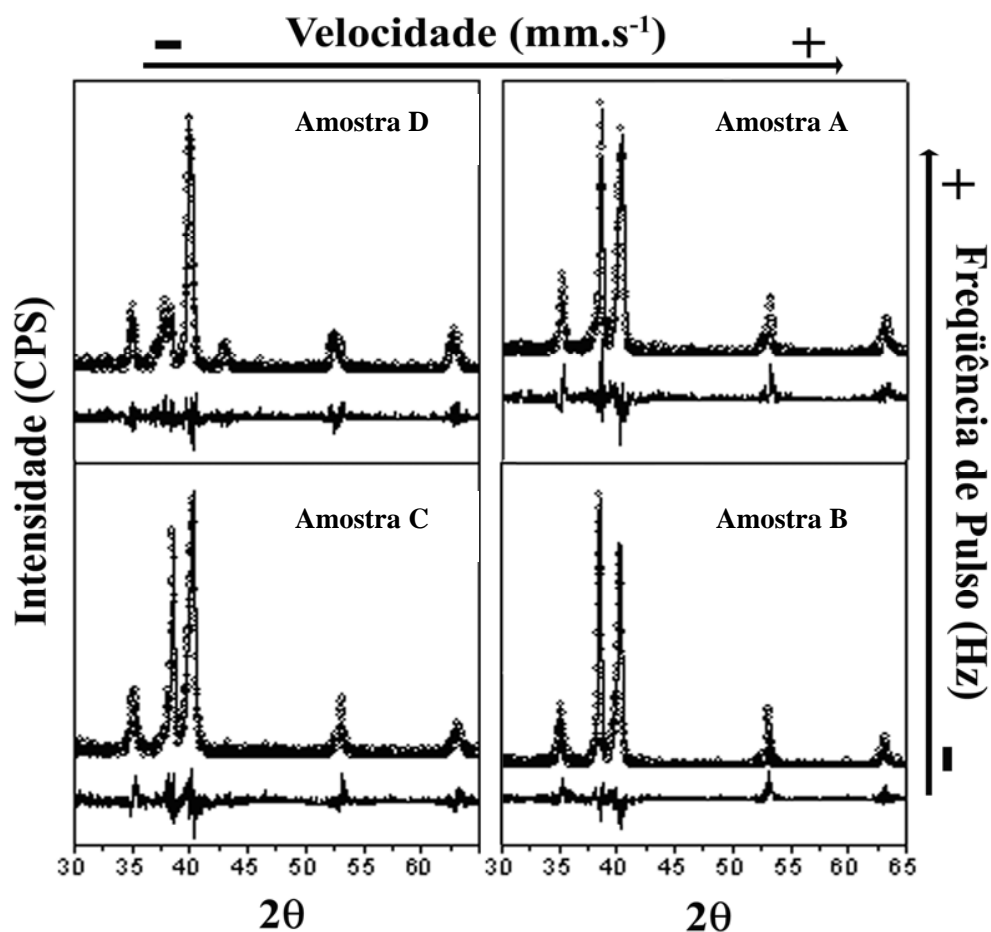


Figura 21: Espectros de DRX após o refinamento por Rietveld das superfícies irradiadas por laser.

Tabela 9: Porcentagem das fases obtidas, após refinamento por Rietveld (RIETVELD, 1969).

| <i>Fluência (J.cm⁻²)</i> | | | | |
|-------------------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| | 18,7 | 56 | 93,3 | 280 |
| Fases | Amostra B (%) | Amostra A (%) | Amostra D (%) | Amostra C (%) |
| α -Ti | 61,3 | 63,5 | 58,7 | 24,2 |
| Ti ₃ O | 11,4 | 1,0 | 20,1 | 52,4 |
| Ti ₆ O | 1,5 | 18,8 | 3,2 | 4,6 |
| β -Ti | 24,1 | 16,2 | 5,6 | 13,4 |
| β -TiO | 1,7 | 0,5 | 12,4 | 5,4 |

Estes resultados sugerem que os processos de fusão e solidificação rápida mediante irradiação por feixe de laser, em atmosfera normal, induzem a formação de óxidos de titânio com diferentes graus de oxidação, indicando que a energia do laser favorece a difusão de átomos de O (ou N, dependendo da atmosfera utilizada) bem como a solidificação rápida que forma essas fases em condição de não-equilíbrio, uma vez que o estado mais estável é a fase TiO₂ (rutilo) (NANAI, 1997; VAJTAI, 1996). Observando-se a Tabela 23, verifica-se que com o aumento da fluência existe um aumento na porcentagem de óxidos sobre a sua superfície, desta forma a amostra que apresenta um maior número de óxidos é a C devido a sua fluência ser de 280 J/cm².

Os óxidos Ti₃O e Ti₆O são classificados como óxidos não-estequiométricos deficientes em oxigênio, ou seja, possuem vacâncias de oxigênios ($V_{O}^{\cdot\cdot}$) – Figura 22a. Essas vacâncias são defeitos, sendo desvios da composição estequiométrica dos compostos (SØRENSE, 1981).

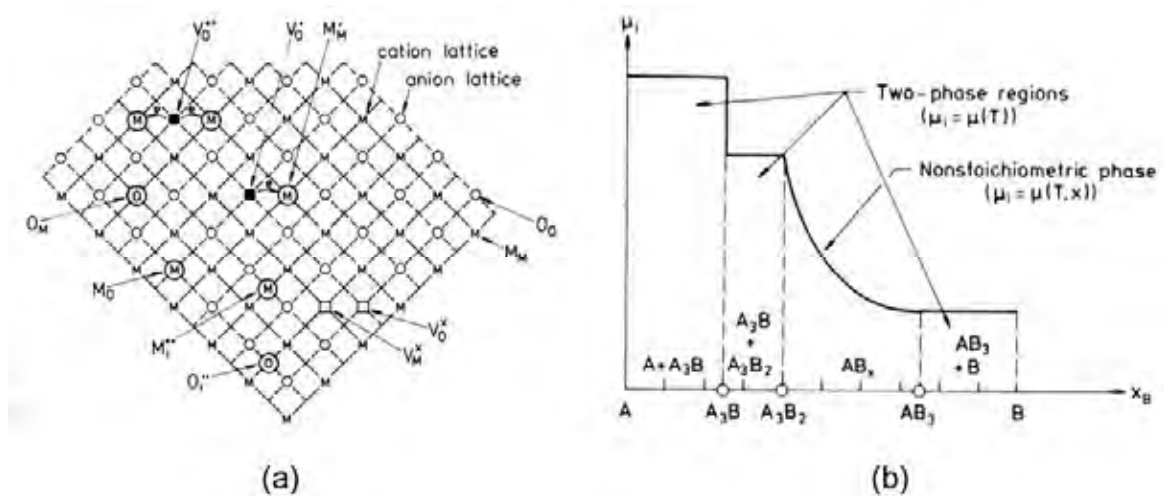


Figura 22: (a) Apresenta os defeitos de acordo com Kröger e Vink (1956) (b) Diagrama hipotético (μ , T, x) para um sistema de dois componentes a temperatura constante (SØRENSE, 1981).

Um importante fator termodinâmico a ser considerado nos estudos de óxidos não-estequiométricos é o potencial químico de oxigênio (μ_{O_2}), o qual é definido pela equação (3).

$$\mu_{O_2} = \mu_{O_2}^o + RT \ln P_{O_2} \quad (3)$$

Essa equação demonstra que o potencial químico de oxigênio é dependente da temperatura. Segundo SØRENSE (1981), um outro fator que também influencia na formação das fases não-estequiométricas é a composição – Figura 23b. Sendo assim, esses óxidos demonstram um comportamento bivalente [$\mu_i = \mu_i(T, x)$].

Fases não-estequiométricas são encontradas em muitos sistemas de óxidos a altas temperaturas, especialmente nos quais, os cátions podem existir em diversos estados (valências) de oxidação. A mais importante propriedade desses óxidos é a alta mobilidade e condutividade iônica de oxigênio (SØRENSE, 1981).

Uma outra forma de estudar a formação, ou ausência, desses compostos na superfície irradiada por laser pode ser compreendida utilizando o diagrama de fase binário do Ti–O, Figura 23 (MURRAY, 1994).

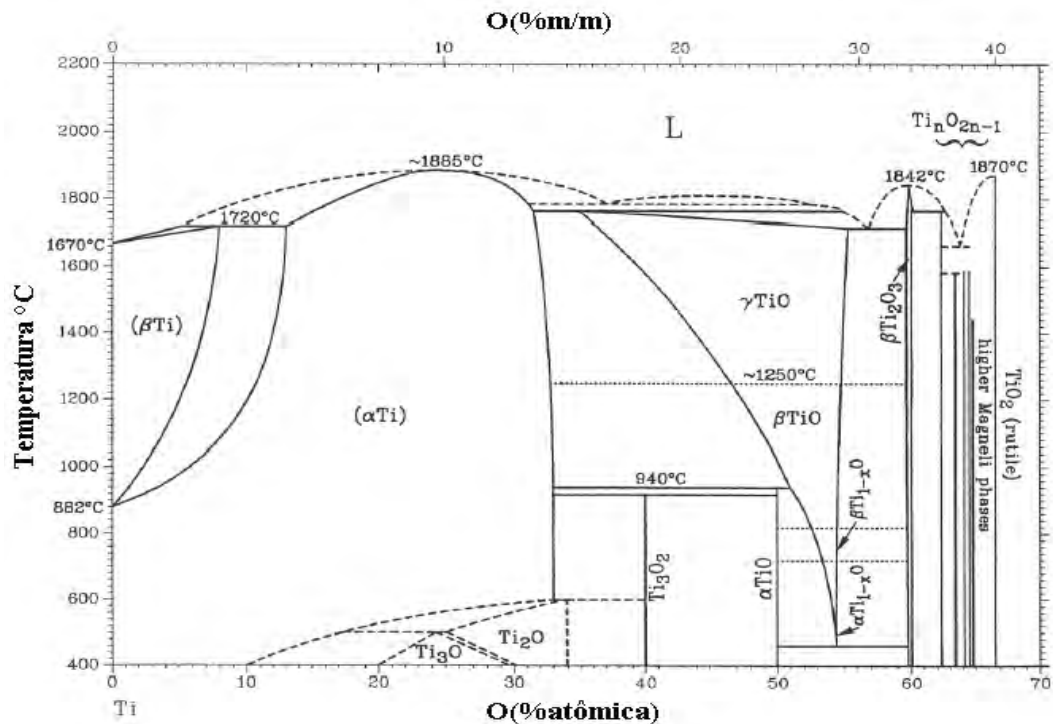


Figura 23: Diagrama de fase do titânio e oxigênio (MURRAY, 1994).

Conforme o diagrama de fase do Ti–O, o titânio metálico quando aquecido entre 400 °C e 600 °C, em ar e pressão atmosférica, transforma-se em compostos com estruturas pertencentes às fases TiO_{2-x} . Entre as quais, pode-se destacar as fases Ti_3O , Ti_6O , Ti_2O e Ti_3O_2 (~8 a ~18% m/m). Essas são os estados de menor oxidação do titânio.

Segundo o diagrama de fases de Ti – O, a fase β -Ti ocorre a altas temperaturas e baixa concentração de oxigênio. Assim, a presença da fase cúbica β -Ti na superfície obtida pode ser entendida em termos do baixo teor de oxigênio na zona central do feixe laser, devido à difusão das moléculas (GYÖRGY, 2004). Um outro fator que contribui para a formação da fase cúbica é a solidificação rápida da superfície. Sendo assim, a fase cúbica do Ti é estabilizada, contudo, esta fase encontra-se em menor presença. A formação da fase β -TiO pode estar relacionada a fase β -Ti.

Os picos característicos de TiO_2 (rutile e anatásio) não foram observados, indicando que uma fluência máxima de 280 J/cm^2 , não foi suficiente para formar a fase mais oxidada do titânio (TiO_2). Isto está de acordo com estudos similares, realizados por (PEREZ, 2002; LAVISSE, 2002; GYÖRGY, 2002) que obtiveram rutile e anatásio somente com fluência superior de 294 J/cm^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, Ti_nO_{2n-1} , que engloba, o intervalo de $n = 3-10$ (~36% m/m), e compreende uma grande variedade de espécies. As fases denominadas Magnélli com $n = 4-10$ (~37 a ~39% m/m) corresponde a uma série homóloga de óxidos, desde Ti_4O_7 até $Ti_{10}O_{19}$ (MURRAY, 1994).

