DEPOSIÇÃO POR ELETROFORESE DE HIDROXIAPATITA SOBRE CHAPAS DE TITÂNIO COM DIFERENTES ACABAMENTOS SUPERFICIAIS

Lídia Ágata de Sena

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DA COORDENAÇÃO DOS PROGRAMAS DE PÓS-GRADUAÇÃO DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS.

Aprovada por:

_____

Profa. Dra. Glória de Almeida Soares, D.Sc.

_____

Dr. Alexandre Malta Rossi, D.Sc.

_____

Prof. Dr. Ericksson Rocha e Almendra , D.Sc.

_____

Profa. Dra. Mônica Calixto de Andrade, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL
FEVEREIRO DE 2001

SENA, LIDIA ÁGATA DE

Deposição por Eletroforese e Hidroxiapatita Sobre Chapas de Titânio com Diferentes Acabamentos Superficiais [Rio de Janeiro] 2001

IX,76p, 29,7cm (COPPE/UFRJ, M.Sc., Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2001)

Tese – Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE

1. Recobrimento
2. Titânio
3. Hidroxiapatita

I. COPPE/UFRJ II. Título (série)

Resumo da Tese apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.).

DEPOSIÇÃO POR ELETROFORESE DE HIDROXIAPATITA SOBRE CHAPAS DE TITÂNIO COM DIFERENTES ACABAMENTOS SUPERFICIAIS

Lídia Ágata de Sena

Fevereiro/2001

Orientadores: Glória de Almeida Soares
Alexandre Malta Rossi

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Recobrimentos de hidroxiapatita em substratos de titânio foram produzidos através da técnica de eletroforese. Estudou-se a dependência da adesão em relação a diferentes condições superficiais do titânio comercialmente puro: lixado, tratado com NaOH (com e sem tratamento térmico posterior), tratamento com H_3PO_4 e jateado com Al_2O_3, após ataque com HF. Avaliou-se a influência de parâmetros do processo de recobrimento e da composição e textura da hidroxiapatita nas características morfológicas do recobrimento. As superfícies estudadas foram caracterizadas em microscopia eletrônica de varredura (MEV), difração de raios-X (DR-X), infravermelho com estágio de refletância difusa (IV-RD), e a adesão foi avaliada pelo teste da fita.

Superfícies jateadas com Al_2O_3 e tratadas com H_3PO_4 revelaram-se as mais indicadas para a preparação de recobrimentos finos, homogêneos e aderentes. No primeiro caso, modificações na textura superficial do substrato propiciariam um importante aumento na adesão. No segundo, ligações químicas entre a hidroxiapatita e o substrato poderiam atuar como elemento relevante para a adesão. As análises efetuadas sugerem que o primeiro tratamento estimula a adesão mecânica enquanto o segundo a adesão química. A sinterização dos recobrimentos promoveu um aumento na adesão, não sendo verificado decomposição quando se utilizou hidroxiapatitas estequiométrica e deficiente em cálcio. A decantação da suspensão mostrou-se um parâmetro importante para obtenção de recobrimentos finos e uniformes.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.).

HYDROXYAPATITE DEPOSITION BY ELECTROPHORESIS ON TITANIUM SHEETS WITH DIFFERENT SURFACE FINISHING

Lídia Ágata de Sena

February/2001

Advisors: Glória de Almeida Soares
Alexandre Malta Rossi

Department: Metallurgical and Materials Engineering

Coatings of hydroxyapatite in titanium substrate had been produced through the electrophoresis process. The dependence of the adhesion in relation to the different superficial conditions of commercially pure titanium: sandpapered, treated with NaOH (with and without posterior heat treatment), handling with H_3PO_4 and blasted with Al_2O_3, after attack with HF was studied. The influence of parameters of the coating process, the composition and texture of the hydroxyapatite on the morphologic coating features were evaluated. The surfaces studied were characterized by scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), infrared spectroscopy using the diffuse reflectance mode (DR-IR) and the adhesion was evaluated by tape test.

Surfaces blasted with Al_2O_3 beads and treated with H_3PO_4 had shown to be the most indicated for the preparation of fine, homogeneous and adherent coatings. In the first case, modifications in the superficial texture of the substrate would provide an important increase in the adhesion. In the second case, chemical connections between the hydroxyapatite and the substrate could act as relevant element for the adhesion. The carried out analyses suggest that the first treatment stimulates the mechanical adhesion while the second stimulates the chemical adhesion. The sintering of the coatings promoted an increase in the adhesion, not being verified decomposition when stoichiometric and Ca-deficient hydroxyapatites were used. The decantation of the suspension was shown an important parameter for the attainment of fine and uniform coatings.

ÍNDICE

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO 1

CAPÍTULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 3

2.1 - MATERIAIS 3

2.1.1 - TITÂNIO 3

2.1.2 – HIDROXIAPATITA E OUTROS FOSFATOS 5

A – PREPARAÇÃO DA HIDROXIAPATITA 7

B – ESTABILIDADE QUÍMICA 8

2.2 – PRODUÇÃO DE RECOBRIMENTOS COM FOSFATOS DE CÁLCIO 9

2.2.1 – ASPERSÃO TÉRMICA 9

2.2.2 – TÉCNICAS ALTERNATIVAS 11

A - ELETROCRISTALIZAÇÃO 11

B – PROCESSO BIOMIMÉTICO 12

C – DEPOSIÇÃO SOL-GEL 13

D – PROCESSOS A VÁCUO 13

E – DEPOSIÇÃO POR ELETROFORESE 14

2.3 – FUNDAMENTOS TEÓRICOS DA ELETROFORESE 17

2.3.1 – DUPLA CAMADA ELÉTRICA 17

2.3.2 – POTENCIAL ZETA 20

2.4 – TRATAMENTOS DE SUPERFÍCIE 22

2.4.1 – PROCESSOS FÍSICOS 22

2.4.2 – PROCESSOS QUÍMICOS 23

A – TRATAMENTO ALCALINO 24

B – TRATAMENTO ÁCIDO 26

2.5 – CARACTERIZAÇÃO METALÚRGICA E QUÍMICA DAS SUPERFÍCIES 27

2.5.1 – MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) E ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA (EDS) 27