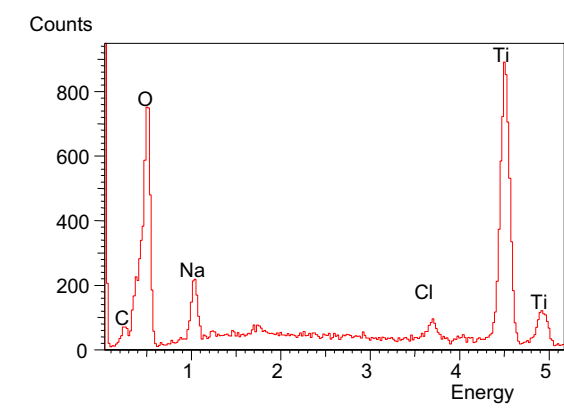
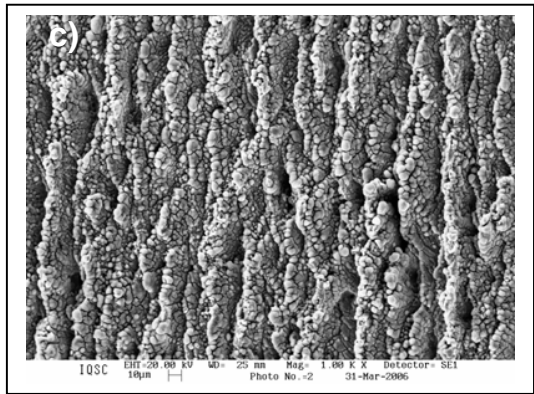
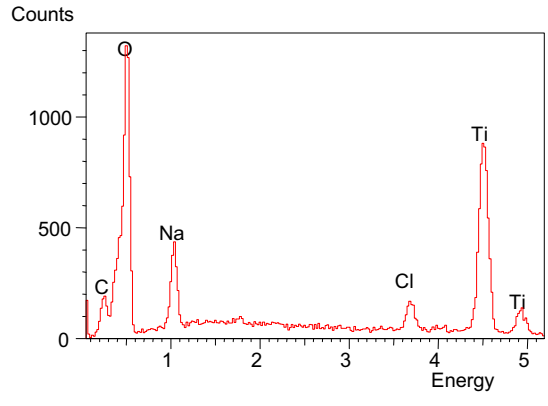
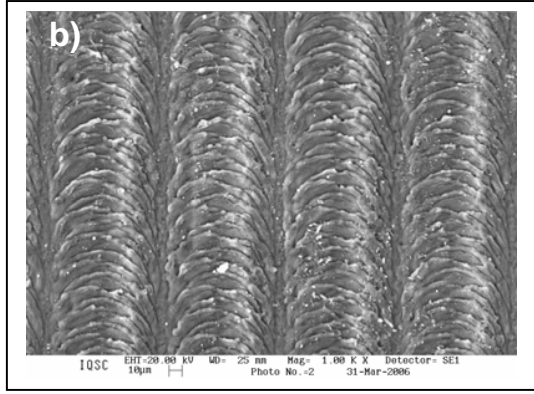
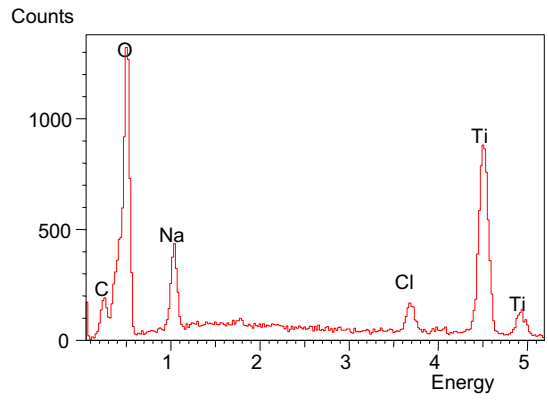
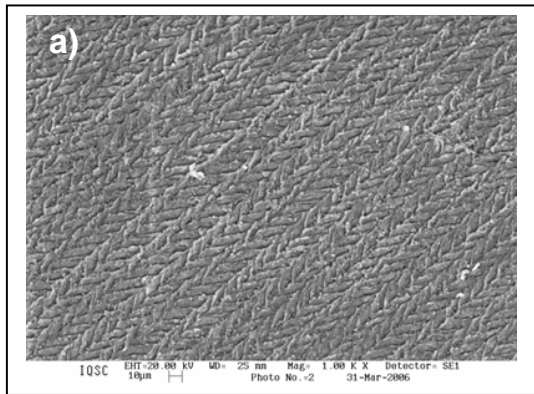
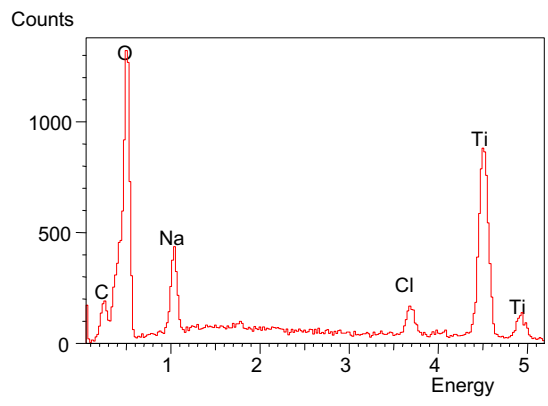
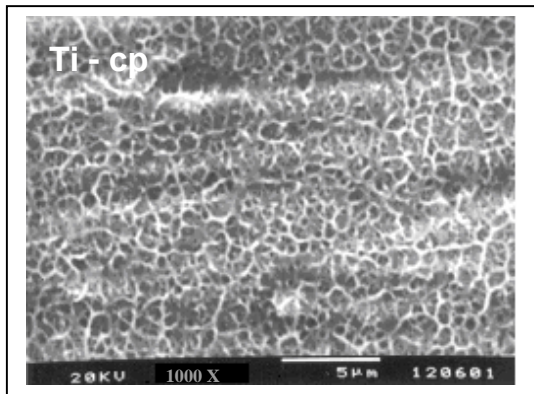
Sendo assim, a presença das fases sub-estequiométricas Ti_3O e Ti_6O pode ser explicada pela difusão do oxigênio nos interstícios da rede do Ti cp (GYÖRGY, 2004; LAVISSE, 2002).

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 23, com uma relação O/Ti no intervalo de 0-2.

5.2 – Superfícies Irradiadas e submetidas ao tratamento com NaOH

5.2.1 - Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV e Espectroscopia por dispersão de energia - EDS

As amostras após a irradiação por feixe de laser forma limpas (conforme descrito anteriormente em materiais e métodos) e posteriormente submetidas ao processo de ativação da superfície. A camada passiva de óxido de titânio que se forma espontaneamente reage com uma solução de NaOH formando 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°C por 3 horas. Tal procedimento é realizado com o objetivo de ativar o substrato, isso para tornar a superfície reativa para a deposição de materiais inorgânicos como a HA (ALENCAR, 2002). As amostras foram colocadas em uma solução de NaOH 5 Mol.L⁻¹ por um período de 24 horas. A Figura 24, apresentam as micrografias das amostras A, B, C e D após NaOH e seus respectivos EDS.



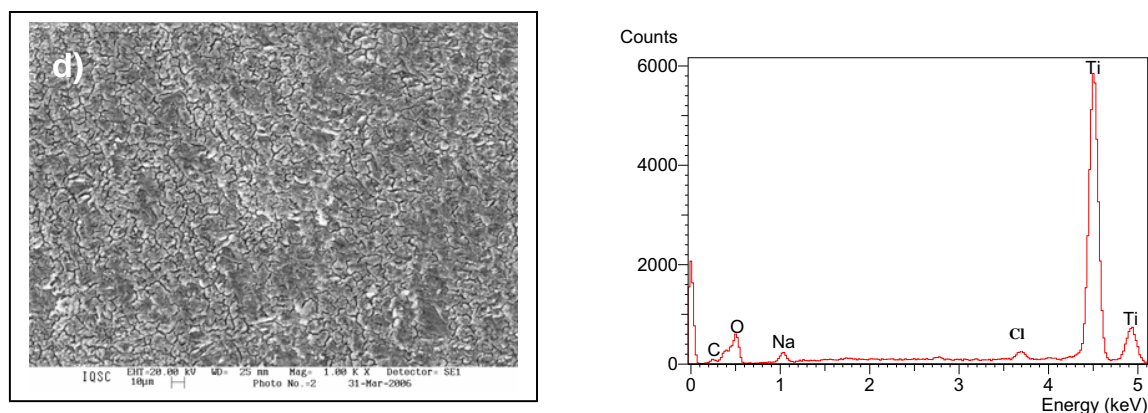


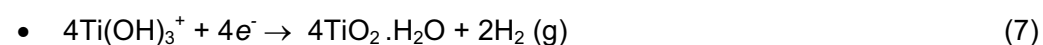
Figura 24: MEV-EDS das superfícies modificadas por laser e submetidas ao NaOH, Ti cp, a) Amostra A, b) Amostra B, c) Amostra C e d) Amostra D (1000 X).

Analisando-se a Figura 24, os EDS referentes às amostras estudadas, revelam os elementos sódio, oxigênio, cloro e titânio. O titânio é justificado por ser o substrato, o cloro é devido a uma possível contaminação do NaOH sólido que acabou sendo adsorvido na superfície da amostra. O fato de o EDS apresentar um pico intenso para o elemento oxigênio deve-se a superfície ter sofrido grande oxidação decorrente do processo laser e esse oxigênio terem sido adsorvidos no metal pelo processo de ablação.

5.2.2 - Difratometria de raio X - DRX

As Figuras 25, 26 e 27 apresentam os difratogramas referentes às amostras submetidas ao NaOH.

As reações químicas que acontecem no processo de formação da camada de hidrogel sobre a superfície do titânio durante o tratamento com NaOH, estão apresentadas a seguir.



Durante esse processo, os óxidos de titânio que se formam sobre a superfícies provenientes da ablação em atmosfera normal é dissolvido parcialmente para formar uma solução alcalina devido a reação de oxidação dos grupos hidroxila, reação 7. A hidratação do Ti metálico ocorre simultaneamente com o ataque químico, reações 5, 6 e 7. Um ataque adicional de uma hidroxila a um TiO_2 hidratado produzirá hidratos com cargas negativas sobre a superfície do substrato, reação 8 (KOKUBO, 1996).

Para a confirmação da formação da camada de titanato de sódio foi realizada análise por difração de raios X, onde a Figura 25 representa a superfície do Ti cp. sem irradiação. As Figuras 26 e 27 apresenta o difratograma referente ao Ti cp sem irradiação e com NaOH.

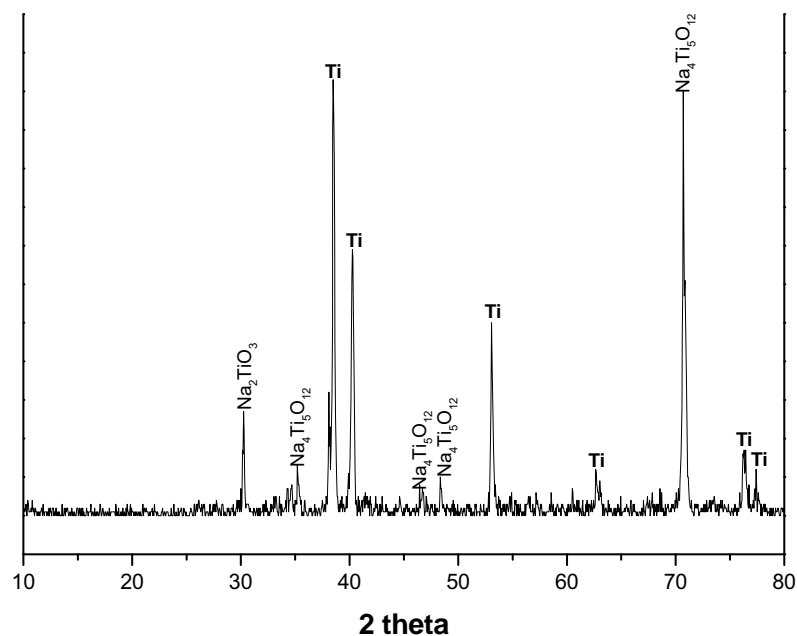


Figura 25: Difratogramas da superfície do Ti cp submetida ao tratamento com NaOH.

As Figuras 26 e 27, apresentam os difratogramas das amostras submetidas a irradiação a laser e a solução de NaOH.