2.5.2 – DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DR-X) 28

2.5.3 – ESPECTROMETRIA DE INFRAVERMELHO COM ESTÁGIO DE REFLETÂNCIA DIFUSA (IV-RD) 29

2.5.4 – TESTES DE ADESÃO 29
CAPÍTULO 3 - MATERIAIS E MÉTODOS 31
3.1 – PRIMEIRA ETAPA 31
3.1.1 – PREPARAÇÃO DAS SUPERFÍCIES DO SUBSTRATO 32
3.1.2 – PREPARAÇÃO DA HIDROXIAPATITA 34
3.1.3 – RECOBRIMENTO POR ELETROFORESE 35
3.2 – SEGUNDA ETAPA 37
3.2.1 – SELEÇÃO DAS HIDROXIAPATITAS 37
3.2.2 – INFLUÊNCIA DO TEMPO DE DECANTAÇÃO 37
3.2.3 – RECOBRIMENTO DE HIDROXIAPATITAS ESTEQUIOMÉTRICA E DEFICIENTE 38
CAPÍTULO 4 - RESULTADOS 39
4.1 – PRIMEIRA ETAPA 39
4.1.1 – ANÁLISE DO SUBSTRATO 39
4.1.2 – CARACTERÍSTICA DA HIDROXIAPATITA 42
4.1.3 – SUBSTRATOS RECOBERTOS 42
4.2 – SEGUNDA ETAPA 48
4.2.1 – CARACTERIZAÇÃO DA HIDROXIAPATITA 48
4.2.2 – INFLUÊNCIA DO TEMPO DE DECANTAÇÃO 51
4.2.3 – RECOBRIMENTOS OBTIDOS SOBRE O SUBSTRATO JATEADO 52
CAPÍTULO 5 - DISCUSSÃO 59
CAPÍTULO 6 - CONCLUSÕES 68
CAPÍTULO 7 - REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA 70

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO

Diversas áreas das ciências aplicadas e da engenharia utilizam os recobrimentos para atingir determinadas propriedades tais como resistência à abrasão, resistência à corrosão, etc. Os recobrimentos biocerâmicos têm sido empregados principalmente em aplicações médicas e odontológicas para criar uma camada bioativa na superfície de implantes metálicos. Esses recobrimentos, como os demais, devem ser homogêneos e aderentes ao substrato, sendo que a adesão entre a cerâmica e o metal pode ser decorrente de ancoramento mecânico e/ou reações químicas.

Entre as técnicas de recobrimento que usam a hidroxiapatita (HA) depositada sobre metais, a Aspersão Térmica a Plasma ("Plasma Spraying") é a mais empregada industrialmente por apresentar elevada adesão. Apesar disto, os recobrimentos produzidos por essa técnica possuem desvantagens associadas à baixa homogeneidade da camada de hidroxiapatita depositada e formação de fosfatos mais solúveis devido às altas temperaturas envolvidas no processo. A longo prazo, estes problemas podem, muitas vezes, comprometer o desempenho do material implantado.

Recentemente, têm sido desenvolvidos processos de recobrimentos alternativos que visam superar uma ou mais desvantagens apresentadas pela técnica de Aspersão Térmica a Plasma. Dentre estes processos estão: a Eletrocristalização, Sol-Gel, Bombardeamento de Feixe Iônico, Biomimético e a Eletroforese, além de outros de interesse prático mais restrito.

A deposição de fosfatos cerâmicos pela técnica de eletroforese foi investigada e desenvolvida por pesquisadores tais como DUCHEYNE *et al*. (1986), que em seus primeiros estudos produziu recobrimentos de hidroxiapatitas com estequiometrias diferentes sobre placas de titânio. ZHITOMIRSKY & GAL-OR (1997) foram os primeiros a verificar que as condições experimentais de preparação do pó de HA, o campo elétrico usado na sua deposição e agitação têm influência significativa na estabilidade da suspensão e na morfologia do depósito. RIBEIRO (1998) e MORAES (1999) procuraram otimizar as condições de deposição da HA, sendo que os recobrimentos considerados ótimos foram obtidos sob voltagem de 25 V e tempo de 55 e 35 segundos para o substrato de titânio e de nióbio, respectivamente.

Verificou-se nesses estudos que a sinterização do material depositado produz um aumento da adesão do recobrimento ao substrato, uma vez que a interação entre ambos é em grande parte mecânica. Umas das possíveis conseqüências negativas da sinterização é a decomposição da hidroxiapatita em altas temperaturas, principalmente quando o material utilizado é não-estequiométrico. Uma solução apontada por WEI *et al*. (1999) é o desenvolvimento do duplo recobrimento.

Neste trabalho, objetivando-se obter recobrimentos homogêneos e aderentes de hidroxiapatita sobre o titânio por deposição por eletroforese foram avaliados: a importância da composição e/ou topografia da superfície do titânio; a influência do tempo de decantação nas características morfológicas do recobrimento e o uso de hidroxiapatitas com diferentes composição e morfologias.

Recobrimentos finos, homogêneos e com maior aderência que em trabalhos de outros autores, foram obtidos empregando-se voltagem de 24 V e tempo de deposição de 2 minutos sobre chapas de titânio previamente tratadas com solução 8% de H_3PO_4 ou jateadas com partículas de Al_2O_3 de granulometria média de 65 μm, seguido de ataque com HF. A decantação da suspensão mostrou-se de suma importância para eliminação de partículas grosseiras que tornam o recobrimento não homogêneo e menos aderente. Os recobrimentos obtidos com hidroxiapatitas estequiométrica (Ca/P = 1.66) e deficiente em cálcio (Ca/P = 1.49) apresentaram comportamento semelhante quando sinterizados a 800^oC por 2 horas, não sofrendo decomposição da camada recoberta.

CAPÍTULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. MATERIAIS

2.1.1. TITÂNIO

O titânio, elemento químico de número atômico 22, massa atômica 47.90 e símbolo Ti, foi descoberto em 1791 pelo químico inglês William Gregor, mas recebeu seu nome (do grego *Titã*, família de gigantes) pelo químico alemão Martin Heinrich Klaproth. É o nono na ordem de abundância na crosta terrestre. Sendo um metal de transição (grupo 4B), o titânio possui alto módulo de elasticidade, baixa densidade e alto ponto de fusão (HAMPEL, 1961).

O titânio comercialmente puro (99.9%) possui limite de resistência à tração igual a 235 MPa e limite de escoamento de 140 MPa. Esses valores são fortemente afetados pela quantidade de impurezas (METALS HANDBOOK, 1987).

Pode ser encontrado em duas formas alotrópicas: estrutura hexagonal compacta estável em temperaturas abaixo de 882^{o}C, sendo conhecida como titânio-α, e cúbica de corpo centrado estável acima desta temperatura, conhecida como titânio-β. A cinética da transformação de fase β para α durante o resfriamento não influencia as propriedades do titânio e de suas ligas, ocorrendo apenas mudança na estrutura cristalina (BROOKS, 1984). Esta temperatura de transformação pode ser alterada pela adição de elementos de liga tais como: Al, Sn, Ga, C, O, N (elevando essa temperatura) e V, Mo, Ta, Nb, Fe, Ni, Cu (provocando a diminuição dessa temperatura) (SILVA, 1999).