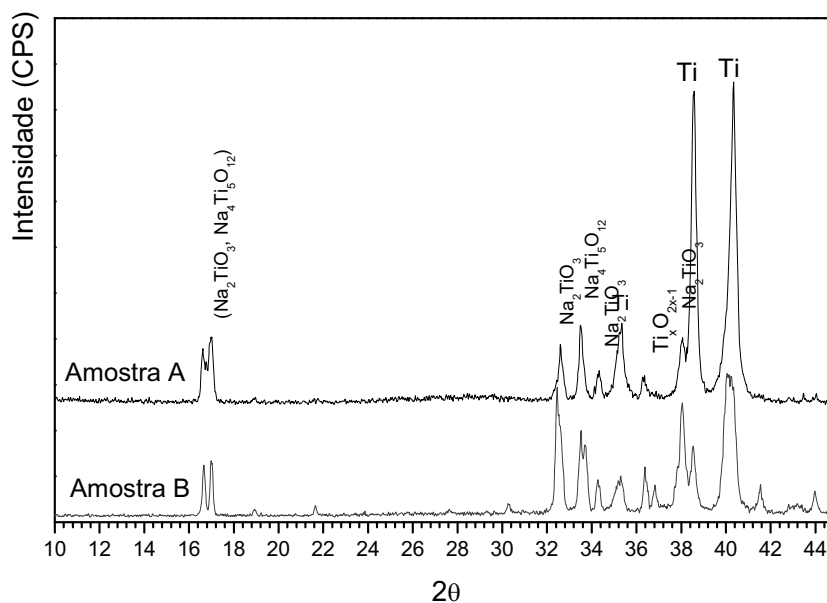


Figura 26: Difratoograma das amostras submetidas ao tratamento químico com $\text{NaOH } 5 \text{ mol.L}^{-1}$

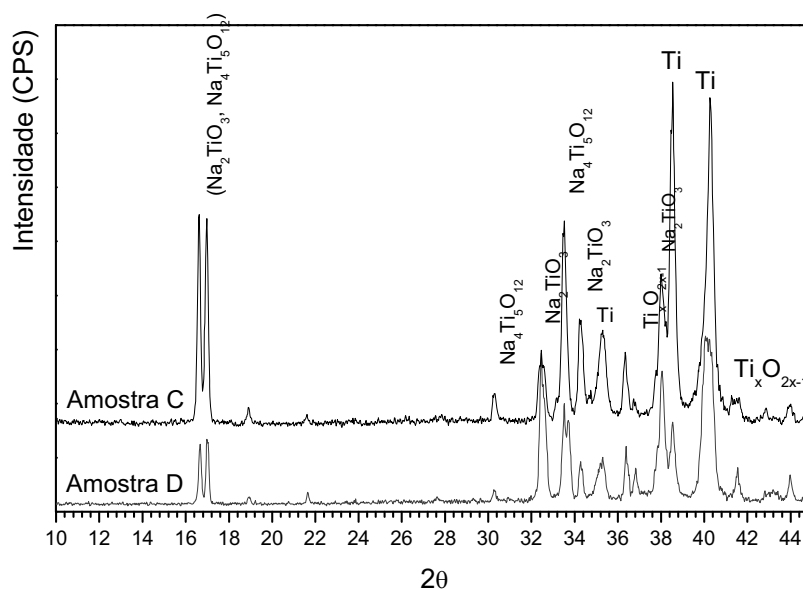


Figura 27: Difratoograma das amostras submetidas ao tratamento químico com $\text{NaOH } 5 \text{ mol.L}^{-1}$

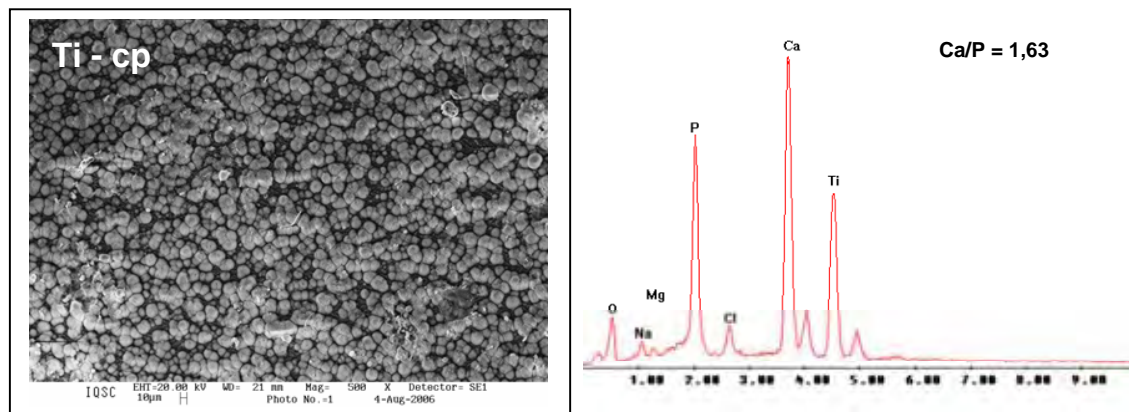
Observando-se o difratograma do Ti cp referente à Figura 25, em comparativo com as amostras irradiadas, Figuras 26 e 27, verifica-se que houve uma diminuição no número de picos de titanatos, isso se deve ao fato de ter ocorrido uma menor oxidação da superfície da amostra em questão e assim formando uma quantidade menor de titanato de sódio.

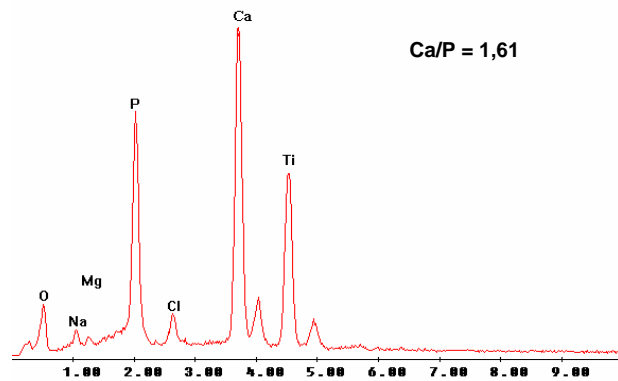
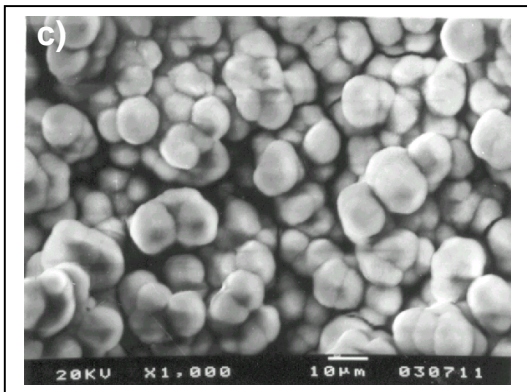
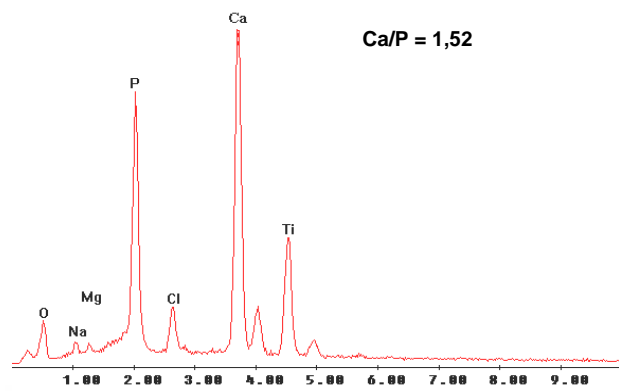
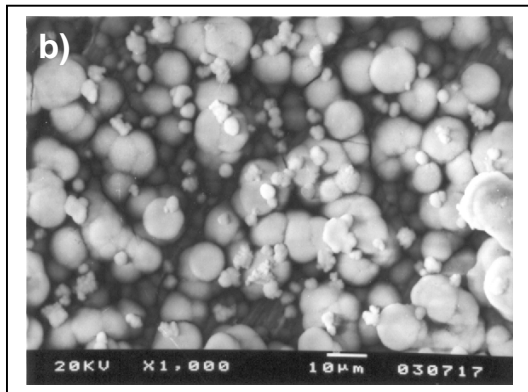
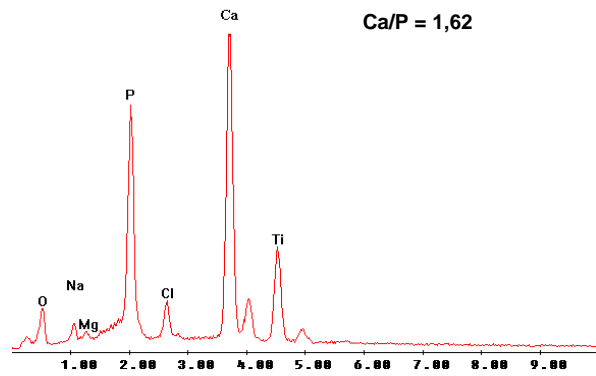
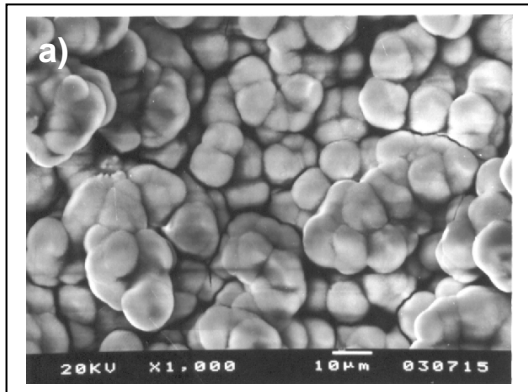
Todas as amostras analisadas apresentaram as mesmas fases, as fases identificadas foram $\text{Na}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (n.52-1814) e Na_2TiO_3 (n.37-0345), conforme as fichas padrões do JCPDS. Os picos identificados correspondentes às fases $\alpha\text{-Ti}$ (n.89-5009) e óxidos não-estequiométricos ($\text{Ti}_x\text{O}_{2x-1}$) provavelmente estando relacionadas com esses elementos no substrato. Analisando-se os difratogramas referentes às figuras 30 e 31, observa-se que as amostras que foram submetidas pela solução de NaOH, apresenta diversos picos como o de titanato de sódio para todas as amostras por volta de $2\theta = 17^\circ$, $2\theta = 30^\circ$ e $2\theta = 36^\circ$, além de óxidos não-estequiométricos. Encontrou-se também para ambas as amostras o $\text{Na}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, por volta de $2\theta = 34^\circ$, que também auxilia na ativação da superfície.

5.3 – Recobrimento de apatitas pelo método biomimético sem Tratamento Térmico

5.3.1 - Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV e Espectroscopia por dispersão de energia - EDS.

A Figura 28 apresenta as micrografias e os seus respectivos EDS referentes às amostras recobertas com apatitas pelo método biomimético e sem tratamento térmico.