O titânio metálico é bastante reativo e tem alta afinidade pelo oxigênio. A natureza, composição e espessura da camada de óxido formada pela oxidação do metal dependem das condições ambientais (ELLINGSEN, 1998). Em ambiente aquoso, o óxido principal presente é TiO_2 podendo também existir uma mistura de óxidos contendo TiO_2, Ti_2O_3 e TiO (SITTIG *et al*., 1999a). Este óxido apresenta três formas cristalográficas: o rutilo, o anatásio e a broquita, podendo também se apresentar amorfo (SILVA, 1999). Em baixas temperaturas as estruturas freqüentemente presentes são: o

anatásio, que apresenta baixa cristalinidade, ou uma mistura de anatásio e rutilo. Em temperaturas elevadas a estrutura com elevada cristalinidade encontrada é o rutilo, devido ao processo de oxidação.

A estabilidade química e biológica outorgada ao titânio é atribuída à camada de TiO_2, com 4-6 nm de espessura, que se forma espontaneamente em sua superfície quando em contato com o oxigênio ou umidade (PIVETEAU *et al*., 1999; SITTIG *et al*., 1999a; SITTIG *et al*., 1999b). Segundo SITTIG *et al*. (1999a), a espessura do filme de óxido natural pode variar conforme pré-tratamentos mecânicos e/ou químicos realizados na superfície do titânio. Esta camada de óxido na superfície do titânio aumenta a resistência à corrosão, mantendo as propriedades mecânicas e diminuindo a dissolução do material para os tecidos.

Os implantes de titânio foram introduzidos na década de 60 por Brånemark e têm gradualmente substituído outros biomateriais metálicos como ligas de cobalto-cromo (como Co-Cr-Mo, Co-Cr-W-Ni e Co-Ni-Cr-Mo) e aços inoxidáveis (principalmente o tipo ABNT 316 para implantes temporários e o tipo 316L para implantes permanentes), em aplicações que requerem elevada resistência mecânica como em implantes dentários (BRÅNEMARK, 1985; ANDRADE, 1999; PIVETEAU *et al*., 1999).

Algumas desvantagens do emprego de metais para fabricação de próteses podem ser apontadas (FILGUEIRAS, 1993; SILVA, 1999):

- suscetibilidade à corrosão, podendo causar efeitos locais e sistêmicos;
- grande diferença em relação às propriedades elásticas do osso;
- podem vir a alterar a geometria do osso, o que leva a um enfraquecimento de sua estrutura;
- concentração de fadiga por carga mecânica, podendo causar uma necrose óssea.

A maioria dos implantes dentários e ortopédicos metálicos é biotolerável e não se liga quimicamente ao osso, exceto quando sua superfície for quimicamente ativada. O que ocorre é a formação de tecido fibroso ao redor do implante (CHAI & BEN-NISSAN, 1999). Devido sua estabilidade química em comparação com outros metais,

os implantes de titânio são menos suscetíveis de causar reação biológica adversa (SILVA, 1999).

Alternativas adequadas para fixar os implantes firmemente num local são o uso de parafusos ou de cimentos ósseos. Caso o implante não se integre bem com o osso circunvizinho, ou não se mantenha rígido, estará sujeito a um micromovimento, o que poderá levar o implante a se soltar completamente com o tempo (SILVA, 1999).

2.1.2. HIDROXIAPATITA E OUTROS FOSFATOS

Grandes esforços têm sido feitos no sentido de se empregar materiais que favoreçam o crescimento ósseo na superfície do implante, diminuindo o período de convalescença durante o qual o implante tem seus movimentos limitados. Estes são denominados materiais *osteocondutores*. Os fosfatos de cálcio são materiais que apresentam características osteocondutoras. Dentre eles, pode-se destacar a hidroxiapatita (HA, $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$), que é o fosfato mais estável após a implantação, e o ß-fosfato tricálcico (ß-TCP, $Ca_9(PO_4)_6$), que é lentamente dissolvido facilitando assim a sua substituição pelo osso.

Quando os implantes de titânio são recobertos com cerâmicas à base de fosfato de cálcio a osteointegração ocorre rapidamente quando comparada com implantes não recobertos (RIBEIRO, 1998). A osteointegração refere-se ao contato físico existente entre o osso refeito e o implante, sem interposição de tecido conectivo ou não ósseo. Sua definição mais recente é aquela que relaciona as características de fixação e biocompatibilidade (SILVA, 1999). Existem várias linhas de pesquisas que procuram acelerar a osteointegração, através da criação de superfícies rugosas especialmente projetadas para promover o crescimento ósseo e o desenvolvimento de técnicas de recobrimento.

A hidroxiapatita foi identificada como sendo um componente mineral do osso em 1926 por DeJong, que realizou o primeiro estudo de Difração de Raios-X do osso e reconheceu que a fase inorgânica do osso assemelha-se as estruturas minerais conhecidas como apatitas (CHAI & BEN-NISSAN, 1999).

O fato de ser um material cerâmico com composição química e estrutura similar ao constituinte inorgânico principal da fase mineral dos tecidos calcificados, representando de 30 a 70% da massa de ossos e dentes, fizeram com que aumentasse o interesse por este material cerâmico.

A hidroxiapatita (HA) possui fórmula molecular $Ca_{10-x}(HPO_4)_x(PO_4)_{6-x}(OH)_{2-x}$, onde *x* varia de 0-2, e razão atômica Ca/P entre 1.33 a 1.67 (AOKI, 1994; LE GEROS, 1994; HAN *et al*., 1999). Apresenta característica multidisciplinar, sendo utilizada em diversos campos da ciência tais como: medicina, biologia, farmácia, catálise química, física do estado sólido e controle ambiental, entre outros.

A HA faz parte de um número limitado de materiais que formam uma ligação química forte com o osso *in vivo*, enquanto permanece estável sob condições encontradas no corpo humano. Estas propriedades fazem com que a hidroxiapatita seja conhecida como um material bioativo. Os outros materiais que estão dentro desta classificação são: vidros bioativos, vitro-cerâmicas e compósitos destes vidros (SILVA, 1999).

Dentre as numerosas possibilidades de substituições iônicas na estrutura da hidroxiapatita, pode-se citar as substituições pelo íon carbonato ($(CO_3)^{-2}$). Vários trabalhos têm mostrado que os íons carbonatos ocorrem em apatitas sintéticas e naturais em dois tipos de sítios aniônicos da estrutura. Denomina-se apatita carbonatada do tipo A a apatita cujos carbonatos se localizam nos sítios monovalentes (hidroxila, $(OH)^-$) e apatita carbonatada do tipo B a apatita cujos íons carbonato se localizam nos sítios aniônicos trivalentes (fosfatos, $(PO_4)^{-3}$). As apatitas carbonatadas do tipo B são semelhantes às apatitas encontradas no esmalte dentário e no osso cortical. A incorporação de íons carbonato na apatita provoca mudanças na morfologia, parâmetros de rede, redução do tamanho, aumento na deformação e aumento da solubilidade (ELLIOT, 1994; LE GEROS, 1994).