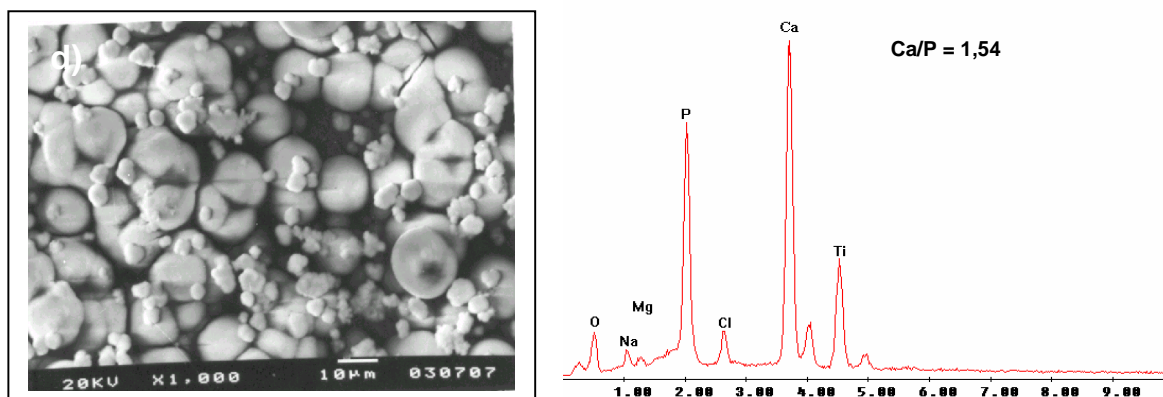


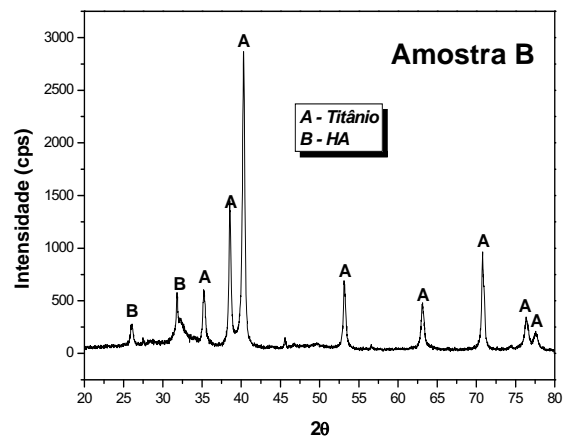
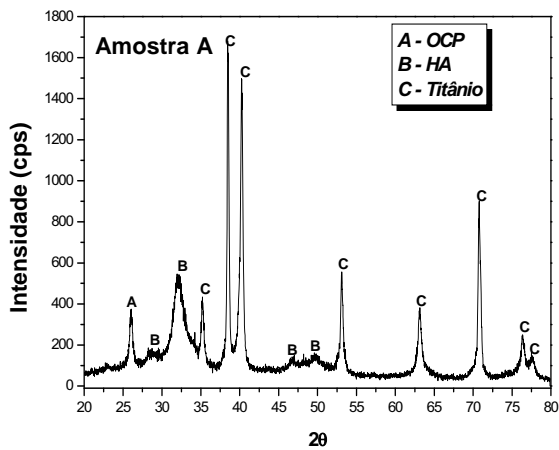
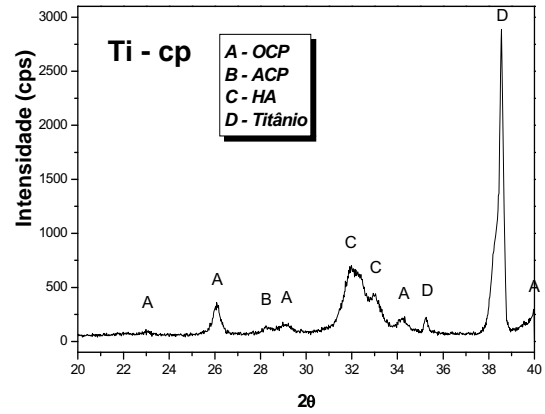
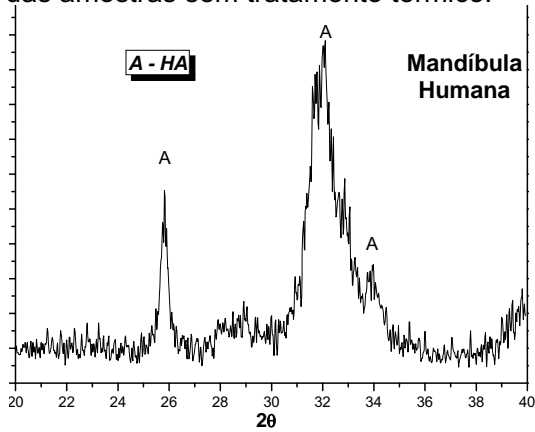
Figura 28: MEV-EDS das superfícies recobertas e sem tratamento térmico, Ti cp, a) Amostra A, b) Amostra B, c) Amostra C e d) Amostra D e seus respectivos EDS.

A Figura 28 ilustra as micrografias das amostras trabalhadas antes do procedimento térmico e seus respectivos EDS, observa-se pelas imagens que ocorreu um recobrimento bastante efetivo sobre a superfície modificada pela irradiação a laser, devido ao aparecimento de micropartículas de apatitas de diversos tamanhos. A microscopia dos recobrimentos de HA sobre as superfícies de Ti cp com e sem irradiação apresentaram uma morfologia densa e uniforme, composta por partículas esféricas entre 5-15 μm , e foram bastante semelhantes as encontradas na literatura (KOKUBO, 1996)(KIM, 1995).

Pelo EDS foi observado na superfície de todas as amostras a presença dos elementos cálcio, fósforo, magnésio, cloro e sódio todos por sua vez são justificados por estarem solubilizados na solução SBF. Observou-se também a relação Ca/P que é de 1,63 para a amostra de Ti c.p. sem irradiação, de 1,45 para a amostra A, 1,62 para a B, 1,61 para a amostra C e de 1,54 para a amostra D, assim nessa região a fase predominante para todas as amostras é β -TCP como confirmado pela tabela 3 (SUNNY, 1991). 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-} induz a redução do tamanho no cristal e aumenta a taxa de dissolução (LEGEROS, 2002).

5.3.2 - Difractometria de raio X - DRX

A Figura 29 apresenta os difratogramas após o processo biomimético sobre a superfície das amostras sem tratamento térmico.



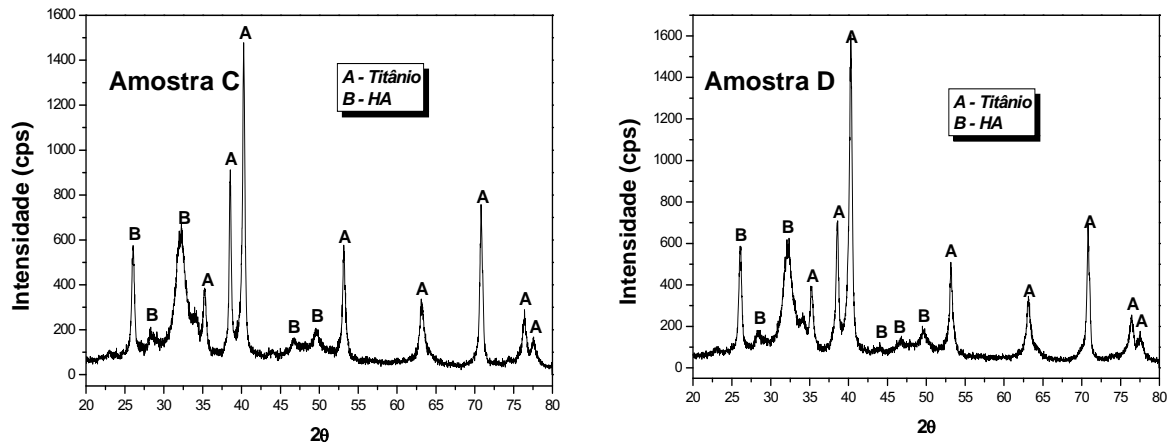
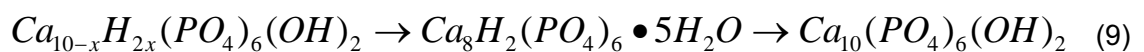


Figura 29: Difratogramas referentes ao recobrimento de apatitas pelo método biomimético sem tratamento térmico.

Analisando-se os difratogramas apresentados na Figura 29, observa-se que em todas as amostras analisadas constatou-se a presença de hidroxiapatita ou de suas fases precursoras como a OCP que é observado no difratograma da amostra A, além de todas as amostras se apresentarem de baixa cristalinidade muito parecido com o osso da mandíbula humana apresentado na Figura 29 segundo Kanazawa (KANAZAWA, 1989). Na amostra A, observou-se o aparecimento da fase OCP, esta por sua vez é uma das fases precursoras na transformação da HA, e segundo Kanazawa a fase OCP em meio biológico transforma-se automaticamente em HA com o decorrer da osseointegração e cicatrização (KANAZAWA, 1989). A equação (9) representa a conversão das fases de apatitas.



5.3.3 - Espectroscopia Vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier - FTIR

As Figuras 30 e 31 representam o espectro no infravermelho dos recobrimentos de apatita sobre as amostras trabalhadas sem tratamento térmico (SILVERSTEIN, 1994; BARRERE, 1999, STOCH, 2000; VERCIK, 2004).

Tabela 10: Frequências de absorção no infravermelho, características dos fosfatos de cálcio (SILVERSTEIN, 1994).

| Modos de vibração | Número de onda (cm ⁻¹) |
|--|------------------------------------|
| OH ⁻ (livre) | 3572, 630 |
| OH ⁻ (H ₂ O) | 3000-3700, 1600-1650 |
| PO ₄ ³⁻ | 474, 562, 580, 640 e 960-1200 |
| P-OH | 527, 870 e 910-1040 |
| CO ₃ ²⁻ (substituição do tipo A) | 880, 1450 e 1514 |
| CO ₃ ²⁻ (substituição do tipo B) | 870, 1412 e 1465 |
| CO ₂ | 2350 |

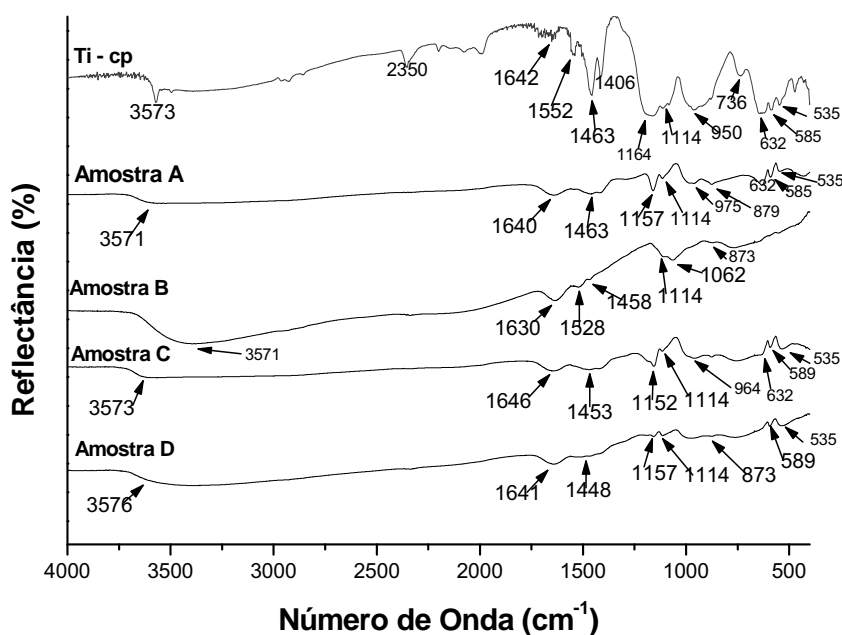


Figura 30: Comparativo entre os espectros no infravermelho por reflectância difusa.

Analisando-se os espectros no infravermelho para as amostras recobertas, observa-se que por volta de 3570 cm⁻¹ que é referente a um estiramento OH da hidroxiapatita é acompanhada de um alargamento isso devido à presença de água em sua estrutura bioativa, a única amostra em que não foi observado esse alargamento é a de titânio comercialmente puro devido a sua superfície usinada ter baixa irregularidade, isso acabou por dificultar a absorção de água pelo

recobrimento bioativo, observou-se também uma banda em 2350 cm^{-1} que é devido à ocorrência de CO_2 na câmara de medição onde se encontrava a amostra, a presença de CO_2 pode vir por influenciar na formação das fases de apatitas devido a possível quimissorção dessa substância na estrutura das apatitas e dando origem as apatitas-carbonatadas. A presença de água nas amostras é confirmada pela banda por volta de 1640 cm^{-1} como confirmado na Tabela 10.

Verificou-se que para os recobrimentos sem o tratamento térmico houve uma distorção nas bandas referentes às apatitas-carbonatadas devido à presença de água em sua estrutura, a ausência dessas apatitas é confirmada pelos difratogramas observados na Figura 30. A Figura 31 representa o espectro no infravermelho na região de 1650 a 400 cm^{-1} , para se ter uma melhor visualização das bandas referentes aos grupos P-OH e P-O-P.

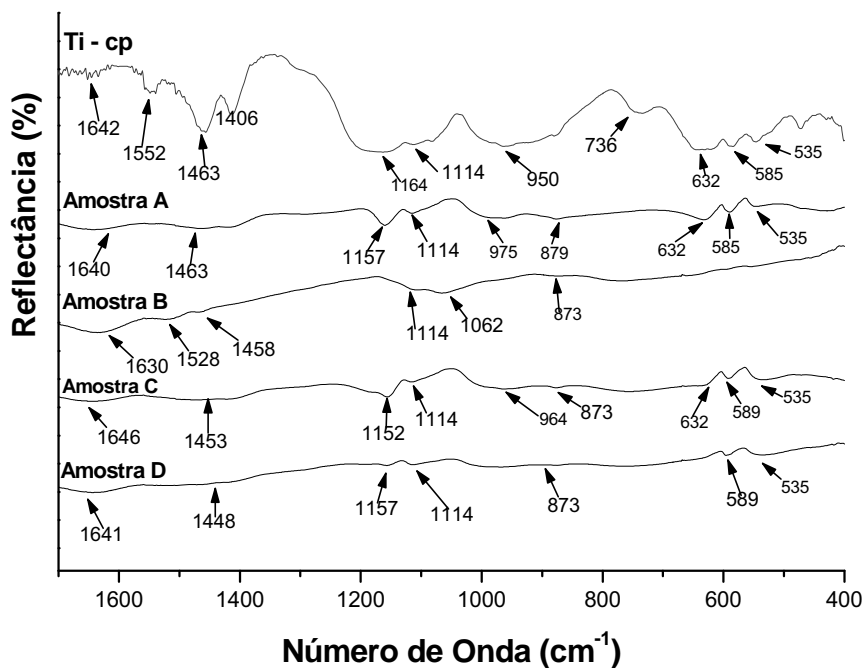


Figura 31: Comparativo entre os espectros no infravermelho ampliado.

As bandas encontradas na região entre 873 e 1061 cm^{-1} é atribuída ao estiramento P-OH enquanto as bandas entre 589 e 530 cm^{-1} são referentes às vibrações de deformação P-O-P do grupo PO_4^{3-} . Uma outra banda referente à hidroxiapatita é por volta de 630 cm^{-1} que representa o grupo OH mais desprotegido em termos estruturais (ELLIOT, 1994) como observado na Figura 32. A Figura 32 apresenta a estrutura molecular da Hidroxiapatita.

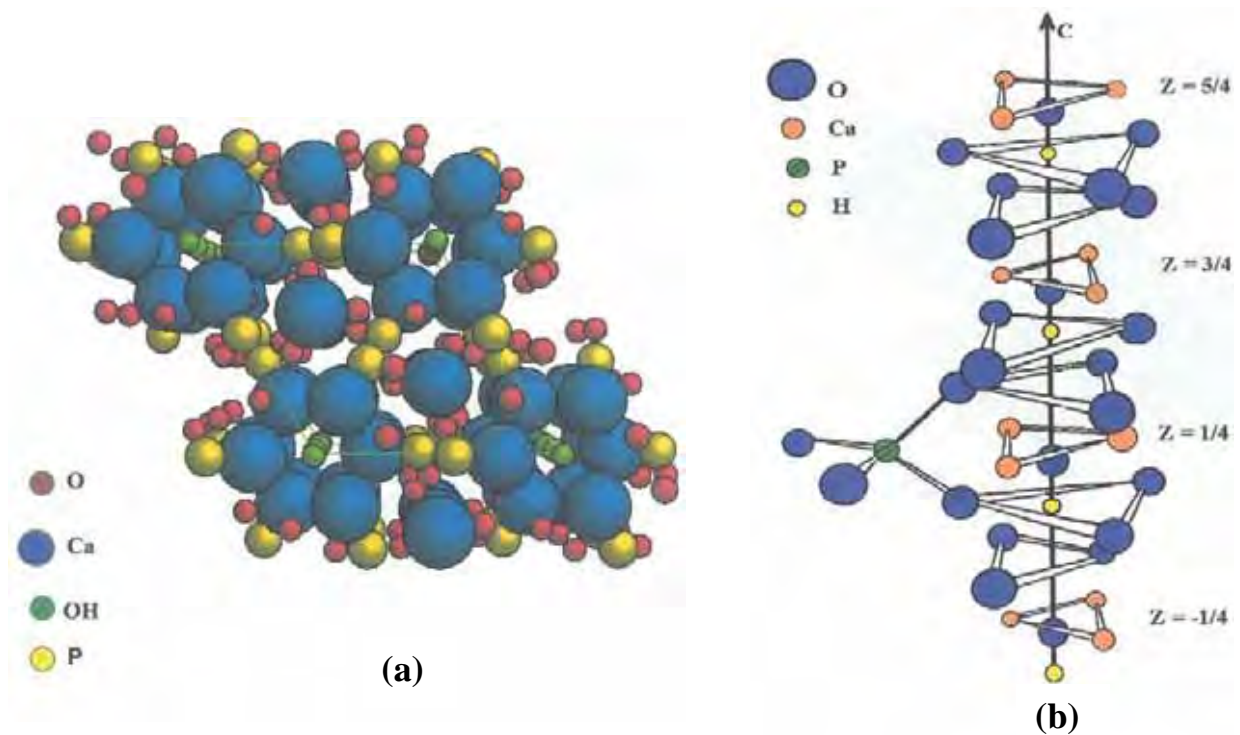
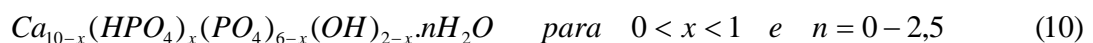
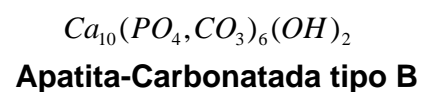
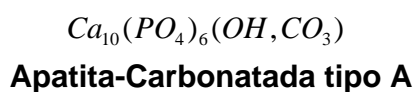


Figura 32: Estrutura molecular da Hidroxiapatita (a) no plano e (b) no espaço.

Analisando-se a Figura 31, observa-se a ausência da banda em 632 cm^{-1} que é referente do modo vibracional OH^- , indicativo da fase hidroxiapatita para as amostras B e D, entretanto, a análise por DRX não apresentou picos característicos, indicando possivelmente, segundo Kanazawa (1989), uma hidroxiapatita não-estequiométrica como observado pela equação (10).



Na análise de infravermelho das amostras, observou-se a aparição das bandas referentes às apatitas-carbonatadas tanto do tipo A (substituição dos íons OH por CO_3^-) quanto a do tipo B (substituição dos íons PO_4^{3-} por CO_3^-), isto é devido à quimissorção de CO_2 da atmosfera sobre o recobrimento obtido mesmo que essas contenham as bandas características da hidroxiapatita elas podem ter substituído em outra estrutura da HA, pois ao longo da amostra existem diversas fases e composições diferentes na mesma amostra da mesma cerâmica bioativa. A seguir estão representadas as estruturas das apatitas-carbonatadas tanto do tipo A quanto a do B.



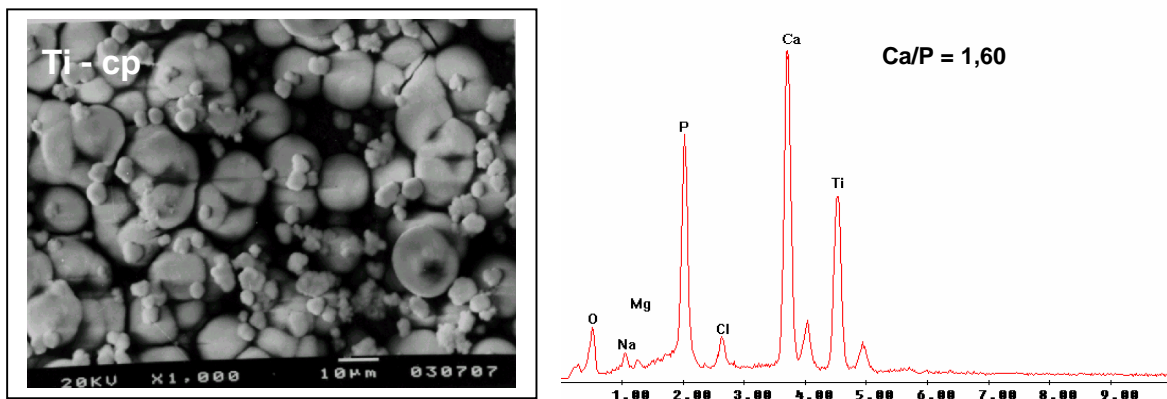
Na análise de difração de raios X, observou-se a ausência dos picos característicos de uma hidroxiapatita carbonatada, isto é devido à técnica de infravermelho ter uma alta sensibilidade e qualquer traço de CO₂ no momento da medição, acaba sendo incorporada na estrutura das apatitas.

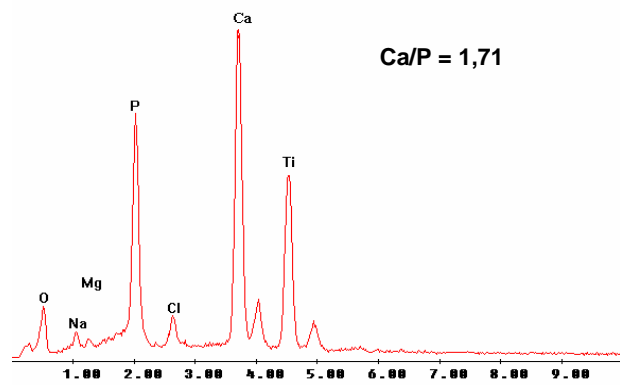
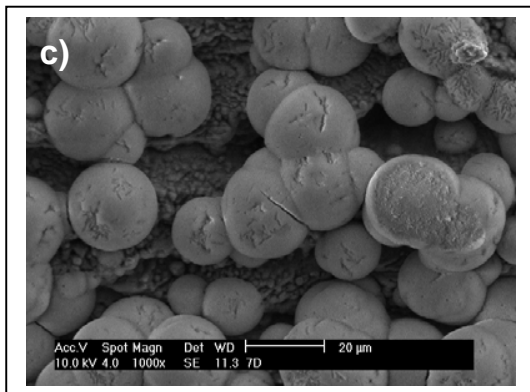
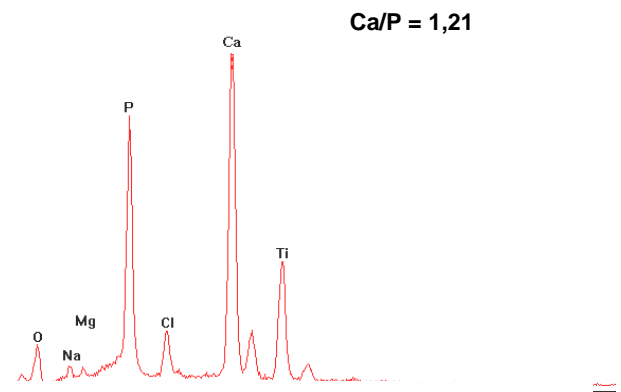
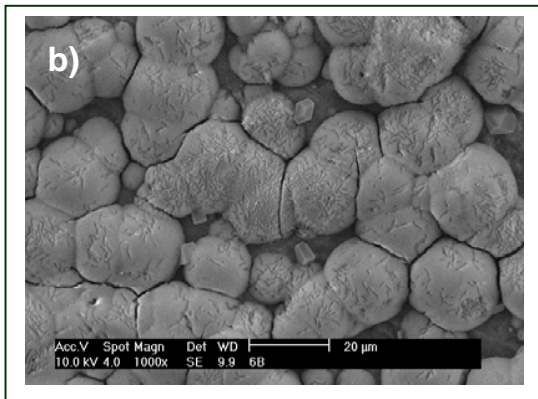
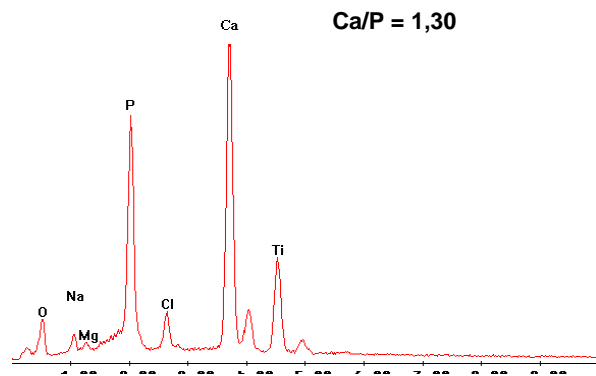
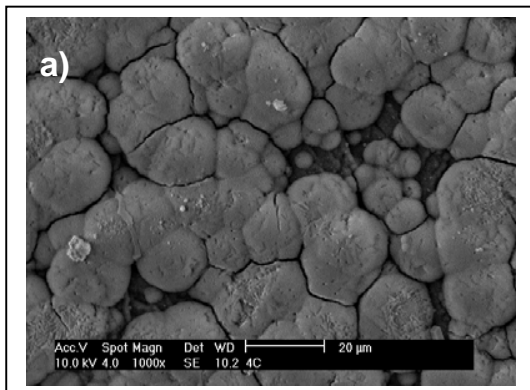
5.4 – Recobrimento de apatitas pelo método biomimético e submetidas ao Tratamento Térmico

5.4.1 - Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV e Espectroscopia por dispersão de energia - EDS

Com a descoberta das propriedades da HA, pesquisadores como ABE (1990) introduziram o método biomimético. O método denominado biomimético que é uma das técnicas mais promissoras para produção de biomateriais sob condições ambiente. Devido a essas condições é possível recobrir materiais de formas complexas, como materiais porosos, e também materiais sensíveis a temperaturas, como é o caso dos polímeros. Além disso, com esta técnica pode-se recobrir implantes com diferentes fases de fosfatos de cálcio, as quais possuem características benéficas para formação óssea (ABE, 1990) (BARRERE, 1999) (GROSS, 1997).

A Figura 33 ilustra recobrimento de apatitas sobre a superfície das amostras e seus respectivos EDS.