Os íons carbonato diminuem a solubilidade e estabilidade térmica da HA mas aumentam a sua reatividade química. Biologicamente, quanto maior a percentagem de carbonato incorporado à apatita tanto maior é sua atividade metabólica da bioapatita

(ANDRADE, 1999). As carboapatitas sintéticas são usadas como modelos estruturais para o estudo do processo de dissolução de cristais biológicos (ELLIOT, 1994).

A hidroxiapatita apresenta algumas desvantagens tais como a fragilidade, baixos limites de resistência à tração e de tenacidade à fratura. A fragilidade é um sério obstáculo para implantes que sofram carregamento (HAN *et al*., 1999). Uma solução para este problema é o desenvolvimento de recobrimentos de hidroxiapatita sobre substratos metálicos. O implante recoberto terá a ductilidade implícita do metal, assim como uma superfície bioativa.

Existem outros benefícios conseguidos com o recobrimento de hidroxiapatita (HAN *et al*., 1999; WEI *et al*., 1999a):

- maior adaptação do implante ao tecido circunvizinho com redução do tempo de cura;
- aumento da quantidade de osso formado;
- aceleração da fixação do implante com os tecidos ósseos;
- redução ou eliminação da liberação de íons metálicos.

Para servir como um implante eficiente, os recobrimentos de hidroxiapatita devem ser puros, cristalinos (cerca de 95%), aderentes, densos e com estrutura não alterada irreversivelmente pela técnica de deposição (LIU *et al*., 1994; SINGH *et al.*, 1994). A cristalinidade é um ponto de controvérsia entre alguns autores pois é acompanhada por mudanças de solubilidade da HA, afetando com isto a estabilidade do recobrimento durante a osteointegração. Por outro lado, a cristalinidade altera as propriedades mecânicas do recobrimento.

A - PREPARAÇÃO DA HIDROXIAPATITA

A química dos fosfatos de cálcio é muito complexa e diversificada, podendo-se facilmente modificar as características do material variando-se o método de sua preparação. Por isso, a escolha e o controle da metodologia de preparo do material é fundamental, para cada aplicação do produto final.

A hidroxiapatita pode ser sintetizada a partir de meios aquosos (precipitação em solução aquosa, síntese hidrotérmica e hidrólise de outros fosfatos de cálcio) e não aquosos (reações em fase sólida). Dependendo da técnica, materiais com variada morfologia, estequiometria e cristalinidade podem ser obtidos. Reações em fase sólida geralmente geram produtos estequiométricos, cristalinos e puros, porém requerem temperaturas relativamente altas por um longo tempo. Além disso, a sinterabilidade dos pós é geralmente baixa. No caso da precipitação em solução aquosa, onde a temperatura não excede 100^{o}C, pode-se preparar cristais de tamanho nanométricos. Sua cristalinidade e a razão Ca/P dependem fortemente das condições de preparação. A síntese hidrotérmica, utilizando temperatura elevada em soluções sob alta pressão, promove a formação de cristais com alto grau de cristalinidade e com razão Ca/P próximo ao valor estequiométrico (Ca/P= 1.67) (ELLIOT, 1994).

O tamanho de cristal pode variar de nanômetros a milímetros. A hidrólise do fosfato tricálcico ($Ca_9(PO_4)_6$), monetita ($CaHPO_4$), brushita ($CaHPO_4$) ou fosfato octacálcico ($Ca_8H_2(PO_4)_6.H_2O$), requer baixas temperaturas (geralmente abaixo de 100^{o}C) resultando, em muitos casos, num material não estequiométrico e com tamanho de partículas da ordem de micrometros (ELLIOT, 1994).

A preparação da hidroxiapatita cerâmica pura e densa é possível se o pó de hidroxiapatita inicial é estequiométrico. Se a razão Ca/P for maior que 1.67, haverá a decomposição da HA e a formação do CaO durante a sinterização. Segundo SUCHANEK & YOSHIMURA (1998) a presença de CaO aumenta a resistência e pode também causar a perda de coesão de todo material devido à formação de $Ca(OH)_2$. Este composto, subseqüentemente se transforma em $CaCO_3$, sendo que essas reações são acompanhadas de variação de volume. Se a razão Ca/P for menor que 1.67, a decomposição da HA produz o fosfato tricálcico, o que leva ao surgimento de trincas e a

biodegradabilidade dos revestimentos (FILGUEIRAS, 1994). Além disso, o processo de decomposição pode influenciar negativamente a densificação da hidroxiapatita cerâmica devido à formação de uma nova fase e evaporação de água, diminuindo assim a resistência (ELLIOT,1994).

B - ESTABILIDADE QUÍMICA

A hidroxiapatita apresenta-se estável quando em contato com solução aquosa, à temperatura ambiente e pH maior que 4,2. Em pH menor que 4,2, mantendo-se as outras condições constantes, a brushita ($CaHPO_4.2H_2O$) é a fase mais estável. Portanto, somente estes fosfatos podem ser encontrados nestas condições (BROWN, 1992). Segundo AOKI (1994) a biocompatibilidade, reações químicas com os tecidos e outros compostos estão estritamente relacionadas com a solubilidade da hidroxiapatita. Entretanto, a taxa de dissolução depende da forma, porosidade, tamanho de cristal e cristalinidade.

Em temperaturas elevadas, outras fases apresentam-se estáveis. Quando presentes, devido à etapa de sinterização, essas fases podem ser gradualmente convertidas a hidroxiapatita, de acordo com as reações mostradas abaixo:

$$4\ Ca_3(PO_4)_2(s) + 2\ H_2O \rightarrow Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2(s) + 2\ Ca^{+2} + 2\ HPO_4^{-} \quad (1)$$

$$3\ Ca_4P_2O_9(s) + 3\ H_2O \rightarrow Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2(s) + 2\ Ca^{+2} + 4\ OH^{-} \quad (2)$$

A hidroxiapatita não calcinada é mais solúvel que a hidroxiapatita densa devido o seu menor grau de cristalinidade, no entanto fases mais solúveis podem ser formadas durante a sinterização (PALKA *et al*.,1998). A temperatura de decomposição depende de vários fatores tais como o método e condições de formação, a quantidade e tipo de impurezas presentes, a atmosfera de sinterização, o tamanho da partícula e a taxa de aquecimento e etc.

2.2. PRODUÇÃO DE RECOBRIMENTOS COM FOSFATOS DE CÁLCIO

2.2.1. ASPERSÃO TÉRMICA

Dentre os métodos desenvolvidos, o processo de Aspersão Térmica a Plasma ("Plasma Spraying") é o mais utilizado comercialmente devido à boa adesão do revestimento ao substrato e a disponibilidade de equipamentos que permite uma elevada produtividade. Nesta técnica, emprega-se um gás plasma ou ionizado para fundir parcialmente e arrastar a cerâmica particulada para a superfície do substrato. O gás carreador, geralmente argônio, está ionizado e atinge o estado de plasma ao passar por um arco elétrico estabelecido entre dois eletrodos. O bocal da tocha de plasma é protegido da fusão pelo esfriamento com água, já que a temperatura desenvolvida no plasma pode exceder a 20.000 K. Quando as partículas transportadas à alta velocidade colidem com o substrato, são prensadas e aderem à superfície mecanicamente formando uma camada de recobrimento. A distância entre o substrato e o plasma é um ponto crítico para o controle do grau de fusão das partículas e capacidade de se obter um recobrimento denso.