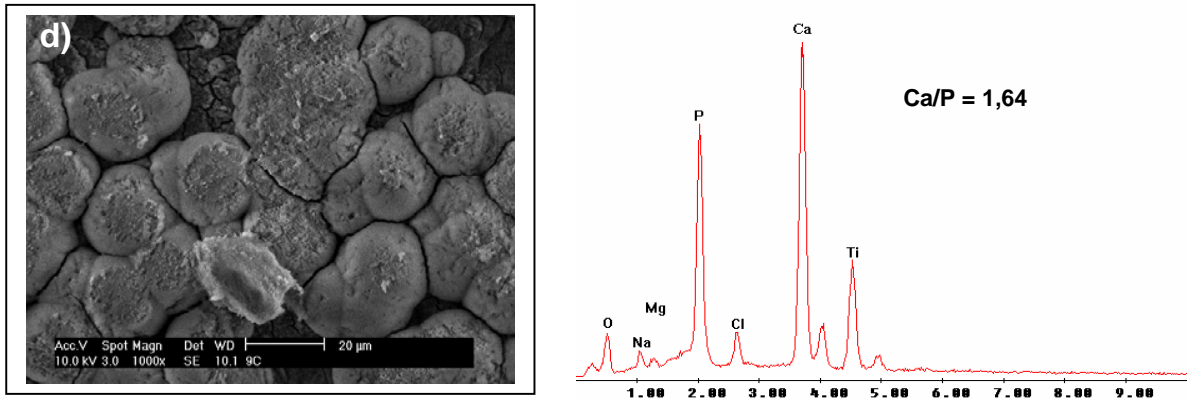
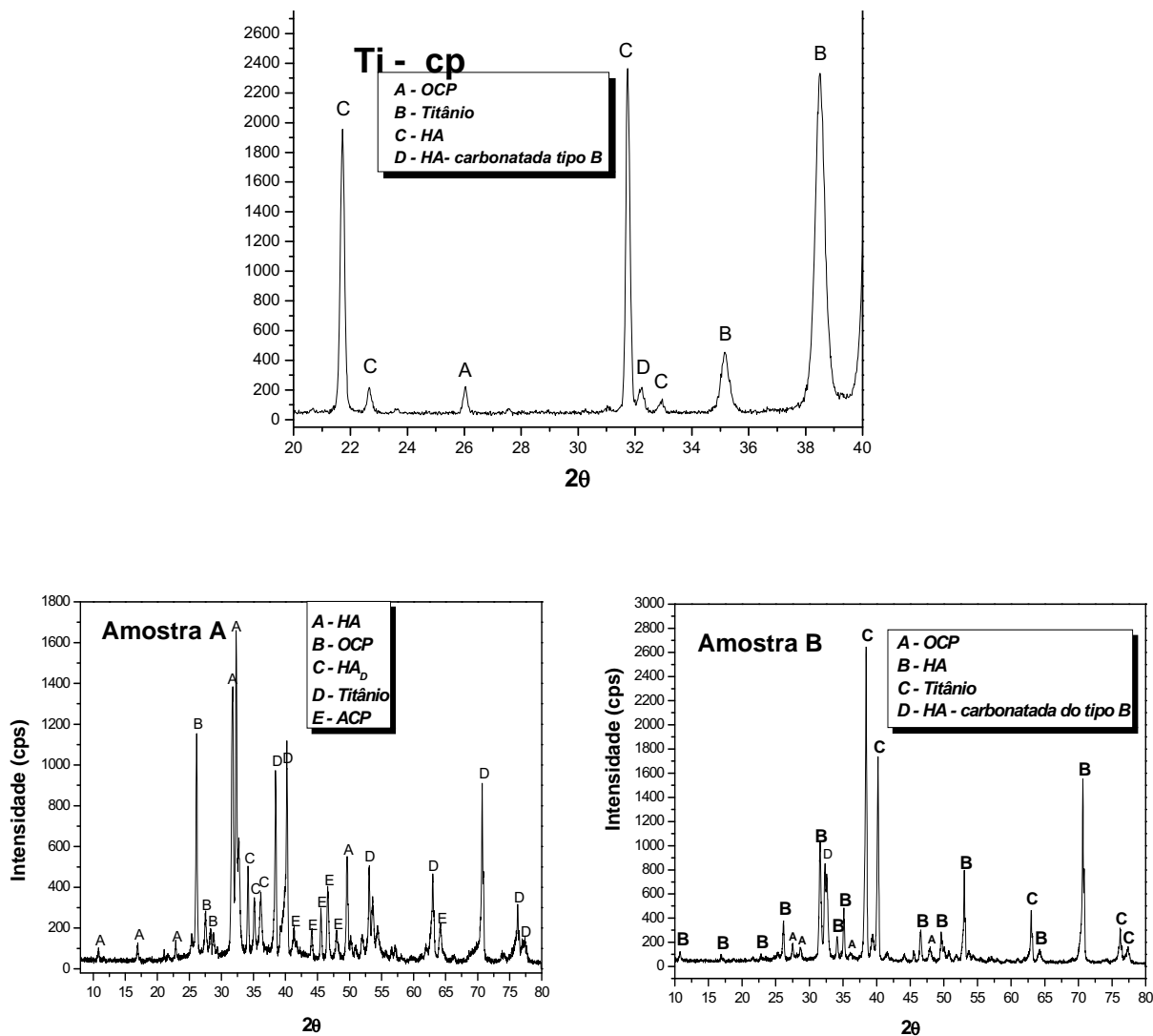


Figura 33: MEV-EDS das superfícies Ti cp, a) Amostra A, b) Amostra B, c) Amostra C e d) Amostra D (1000 X).

Observando-se a Figura 33, verifica-se que os recobrimentos com HA sobre as superfícies das amostras mostraram-se eficazes devido ao aparecimento de micropartículas esféricas, característica da fase HA. Pelo EDS, verifica-se no recobrimento a presença dos elementos de cálcio, fósforo, sódio e magnésio em todas as amostras submetidas ao método biomimético. O aparecimento de sódio e magnésio se deve à solução na qual foram submetidas conterem tais elementos. Observa-se também a relação Ca/P que é 1,60 para a amostra de titânio sem irradiação, de 1,30 para a amostra A, 1,21 para a B, 1,71 para a amostra C e de 1,64 para a amostra D, assim nessa região a fase predominante para a amostra A e B é a OCP e para as amostras de titânio sem irradiação, C e D a HA como constatado na Tabela 1 (SUNNY, 1991). Analisando-se as micrografias e os EDS para as superfícies com e sem tratamento térmico verificamos que houve uma modificação na relação Ca/P para todas as amostras, isto se deve a saída de água da estrutura das apatitas e o rearranjo sofrido por essas com o tratamento térmico (ELLIOT, 1994). Nas micrografias por sua vez observou-se uma união nas micropartículas esféricas para as amostras tratadas termicamente. O tratamento térmico proporcionou nas amostras um crescimento de partículas e uma redução em sua porosidade quando comparadas com as amostras que não foram submetidas ao tratamento térmico.

5.4.2 - Difractometria de raio X - DRX

A Figura 34 apresenta os difratogramas após o processo biomimético sobre a superfície das amostras e tratamento térmico a 600 °C.



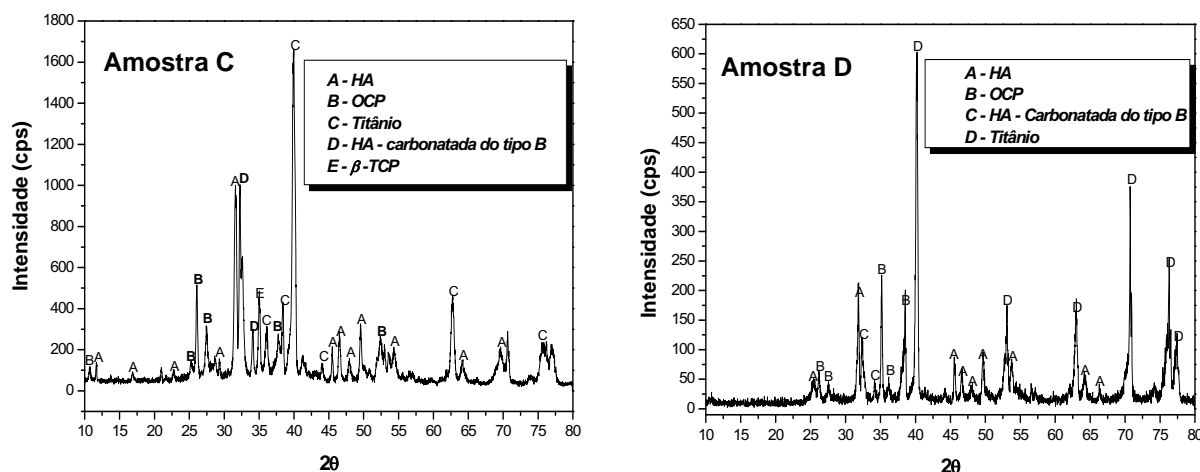


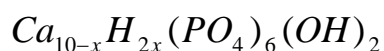
Figura 34: Difratogramas referentes ao recobrimento de apatitas pelo método biomimético e tratamento térmico.

A Figura 34 apresenta os difratogramas das amostras recobertas e submetidas ao tratamento térmico, analisando-se o recobrimento bioativo da amostra sem irradiação, observa-se o aparecimento das fases OCP, HA e HA-carbonatada do tipo B, esta por sua vez pode ser resultado da quimissorção de CO_2 atmosférico no recobrimento de hidroxiapatita que acabou por formar uma apatita carbonatada (HWANG, 1999; HWANG, 2000). A presença de CO_3^{2-} modifica a estequiometria da HA variando a razão molar Ca/P (LEGEROS, 2002).

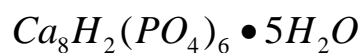
A Figura 34 apresenta o difratograma da amostra A, que por sua vez constata uma diversidade de fases de apatitas, verifica-se as fases ACP, OCP e HA_D que são fases precursoras a da hidroxiapatita (HA) também foi confirmada a presença da HA-carbonatada do tipo B, esta por sua vez corresponde a uma substituição dos íons PO_4^{3-} na fórmula molecular da hidroxiapatita que é $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$. (LEGEROS, 2002)

A amostra B revelou um número menor de fases quando comparada com a amostra A, mas apresentou fases em comum como a HA, OCP e a HA-carbonatada do tipo B.

As amostras C e D apresentaram as mesmas fases, e observou-se o surgimento da fase β – TCP que é a decomposição da HA-carbonatada, (KANAZAWA, 1989), quando comparada com as amostras A e B, dessa maneira pode-se afirmar que a fase β – TCP se formou nos recobrimentos em que se verifica a maior fluência de irradiação e conseqüentemente um maior número de óxidos. A seguir estão representadas as fórmulas estruturais.



ACP



OCP

Desta forma pode-se concluir que mesmo as amostras tendo em sua superfície os mesmos óxidos pode-se observar que ocorreu uma formação de fases diferente tanto de titanatos quanto de apatitas, isso se deve a diferença quantitativa das fases formadas ao longo da amostra durante o processo de irradiação como verificado na Tabela 9.

5.4.3 - Espectroscopia Vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier - FTIR

As Figuras 35 e 36 representam o espectro no infravermelho dos recobrimentos de apatita sobre as amostras trabalhadas sem tratamento térmico.

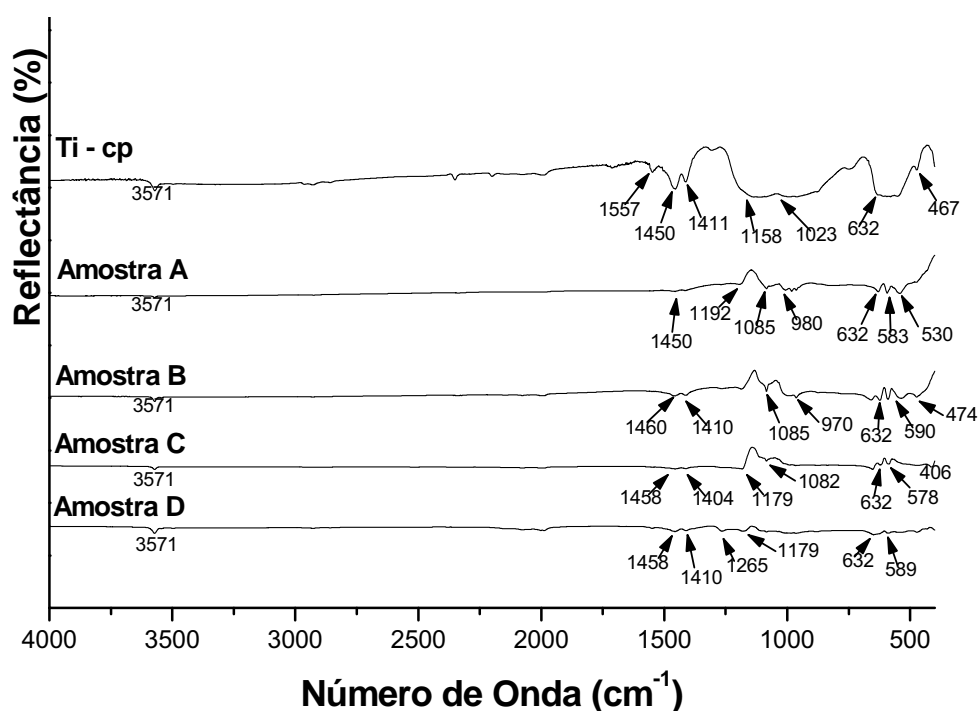


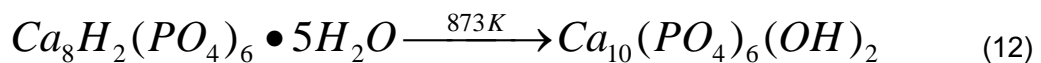
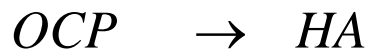
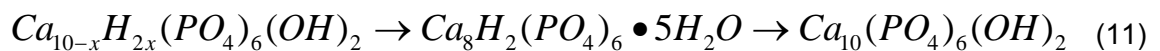
Figura 35: Comparativo entre os Espectros no infravermelho por reflectância difusa.