Entretanto, é difícil controlar a composição e cristalinidade da hidroxiapatita através do processo de Aspersão Térmica a Plasma. A camada de hidroxiapatita obtida é porosa e pode ter sua aderência ao substrato comprometida (KIM *et al*., 1997). Devido às altas temperaturas, o recobrimento obtido pode conter hidroxiapatita, fosfatos tricálcico ($Ca_3(PO)_2$) e tetracálcico ($Ca_4P_2O_9$). Estes compostos surgem da decomposição da hidroxiapatita segundo a reação (LIU *et al*., 1994) :

$$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 \Leftrightarrow 2\ Ca_3(PO_4)_2 + Ca_4P_2O_9 + H_2O \qquad (3)$$

ELLIES *et al*. (1992) descreveram que a degradação da hidroxiapatita no recobrimento obtido por aspersão térmica é significativa se o pó inicial for uma hidroxiapatita deficiente em cálcio (D-HA, $1.33<Ca/P<1.67$), ocorrendo 5% de degradação nos recobrimentos em que se utilizou hidroxiapatita estequiométrica (E-HA, Ca/P= 1.67). A D-HA apresenta maior interesse biológico do que a E-HA porque a razão Ca/P da apatita óssea está entre 1.67 e 1.5.

Outras desvantagens do processo de aspersão térmica (BARRÈRE *et al*., 1999; LACEFIELD, 1998):

- incapacidade de cobrir implantes porosos ou com formas complexas;
- incapacidade de incorporar agentes biologicamente ativos;
- delaminação;
- possibilidade de liberação de partículas;
- alto custo operacional;
- a natureza da ligação é mecânica, não existindo nenhuma evidência de ligação química.

Uma vantagem desta técnica é que durante o processo de recobrimento o substrato permanece com temperatura relativamente baixa (geralmente menor que 300^{o}C), não comprometendo assim as propriedades mecânicas do material metálico (LACEFIELD, 1998). Além disso, é um processo rápido, necessitando apenas algumas horas para preparação da peça (RIBEIRO, 1998). Os recobrimentos produzidos geralmente possuem espessura de 50 μm (LACEFIELD, 1998).

2.2.2. TÉCNICAS ALTERNATIVAS

A seguir, serão descritas algumas técnicas desenvolvidas nos últimos anos que visam superar uma ou mais das desvantagens apresentadas pelo processo de aspersão térmica. Recentemente tem crescido o interesse de se desenvolver a preparação de camadas de fosfatos de cálcio sobre substratos de titânio a baixas temperaturas (<100^{o}C) e baixo custo (HAN *et al*., 1999; DE GROOT, 1998; MORAES, 1999).

A - ELETROCRISTALIZAÇÃO

O processo de eletrocristalização para fabricação de recobrimentos de fosfatos de cálcio foi introduzido por Redepenning *et al*. e Shirkhanzadeh, os quais prepararam, com sucesso, recobrimentos de fosfatos de cálcio em ligas de titânio a temperaturas relativamente baixas utilizando eletrólitos aquosos contendo íons Ca e P. Foi mostrado que este processo de deposição pode melhorar de maneira significativa a fabricação de recobrimentos de fosfatos de cálcio em substratos porosos e não porosos a baixas temperaturas. Neste método, o fosfato de cálcio é diretamente depositado sobre o cátodo

como resultado do aumento do pH em sua vizinhança, acompanhado pela geração de gás H_2 e íons OH^-. Este mecanismo não é favorável quando se deseja um filme denso. A geração de H_2 na superfície do cátodo inibe a nucleação ou deposição de fosfato de cálcio no cátodo (CHEN *et al*., 1998).

Um estudo feito por CHEN *et al*. (1998), mostrou que uma solução para este problema seria o uso álcool etílico como eletrólito, onde se obteve um filme mais homogêneo e um aumento na taxa de crescimento de fosfato.

Um importante aspecto da rota eletroquímica na fabricação de recobrimentos bioativos é que a composição química do eletrólito pode ser facilmente variada e, portanto, recobrimentos com composição química desejada para aplicações específicas podem ser produzidos (SHIKHANZADEH, 1995; SILVA 1999).

SILVA (1999) desenvolveu o recobrimento de monetita ($CaHPO_4$) sobre placas de titânio após controle de temperatura e corrente em soluções rica em íons fosfato (PO_4^{-3}) e cálcio (Ca^{+2}). Este fosfato de cálcio é posteriormente convertido a hidroxiapatita através de imersão do substrato recoberto em uma solução alcalina. O recobrimento desenvolvido pelo autor consiste em hidroxiapatita pura e cristalina com a presença de poucas trincas.

B - PROCESSO BIOMIMÉTICO

O método biomimético assemelha-se ao processo de biomineralização dos tecidos calcificados, envolvendo nucleação e crescimento de cristais de apatitas semelhante ao osso na superfície do metal a partir de soluções iônicas, SBF (Simulated Body Fluid), próximas às condições encontrada no plasma humano e temperatura ambiente (37^oC) (ANDRADE, 1999; BARRÈRE *et al*., 1999; KIM *et al*., 1999b).

Dentre suas vantagens pode-se destacar (BARRÈRE *et al*., 1999; WEN *et al*., 1998):

- formas complexas e/ou implantes microporosos podem ser recobertos;
- agentes biologicamente ativos podem ser possivelmente incorporados dentro da camada de apatita;

- é uma técnica simples e barata;
- o tipo de ligação obtida é de natureza química;

BARRÈRE (1999) descreve que o método biomimético em implantes de Ti6Al4V leva a deposição de uma camada de apatita semelhante ao osso de 15 micrometros de espessura. Este filme é menos frágil que o obtido por plasma “spray”.

ANDRADE (1999) mostra que possível obter por este método recobrimentos homogêneos e sem trincas constituídos de uma mistura de hidroxiapatita e de apatita carbonatada.

Uma grande limitação desta técnica é o tempo necessário para a obtenção do recobrimento que é muito longo (cerca de 21 dias) (ANDRADE *et al*., 1999).

C - DEPOSIÇÃO SOL-GEL

O uso da tecnologia sol-gel para recobrimento de implantes dentários tem sido recentemente investigado. Resumidamente, pode ser considerado como uma síntese por via úmida, onde os reagentes são misturados numa solução tal como uma suspensão coloidal de partículas inorgânicas, como alcóxidos metálicos ou outros precursores orgânicos (DE GROOT, 1998).