De acordo com Stoch.A. et. al., a hidroxiapatita com fórmula molecular $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ possui absorções de modo de vibrações para os grupos fosfato e hidroxilas. Em apatitas biológicas alguns íons PO_4^{3-} são substituídos por íons CO_3^{2-} e o infravermelho é muito sensível

a essas pequenas substituições, portanto, mesmo uma quantidade muito pequena de carbonato substituído pode ser detectada.

A Figura 35 apresenta os espectros de infravermelho para as amostras de titânio comercialmente puro, A, B, C e D, respectivamente, e observa-se que existe uma banda em aproximadamente 632 cm^{-1} e outra em banda em 3571 cm^{-1} referente ao modo vibracional de OH livre, podem estar relacionada com a presença da fase hidroxiapatita (HWANG, 1999; HWANG, 2000; STOCH, 2000; GAN, 2004).

Segundo Aoki, quando recobrimentos de apatitas são submetidas a uma rampa de aquecimento a uma taxa entre $3^{\circ}\text{-}5^{\circ}\text{C}/\text{minuto}$, acontecem processos como a desidratação lenta e efetiva e como consequência um arranjo molecular que proporciona uma mudança nas fases de apatitas, como representado pela reação 11, além de torná-las apatitas mais cristalinas como representado pela reação 12, que através do tratamento térmico acontece a transição de OCP para HA (AOKI, 1991).



A Figura 36 representa o espectro no infravermelho na região de 1450 a 400 cm^{-1} , para se ter uma melhor visualização das bandas referentes aos grupos P-OH e PO_4^{3-} .

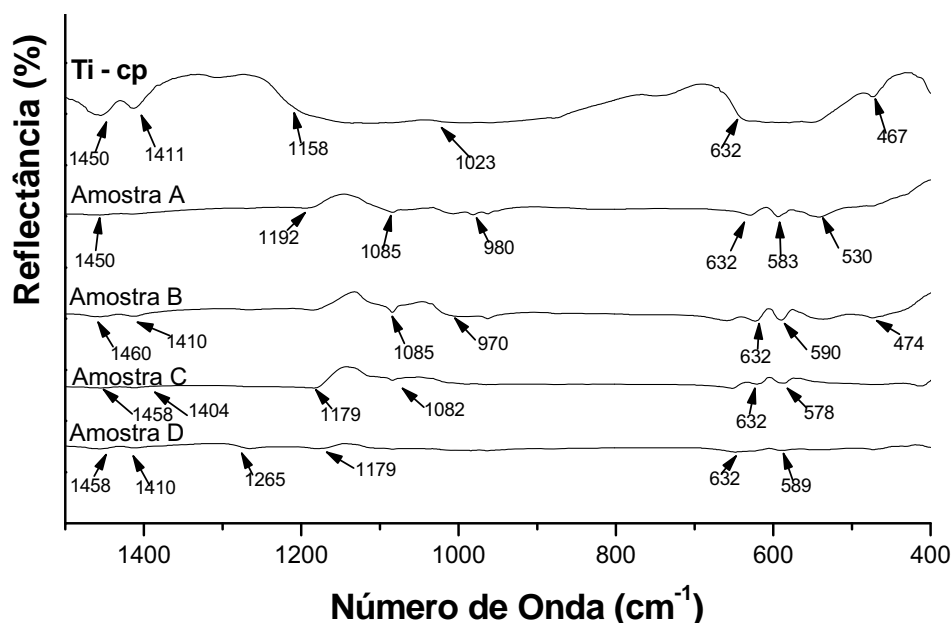


Figura 36: Comparativo entre os Espectros no infravermelho por reflectância difusa ampliado.

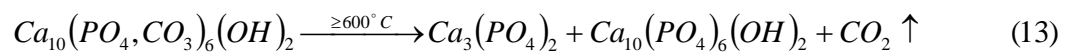
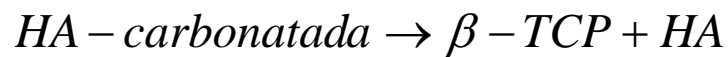
Analisando - se a Figura 36, verificamos que em todas existe o aparecimento de bandas por volta de 1460 e 1405 cm^{-1} essas por sua vez representam ligações de apatitas carbonatadas do tipo B, que foram confirmadas pela difratometria de raios X. Analisando-se os espectros no infravermelho das amostras com e sem tratamento térmico, observa-se que existe uma modificação na fase carbonatada dessas com o procedimento térmico, nas amostras sem tratamento térmico existia apenas apatita carbonatada do tipo A e após o procedimento térmico houve um rearranjo molecular que com a quimissorção de CO_2 atmosférico no pó da hidroxiapatita acabou por formar uma apatita carbonatada do tipo B 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).

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) (LEGEROS, 2002).

A Figura 36 (Ti – cp), referente à amostra sem irradiação apresenta bandas em 1158, 1023 e 467 cm^{-1} todas referentes às vibrações do grupo PO_4^{3-} . Verifica-se que para a amostra sem irradiação não foram constatados os estiramentos referentes ao grupo P-OH.

Analisando a Figura 36, verifica-se que todos os espectros apresentam bandas nas regiões 406-590 e 1265-1023 cm^{-1} referem-se ao modo vibracional PO_4^{3-} (LIU, 2002), indicando

à formação de sais inorgânicos, neste caso, como previsto pela análise DRX, a fase do β -TCP além da ACP e OCP para todas as amostras. Observando os estiramentos referentes à banda P-OH, verificamos a ocorrência desse apenas nas amostras A em 980 e 530 cm^{-1} e na B em 970 cm^{-1} , assim constata-se que após o procedimento térmico houve o aparecimento da fase β -TCP junto a HA, com a decomposição da HA carbonatada após o tratamento térmico, de acordo com a reação 13 (LEGEROS & LEGEROS, 1993).



6 - CONCLUSÃO

Com base nos resultados apresentados e pelas técnicas empregadas, constatou-se que em todas as amostras ocorreu a ablação por feixe de laser induzindo a formação de óxidos de titânio tais como: Ti_3O e Ti_6O em diferentes concentrações sobre as superfícies estudadas.

Tendo em vista os resultados apresentados pelas análises realizadas pelo refinamento de Rietveld, conclui-se que quanto maior a fluência fornecida sobre a superfície do material maior será a concentração de óxidos formados em toda a sua extensão. As amostras que tiveram uma maior densidade de energia inseridas em sua superfície apresentaram uma maior quantidade de óxidos sobre a mesma como a amostra C que apresenta uma fluência de $280 J/cm^2$.

Nas quatro condições paramétricas pré-estabelecidas do feixe houve a ocorrência de ablação, ou seja, fusão e solidificação rápidas, em atmosfera ambiente, levando a formação de óxidos estequiométricos e não-estequiométricos.

A irradiação por feixe de laser tem por característica ser um processo "limpo" e reproduzível, sendo livre de qualquer contaminação e adequado para a aplicação em modificações de superfície de biomateriais.

Essas superfícies modificadas por feixe de laser quando submetidas à solução de NaOH, reagem com os óxidos que por sua vez influenciam diretamente tanto na formação de titanatos quanto na de apatitas obtidas pelo método biomimético.

Assim por todos os resultados apresentados mostram que os óxidos existentes na superfície das amostras influenciam tanto na formação dos titanatos de sódio quanto na diversidade das fases de apatitas.

Nas amostras com recobrimento de apatitas não submetidas ao tratamento térmico, observou-se a ocorrência das fases ACP e OCP com baixa cristalinidade, essas são precursoras na formação da fase hidroxiapatita, essa por sua vez se apresentou muito semelhante ao osso humano sendo interessante do ponto de vista biológico.

O recobrimento das superfícies pelo método biomimético mostrou-se eficaz, pois o melhor recobrimento se deu para a amostra C, uma vez que nela encontrou-se um número maior de picos das fases OCP e ACP de apatitas que são precursoras da fase de interesse, além de uma baixa cristalinidade.

O perfil topográfico e as propriedades físico-químicas da superfície se mostraram adequadas para a recepção de recobrimentos bioativos, devido à formação da diversidade de óxidos e a criação de uma morfologia irregular; assim a físico-química desempenha um papel fundamental tanto nos recobrimentos cerâmicos sobre superfície irradiada por laser quanto para favorecer o fenômeno da osseointegração. Os recobrimentos obtidos simulam a

matriz bioativa semelhante ao tecido ósseo, possuindo características morfológicas totalmente significativas para a interação implante/osso.

Proposta de Trabalhos Futuros

- **IRRADIAÇÃO POR LASER:**
 - Aderência entre a superfície metálica e cerâmica;
 - Como a energia de superfície influencia essa interação;
 - Estudos dos óxidos formados sobre a superfície irradiada e suas concentrações (%).

- **PROCESSO BIOMIMÉTICO:**
 - Otimização de tempo de recobrimento;
 - Verificação da Influência da concentração da solução SBF no tempo de recobrimento;
 - Teste Mecânico.

REFERÊNCIAS

ABE, Y.; KOKUBO, T.; YAMAMURO, T. Apatite coatings on ceramics, metals and polymers utilising a biological process. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, v. 1, n. 4, p. 233-238, 1990.

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.

AOKI, H. **Science and medical applications of hydroxyapatite**. Tokyo: Takayama Press System Center, 1991. 230 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, 2003.

ASM INTERNATIONAL. **Metals handbook**. 9th ed. Metals Park, 1992. v. 8.

ATKINS, P. W. **Físico-química**. 6. ed. Rio de Janeiro: LTC, 1999. v. 2, 382 p.

BARRERE, F.; LAYROLLE, P.; VAN BLITTERSWIJK, C. A.; DE GROOT, K. Biomimetic calcium phosphate coatings on Ti-6Al-4V: a crystal growth study of octacalcium phosphate and inhibition by Mg^{2+} and HCO_3^- . **Bone**, v. 25, n. 2, p. 107S-111S, 1999.

BOSCHI, A. O. O que é necessário para que um material possa ser considerado um biomaterial? In: CONGRESSO ANUAL DA ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE METALURGIA, 50., 1995, São Pedro. **Anais...** São Paulo: ABM, 1996. v. 6, p. 43-53.

BRAGA, F. J. C. **Modificação de superfície empregando-se laser Nd:YAG**. 2007. 120 f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2007.

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

BROWNE, M.; GREGSON, P. J. Surface modification of titanium alloy implants. **Biomaterials**, v. 15, p. 894-898, 1994.

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

CAO, W.; HENCH, L. Bioactive materials. **Ceramics International**, v. 22, n. 6, p. 493-507, 1996.

CHENG, G. J.; PIRZADA, D.; CAI, M.; MOHANTY, P.; BANDYOPANDHYAY, A. Bioceramics coating of hydroxyapatite on titanium substrate with Nd-YAG laser. **Materials Science and Engineering C**, v. 25, p. 541-547, 2005.

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

CHO, S. A.; JUNG, S. K. A removal torque of the laser-treated titanium implants in rabbit tibia. **Biomaterials**, v. 24, n. 26, p. 4859-4863, 2003.

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, 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.

DE GROOT, K. Plasma sprayed coatings of hydroxyapatite. **Journal Biomedic Materials Research**, v. 21, p. 1375-1381, 1987.

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

DUCHEYNE, P. Titanium and calcium phosphate ceramic dental implants, surfaces coatings and interfaces. **Journal Oral Implantology**, v. 14, n. 3, p. 325-340, 1998.

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

FAEDA, R. S. **Avaliação de implantes de titânio com modificação da superfície por ablação a laser e recobrimento por hidroxiapatita biomimética: estudo biomecânico em tibia de coelhos**. 2006. 90 f. Dissertação (Mestrado em Periodontia) - Faculdade de Odontologia, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2006.

FENG, Q. L.; CUI, F. Z.; WANG, H.; KIM, T. N.; KIM, J. O. Influence of solution conditions on deposition of calcium phosphate on titanium by NaOH-treatment. **Journal of Crystal Growth**, v. 210, n. 4, p. 735-740, 2000.

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, 2001.

GAGGL, A.; SCHULTES, G.; MÜLLER, W. D.; KÄRCHER, H. Scanning electron microscopical analysis of laser-treated titanium implant surfaces: a comparative study. **Biomaterials**, v. 21, n. 10, p. 1067-1073, 2000.

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, 2004.

GARCÍA, J.; DE LA FUENTE, J.; DAMBORENEA, J. J. (Ti/Al)/(Ti,Al)N coatings produced by laser surface alloying. **Materials Letters**, v. 53, p. 44-51, 2002.

GIACOVAZZO, C. **Fundamentals of crystallography**. Oxford: Oxford University Press, 1994. 432 p.

GROSS, K. A.; BERNDT, C. C.; GOLDSCHLAG, D. D.; IACONO, V. In vitro changes of hydroxyapatite coatings. **International Journal of Oral & Maxillofacial Implants**, v. 12, n. 5, p. 589-597, 1997.

GYÖRGY, E.; MIHAILESCU, I. N.; SERRA, P.; PÉREZ DEL PINO, A.; MORENZA, J. L. Single pulse Nd:YAG laser irradiation of titanium: influence of laser intensity on surface morphology. **Surface & Coating Technology**, v. 154, p. 63, 2002.

GYÖRGY, E.; PÉREZ DEL PINO, A.; SERRA, P.; MORENZA, J. L. Chemical composition of dome-shaped structures grown on titanium by multi-pulse Nd:YAG laser irradiation. **Applied Surface Science**, v. 222, p. 415-422, 2004.

HALLGREN, C.; REIMERS, H.; CHAKAROV, D.; GOLD, J.; WENNERBERG, A. An in vivo study of bone response to implants topographically modified by laser micromachining. **Biomaterials**, v. 24, n. 5, p. 701-710, 2003.

HANAWA, T. Titanium and its oxide film a substrate for formation of apatite. In: DAVIES, J. E. **The bone-biomaterial interface**. Toronto: University of Toronto Press, 1991. cap. 2, p. 49-61.

HELMUS, M. N.; TWEDEN, E. **Encyclopedic handbook of biomaterial and bioengineering**. New York: Marcel Dekker, 1995. 550 p.

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

HENCH, L. L.; WILSON, J. **An introduction to bioceramics**. London: World Scientific, 1993. v. 1, 386 p.

HENCHT, J. The neodimium laser: a tutorial on the most widely used solidstate laser. **Laser and Applications**, v. 2, n.11, p. 57-62, 1983.

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, 1999.

HWANG, K.; SONG, J; KANG, B.; PARK, Y. Sol gel derived hydroxyapatite films on alumina substrates. **Surface & Coatings Technology**, v. 123, p. 252-255, 2000.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARD. **ISO 10993**: biological evaluation of medical devices. Disponível em: <<http://www.iso.org/iso/en/ISOOnline.frontpage>>. Acesso em: 18 maio 2004.

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

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.

KASEMO, B. Biocompatibility of titanium implants: surface science aspects. **Journal of Prosthetic Dentistry**, v. 49, p. 832-837, 1983.

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, 2000.

KAWAHARA, A.; YAMAKAWA, J.; YAMADA, T.; KOBASHI, D. Synthetic magnesium sodium hydrogen monophosphate: $MgNa_3H(PO_4)_2$. **Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications**, v. 51, p. 22210-2222, 1995.

KELLER, U.; HIBST, R.; GEURTSSEN, W.; SCHILKE, R.; HEIDEMANN, D.; KLAIBER, B.; RAAB, W. H. Erbium:YAG laser application in caries therapy. Evaluation of patient perception and acceptance. **Journal of Dentistry**, v. 26, p. 649-656, 1998.

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

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, 1997.

KIM, H. M.; MIYAJI, F.; KOKUBO, T.; OHTSUKI, C.; NAKAMURA, T. Bioactivity of Na₂O-CaO-SiO₂ glasses. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 78, n. 9, p. 2405-2411, 1995.

KLEIN, C. P. A. T.; PATKA, P.; VAN DER LUBBE, H. B. M.; WOLKE, J. G. C.; DE GROOT, K. Plasma-spray coatings of tetracalcium phosphate on titanium alloy: an interface study. **Journal of Biomedical Materials Research**, v. 25, n. 1, p. 53, 1991.

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

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, 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).

LANDI, E.; TAMPIERI, A.; CELOTTI, G.; LANGENATI, R.; SANDRI, M.; SPRIO, S. Nucleation of biomimetic apatite in synthetic body fluids: dense and porous scaffold development. **Biomaterials**, v. 26, p. 2835-2845, 2005.

LASERVALL NORTH AMERICA. **Manual geral**: violin. Pawtucket, 2003. v. 1-3.

LAVISSE, L.; GREVEY, D.; LANGLADE, C.; VANNES, B. The early stage of the laser-induced oxidation of titanium substrates. **Applied Surface Science**, v. 186, p. 150-155, 2002.

LAYROLLE, P.; BLITTERSWIJK, V.; CLEMENS A.; DE GROOT, K. Biomimetic hydroxyapatite coating on Ti6Al4V induced by pre-calcification. **Bioceramics**: Proceedings of the International Symposium on Ceramics in Medicine, v. 11, p. 465-468, 1998.

- LEE, J. D. **Química inorgânica**. 4. ed. São Paulo: Edgard Blucher, 1996. 452 p.
- LEGEROS, J. P. Dense hydroxyapatite. In: HENCH, L. L.; WILSON, J. (Ed.). **An introduction to bioceramics**. Singapore: World Scientific, 1993. p. 139-180.
- LEGEROS, R. Z. Properties of osteoconductive biomaterials: calcium phosphates. **Clinical Orthopaedics and Related Research**, v. 395, p. 81-98, 2002.
- LIU, D. M.; YANG, Q.; TROCZYNSKI, T. Sol-gel hydroxyapatite coatings on stainless steel substrates. **Biomaterials**, v. 23, n. 3, p. 691-698, 2002.
- LOFFER, F. Methods to investigate mechanical properties of coatings. **Thin Solid Films**, v. 339, n. 1/2, p. 181-186, 1999.
- LONG, M.; RACK, H. J. Review. Titanium alloys in total joint replacement – a materials science perspective. **Biomaterials**, v. 19, n. 18, p. 1621-1639, 1998.
- MAIMAN, T. H. Stimulated optical radiation in ruby masers. **Nature**, v.187, p. 493-494, 1960.
- 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, 2002.
- 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, 2003
- MIYAJI, F.; KIM, H. M.; HANDA, S.; KOKUBO, T.; NAKAMURA, T. Bonelike apatite on polymers: novel nucleation process using sodium silicate solution. **Biomaterials**, v. 20, n. 10, p. 913-919, 1999.
- 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 spectra of inorganic and coordination compounds**. New York: John Wiley, 1970. 338 p.
- NÁNAI, L.; VAJTAI, R.; GEORGE, T. F. Laser-induced oxidation of metals: state of the art. **Thin Solid Films**, v. 298, p. 160-164, 1997.

ORÉFICE, R. L.; PEREIRA, M. M.; MANSUR, H. S. **Biomateriais: fundamentos e aplicações**. Rio de Janeiro: Cultura Médica, 2006. 538 p.

PAL, M.; NARAZAKI, A.; SASAKI, T.; KOSHIAZAKI, N. Parameter effect on the crystallization of Nd:yttrium aluminum garnet laser-ablated TiO₂ thin film. **Journal of Materials Research**, v. 16, p. 3158-3161, 2001.

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

PASCHALIS, E. P.; ZHAO, Q.; TUCKER, B. E.; MUKHOPADHAYAY, S.; BEARCROFT, J. A.; BEALS, N. B.; SPECTOR, M.; NANCOLLAS, G. H. Degradation potential of plasma-sprayed hydroxyapatite-coated titanium implants. **Journal of Biomedical Materials Research**, v. 29, p. 1499-1505, 1995.

PECHEVA, E. V.; LILIANA, D.; PRAMATAROVA, M. F. M.; PHAN, M. T.; ALEXEY V. K. Kinetics of hydroxyapatite deposition on solid substrates modified by sequential implantation of Ca and P ions. **Applied Surface Science**, v. 235, p. 176-181, 2004.

PÉREZ DEL PINO, A.; SERRA, P.; MORENZA, J. L. Oxidation of titanium through Nd:YAG laser irradiation. **Applied Surface Science**, v. 197/198, p. 887-890, 2002.

PHAM, M. T.; MAITZ, M. F.; MATZ, W.; REUTHER, H.; RICHTER, H.; STEINER, G. Promoted hydroxyapatite nucleation on titanium ion-implanted with sodium. **Thin Solid Films**, v. 379, n. 1-2, p. 50-56, 2000.

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, 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.

RIETVELD, H. M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. **Journal of Applied Crystallography**, v. 2, p. 65-71, 1969.

RIGO, E. C. S.; OLIVEIRA, L. C.; SANTOS, L. A.; CARRODÉGUAS, R. G.; BOSCHI A. O. Biomimetic method for obtaining of hydroxyapatite. **Advanced Powder Technology Materials Science Forum**, n. 299, p. 99-103, 1999.

SCHNEIDER, D.; SCHWARZ, T. A photoacoustic method for characterizing thin films. **Surface & Coatings Technology**, v. 91, n. 1/2, p. 136-146, 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, 1996.

SCHOEDER, A.; SUTTER, F.; KREKELER, G. **Implantologia dental**. São Paulo: Médica Panamericana, 1997. cap. 1, p. 4.

SELEMAT, M. S.; BAKER, T. N.; WATSON, L. M. Study of the surface layer formed by the laser processing of Ti-6Al-4V alloy in a dilute nitrogen environment. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 113, p. 509-515, 2001.

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

SILFVAST, W. T. **Laser fundamentals**. Cambridge: Cambridge University Press, 1996. 449 p.

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, 1998.

SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRIL, T. C. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 5. ed. Rio de Janeiro: Guanabara, 1994. 460 p.

SITTING, C. Surface characterization. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**. v. 10, n. 1, p. 35-46, 1999.

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

SOVAK G.; WEISS, A.; GOTMAN, I. Osseointegration of Ti6Al4V alloy implants coated with titanium nitride by a new method. **Journal of Bone and Joint Surgery**, v. 82B, p. 290-296, 2000.

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

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, 2000.

SUNNY, M. C.; SHARMA, C. P. Plasma surface modification of biomaterials. **Journal of biomaterial Applications**, v. 6, n. 89-93, 1991.

SYARIF, D. G.; MIYASHITA, A.; YAMAKI, T.; SUMITA T.; CHOI, T.; ITOH, H. Preparation of anatase and rutile thin films by controlling oxygen partial pressure **Applied Surface Science**, v. 193, p. 287-292, 2002.

THOMAS, K. A.; JAY, 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, p.1395-1400, 1987.

TORENSMA, R.; TER BRUGGE, P. J.; JANSEN, J. A.; FIGDOR, C. G. Ceramic hydroxyapatite coating on titanium implants drives selective bone marrow stromal cell adhesion. **Clinical Oral Implants Research**, v. 14, n. 5, p. 569-577, 2003.

TRTICA, M.; GAKOVIC, B.; BATANI, D.; DESAI, T.; PANJAN, P.; RADAK, B. Surface modifications of a titanium implant by a picosecond Nd:YAG laser operating at 1064 and 532 nm. **Applied Surface Science**, v. 253, n. 24, p. 9315-9318, 2006.

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, 1998.

UEHARA, T.; TAKAOKA, K.; ITO, K. Histological evidence of osseointegration in human retrieved fractured hydroxyapatite-coated screw-type implants: a case report. **Clinical Oral Implants Research**, v. 15, n. 5, p. 540-545, 2004.

VAJTAI, R.; BELEZNAI, C.; NÁNAI, L.; GINGL, Z.; GEORGE, T. F. Nonlinear aspects of laser-driven oxidation of metals. **Applied Surface Science**, v. 106, p. 247-257, 1996.

VALLET-REGI, M. Introduction to the world of biomaterials. **Anales de Quimica International Edition**, v. 93, p. S16-S14, 1997.

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.

VERCIK, L. C. O. **Estudo do recobrimento de hidroxapatita sobre superfície de Ti cp e liga Ti-6Al-4V, sem e com deposição de TiO₂ por plasma-spray**. 2004. 127 f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2004.

WEN, H. B.; DE WIJN, J. R.; CUI, F. Z.; DE GROOT, K. Preparation of calcium phosphate coatings on titanium implant materials by simple chemistry. **Journal of Biomedical Materials Research**, v. 41, p. 227-236, 1998.

WENNEBERG, A. Design and surface characteristics of 13 commercially available oral implant systems. **Internacional Journal Oral Maxillofacial Implants**, v. 8, n. 6, 1375-1381, 1993.

WETTER, N. U.; DE ROSSI, W. **ICS Lectures: on industrial applications of laser**. Viena: UNIDO, 2000. v. 1, 60 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.

WILLIAMS, D. F. **Concise encyclopedia of medical and dental materials**. Oxford: Pergamon Press, 1991.

WILLMANN, G. Coating of implants with hydroxyapatite for use as material connections between bone and metal. **Advanced Engineering Materials**, v. 1, p. 95-105, 1999.

WORTHINGTON, P.; LANG, B. R.; LAVELLE, W. E. **Osseointegration in dentistry: an introduction**. Illinois: Quintessence, 1994. cap. 2, 4.

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, 2001.