O termo sol-gel é comumente utilizado para descrever um procedimento químico ou um processo capaz de produzir óxidos, não-óxidos e mistura de óxidos cerâmicos a partir de soluções (CHAI & BEN-NISSAN, 1999). Dentre suas vantagens, pode-se destacar: alta resistência; o aumento da homogeneidade devido à mistura na escala molecular; temperatura de aquecimento reduzida devido ao tamanho de partículas pequenas com alta área superficial; capacidade de produzir estruturas finas uniformes, mesmo em superfícies porosas; uso de rotas químicas diferentes (partindo-se de alcóxidos ou soluções aquosas); sua fácil aplicação de formas complexas (CHAI & BEN-NISSAN, 1999; BARRÈRE *et al*., 1999). Os filmes sol-gel são bastante promissores para recobrimento de substratos com superfícies pequenas ou grandes (até 10 m^2).

Os pós-precursores obtidos por este método exibem baixa sinterabilidade devido à formação de aglomerados, ainda que os tamanhos dos cristalitos individuais sejam namométricos. As desvantagens encontradas são a baixa produtividade e no caso de se utilizar o método para longa escala as substâncias envolvidas são tóxicas. A espessura do recobrimento pode variar de 70 a 1000 nm dependendo do número de camadas aplicadas (CHAI & BEN-NISSAN, 1999).

D – PROCESSOS A VÁCUO

São vários os métodos que envolvem o bombardeamento do material alvo por um feixe iônico numa câmara a vácuo. Bombardeamento de Feixe Iônico (Íon Beam Sputtering), Bombardeamento por Radiofreqüência (RF Sputtering), e Deposição de Laser Vibracional (Pulsed Laser Deposition) são técnicas relativamente caras e somente são capazes de realizar deposições na ordem de poucos micrometros (LACEFIELD, 1998). Estas técnicas apresentam a vantagem de produzir recobrimentos uniformes, com boa adesão tanto em superfícies lisas quanto rugosas, livres de poros ou trincas, mas geralmente requerem tratamento térmico em temperatura controlada para se obter alta cristalinidade (LUCAS *et al*., 1993; BARRÈRE *et al*., 1999). Resultados iniciais indicaram que depósitos obtidos por bombardeamento são completamente biocompatíveis, porém existe ainda pouca evidência da eficácia clínica destes filmes finos (LACEFIELD, 1998).

E – DEPOSIÇÃO POR ELETROFORESE

A Deposição por Eletroforese (EPD) é um processo coloidal onde corpos cerâmicos são formados diretamente a partir de uma suspensão coloidal sob um campo elétrico (SARKAR & NICHOLSON, 1996). O princípio por trás desta técnica, mostrado na figura II.1, é que cargas fracas presentes na partícula da hidroxiapatita podem ser utilizadas para gerar o movimento dos cristais de HA em direção ao ânodo (titânio).

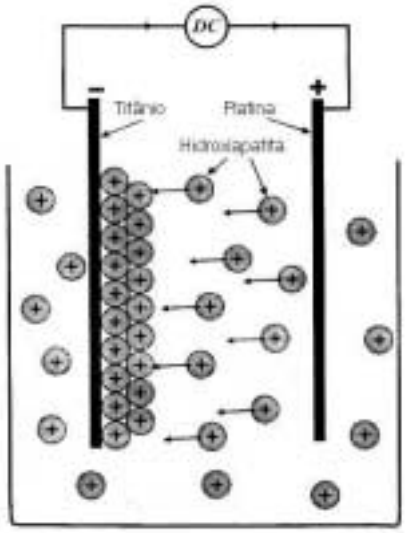


Figura II.1 – Esquema do processo de deposição por eletroforese (SARKAR & NICHOLSON, 1996).

Neste processo ocorre a combinação de dois processos: a eletroforese, que é o movimento de partículas carregadas em uma suspensão sob a influência de um campo elétrico aplicado e a deposição, que é coagulação das partículas em uma massa densa. Hamaker e Verwey foram os primeiros pesquisadores a tentar explicar o fenômeno de EPD. Eles propuseram que a deposição é baseada no acúmulo de partículas no eletrodo e verificaram também a necessidade de uma suspensão estável. As partículas se depositam no eletrodo devido à pressão exercida pelas partículas mais externas (SARKAR & NICHOLSON, 1996). As partículas fracamente ligadas ao metal são então sinterizadas a fim de alcançar maior densidade e adesão (LACEFIELD, 1998).

Vantagens do processo de eletroforese (BARRÈRE *et al*., 1999; MORAES, 1998; DE GROOT, 1998):

- materiais com superfície porosa ou formas complexas podem ser recobertos uniformemente;
- a composição da cerâmica inicial (por exemplo, HA) permanece inalterada;
- é realizada a baixas temperaturas;
- tempo curto de deposição.

O método de deposição por eletroforese pode produzir recobrimentos com uma grande faixa de espessura (1-100 μm), com um alto grau de controle sobre a espessura e

morfologia (WEI *et al.*, 1999a). A espessura do depósito pode ser variada mudando-se a intensidade de campo e o tempo de deposição (DE GROOT, 1998; MORAES, 1998).

A necessidade da etapa de sinterização, descrita acima, é um ponto crítico do método. Se o coeficiente de expansão térmica (α) do material cerâmico for menor que o coeficiente de expansão térmica do metal, então o recobrimento estará sujeito à compressão durante o resfriamento. Já se o coeficiente de expansão do metal for menor, então o recobrimento estará sujeito à expansão durante o resfriamento. O ideal, é que o coeficiente de expansão térmica do material cerâmico seja ligeiramente menor que o coeficiente do substrato, isto resultaria numa fraca tensão de compressão residual, o que inibiria o crescimento de trincas (WEI *et al.*, 1999a). WEI *et al*. (1999b) encontraram que α_{HA}= 13.4 x 10^{-6} K^{-1} e α_{Ti}= 10.4 x 10^{-6} K^{-1}, isto significa que os recobrimentos hidroxiapatita-titânio sofrem uma fraca tensão de expansão, causando deformação e propiciando a formação de trincas, portanto, diminuindo sua aderência.

Baixa temperatura de sinterização pode conduzir a um recobrimento com baixa densidade e fracamente ligado ao substrato. Temperatura de sinterização alta pode provocar a degradação do substrato e degradação da cerâmica (a hidroxiapatita pura decompõe-se entre 1250-1450^{o}C, e o titânio induz a sua decomposição acima de ~1050^{o}C). A decomposição é indesejável e conduz ao aumento das taxas de dissolução *in vivo* (WEI *et al.*, 1999a).

A degradação do substrato, obtido quando se utiliza elevada temperatura de sinterização, pode levar a transformações de fase e crescimento do tamanho de grão, o que pode causar perda significativa das propriedades mecânicas. A fim de minimizar a degradação da hidroxiapatita e do metal, idealmente, a densificação deve ocorrer em temperaturas menores que 1000^{o}C (WEI *et al.*, 1999a). Entretanto, ao se reduzir a temperatura de densificação, torna-se necessário a utilização de pós com elevada área superficial, o que geralmente significa hidroxiapatita não-calcinada.

WEI *et al*. (1999a) desenvolveram a técnica de duplo recobrimento (recobrimento, sinterização, recobrimento, sinterização), visando melhorar a adesão da camada ao substrato, minimizando a formação de trincas. A explicação provável para o sucesso seria:

- o primeiro recobrimento trinca-se intensamente durante a contração associado a densificação.
- quando o segundo recobrimento é depositado e densificado, este preencheria as cavidades do primeiro recobrimento.

Trabalhos desenvolvidos por MOARES (1999) e RIBEIRO (1998) mostram que os recobrimentos por eletroforese considerados satisfatórios foram obtidos sob voltagem de 25V e tempo de 55 seg (substrato de titânio) e 35 seg (substrato de nióbio).

ZHITOMIRSKY & GAL-OR (1997) alertam sobre a importância de condições experimentais na produção do recobrimento por eletroforese como: preparação do pó, campo elétrico, agitação na estabilidade da suspensão e morfologia do depósito. Segundo os mesmos, a pré-sedimentação apresenta efeito significativo na remoção de partículas grandes e aglomerados no depósito, sendo que 1 hora de decantação da suspensão seria suficiente para a eliminação destas partículas maiores.

2.3. FUNDAMENTOS TEÓRICOS DA ELETROFORESE

Eletroforese foi descoberta pelo cientista G.M. Bose em 1740 (SAKAR, 1996). É o movimento de partículas carregadas, mais os materiais ligados a mesmas (material em suspensão ou solução), em relação a um líquido estacionário e por efeito de um campo elétrico aplicado (SAW, 1975). Este campo elétrico é proporcionado por um potencial zeta diferente de zero. Todo fenômeno eletrocinético surge devido à presença de uma dupla camada elétrica ao redor da partícula quando esta é imersa num meio polar. A interpretação aceita para explicar este fenômeno é baseado no modelo de Stern (WEI *et al.*, 1999a).

2.3.1. DUPLA CAMADA ELÉTRICA

Como mencionado anteriormente, a maior parte das substâncias adquire uma carga elétrica quando postas em contato com um meio polar (por exemplo, aquoso); os possíveis mecanismos de criação dessas cargas poderiam ser: ionização, adsorção ou dissolução de íons. Essa carga superficial influencia a distribuição no meio polar dos íons próximos a ela. Íons de carga oposta (contra-íons) são atraídos pela superfície, e

(fenômeno menos importante) íons de carga de mesmo sinal (co-íons) são repelidos da superfície (SAW, 1975).

A teoria da dupla camada elétrica trata da distribuição de íons, e portanto, da intensidade dos potenciais elétricos que ocorrem na superfície (SAW, 1975).

Formulada inicialmente por Helmholtz (1879), a teoria da dupla camada elétrica considerava a interface semelhante a um capacitor, tendo-se na solução uma camada de íons de carga oposta àquela presente na superfície sólida, de acordo com a figura II.2 (BROCKRIS & REDDY, 1977).

No entanto, os estudos de eletrocapilaridade mostraram que existe uma variação da interface que não pode ser explicada pelo modelo de Helmholtz (BROCKRIS & REDDY, 1977).

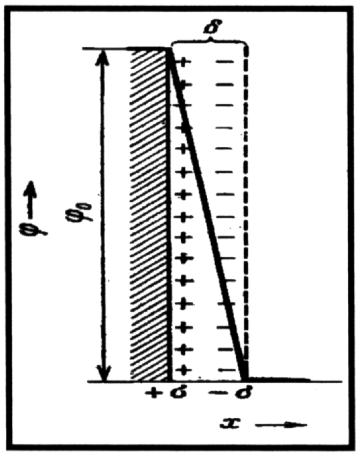


Figura II.2 – Estrutura da dupla camada elétrica segundo o modelo de Helmholtz (BROCKRIS & REDDY, 1977).

A teoria de Gouy-Charpman baseia-se nos mesmos conceitos da teoria de Debey-Hückel para eletrólitos fortes. Deve-se destacar que esta teoria foi desenvolvida independentemente por ambos, Gouy em 1910 e Charpman em 1913. Ela estabelece que, em contraposição à carga superficial do sólido, obtém-se uma distribuição exponencial ao longo da normal à superfície, de acordo com a figura II.3 (BROCKRIS & REDDY, 1977).

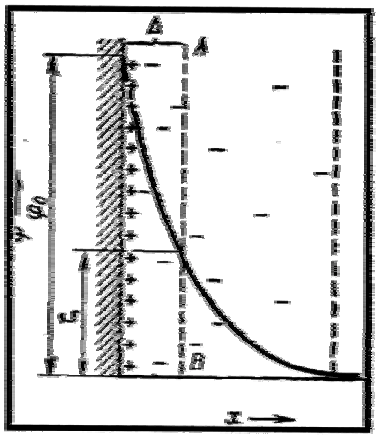


Figura II.3 – Estrutura da dupla camada elétrica segundo o modelo de Gouy-Charpman (BROCKRIS & REDDY, 1977).

Os valores obtidos para a capacidade da dupla camada elétrica através desta teoria divergem bastante dos valores encontrados experimentalmente. No entanto, a teoria de Gouy-Charpman consegue responder satisfatoriamente a questão da influência da concentração iônica na variação do potencial zeta (ζ), definido este como o potencial no plano de cisalhamento de mobilidade da solução em relação à superfície.

O modelo de Helmhotz tornou-se insustentável por não oferecer uma resposta a essa questão, além de não poder explicar também as variações de capacidade da interface determinadas através das curvas de eletrocapilaridade. No entanto, este último ponto continuou sem uma solução adequada quando se aplica a teoria de Gouy-Charpman (BROCKRIS & REDDY, 1977).

A teoria de Stern-Grahame é uma combinação dos modelos de Helmhotz e Gouy-Charpman (figura II.4), e tem com base duas considerações importantes:

- considera os íons não como cargas pontuais, de tal forma que os centros dos íons não podem estar mais próximos da superfície do que a uma distância equivalente ao seu próprio raio.
- pressupõe a existência de adsorção específica, ou de contacto, através da qual alguns íons são adsorvidos à superfície por forças de caráter não tipicamente eletrostático (BRETT & BRETT, 1994).

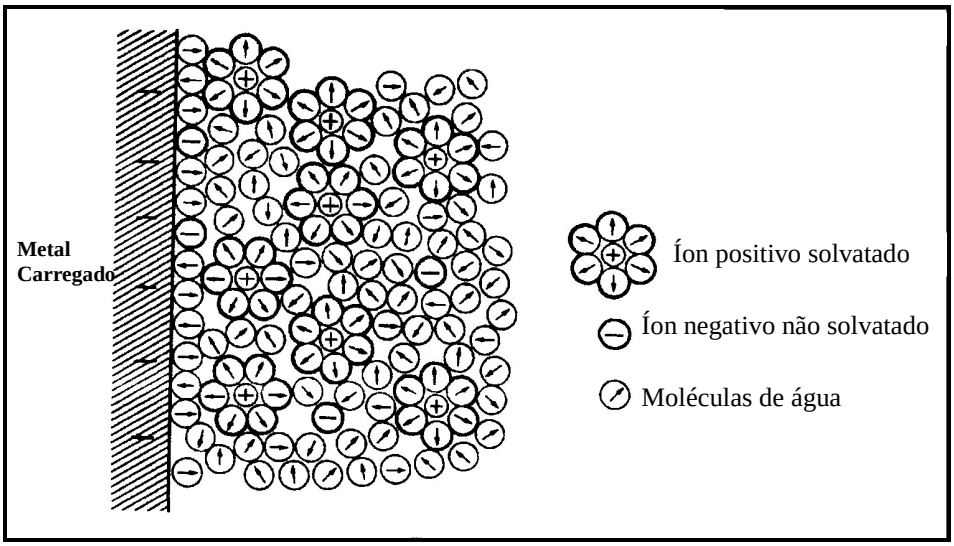


Figura II.4 – Estrutura da dupla camada elétrica correspondente ao modelo de Stern-Grahame e Brockris (BROCKRIS & REDDY, 1977).

Bockris fez uma importante contribuição ao modelo de Stern-Grahame, considerando que grande parte da superfície deve estar recoberta inicialmente por uma camada de moléculas de água, o que acarreta uma diminuição da constante dielétrica devido a imobilidade a que estão submetidas (figura II.4) (BRETT & BRETT, 1994).

2.3.2. POTENCIAL ZETA

O único potencial de superfície que pode ser medido experimentalmente é o potencial zeta. O potencial zeta de um fenômeno eletrocinético é a diferença de potencial entre a superfície de uma partícula carregada eletricamente, localizada no plano de cisalhamento, e a solução que a envolve.

O valor do potencial zeta (mV) pode ser calculado utilizando-se a equação de Smoluchowski (4), desenvolvida a partir da teoria da dupla camada elétrica. Para isto é necessário medir a mobilidade eletroforética das partículas (μ, μm.cm/(s.V)) em um sistema, sujeitas a um dado gradiente de potencial de voltagem aplicada e, também, conhecer os valores de viscosidade dinâmica (η) e constante dielétrica (ε) do liquido em questão.

$$\zeta = \frac{\mu \pi \eta}{f \varepsilon} \qquad (4)$$

O potencial zeta é positivo ou negativo dependendo se as partículas movem-se a favor ou contra a direção do campo elétrico.

Através de determinações do potencial zeta pode-se encontrar o ponto isoelétrico (p. i. e.), que é o pH no qual a carga total (e a mobilidade eletroforética) é nula. O ponto de carga zero coincide com o ponto isoelétrico quando há ausência de adsorção específica.

Segundo DUCHEYNE & KOHN (1992), os fatores que poderiam influenciar o valor do potencial zeta seriam: a carga da superfície do sólido, a resistência iônica da solução, o pH, a concentração das partículas na solução, a forma e tamanho das partículas e a camada específica adsorvida.

A proporção da velocidade da partícula e amplitude do campo elétrico aplicado é definida como mobilidade eletroforética (μ). Pode ser calculada pela a equação de Poisson com apropriadas condições de contorno. A relação final é do tipo:

$$\mu = \frac{2}{3}\frac{e\zeta E}{\eta} f(a / x_{DL}) \qquad (5)$$

onde *e* é a permissividade, η a viscosidade dinâmica, *E* a resistência do campo elétrico, e $f(a/x_{DL})$ um fator numérico, onde *a* é o raio da partícula e x_{DL} a espessura da dupla camada elétrica, que varia de acordo com as forças (tabela 1) que devem ser consideradas.

Tabela 1 – Forças relevantes em eletroforese (BRETT & BRETT, 1994).

Forças de ação
• Forças do campo elétrico da partícula;
• Forças de fricção;
• Forças devido à ação do campo elétrico em íons de cargas opostas a da partícula na dupla camada (efeito de relaxamento);
• Forças de indução na dupla camada causada pelo campo elétrico (retardamento eletroforético)

O fator $f(a/x_{DL})$ depende do tamanho da partícula e da espessura da dupla camada elétrica. Para todas as partículas pequenas numa solução diluída, a dupla camada é espessa e $f(a/x_{DL}) \rightarrow 1$ (efeito de relaxamento desprezível). Para partículas grandes em soluções concentradas, onde a dupla camada é fina, $f(a/x_{DL}) \rightarrow 1.5$ (retardamento eletroforético desprezível). Todas as outras situações conduzem a valores intermediários. Medidas da mobilidade eletroforética, utilizando a equação (5), com valor numérico do fator apropriado, conduzem a valores para o potencial zeta (BRETT & BRETT, 1994).

Pode ser deduzido que a mobilidade eletroforética depende da força iônica da solução desde que a espessura da dupla camada elétrica diminua com o aumento da concentração do eletrólito. Também depende da carga superficial das partículas. Se esta carga varia para partículas coloidais de dimensões similares, então a eletroforese fornece uma base para separa-las. Um exemplo seria uma proteína, onde a carga superficial varia com o pH de forma diferente de acordo com a identidade da proteína (BRETT & BRETT, 1994).

Uma outra alternativa para se determinar a mobilidade eletroforética é usando a equação de Helmholtz-Smoluchowski:

$$\mu = \frac{\zeta \varepsilon}{4\pi\eta} \tag{6}$$

O peso do depósito (W) no processo eletroforético pode ser descrito pela equação abaixo:

$$W = \frac{C\mu U t}{d} \tag{7}$$

onde C é a concentração da partícula respectivamente; $U = U_{ap}$-U_{dep}, onde U_{ap} é a voltagem aplicada e U_{dep} a voltagem consumida na deposição; t o tempo de deposição e d a distância entre os eletrodos.

2.4. TRATAMENTOS DE SUPERFÍCIE

A preparação da superfície tem como objetivos: a eliminação de partículas de impurezas, a alteração da rugosidade e/ou mudança da composição química superficial do substrato. Estes tratamentos procuram favorecer a formação de uma ligação mecânica e/ou química entre o metal e o material depositado, no caso dos recobrimentos, ou do osso à superfície do implante, em situações *in vivo*.

2.4.1. PROCESSOS FÍSICOS

A limpeza da superfície do metal é de fundamental importância para melhorar a adesão entre o metal e a biocerâmica. Atualmente, ainda não é bem estabelecido o papel de alguns contaminantes tais como os resíduos de lubrificantes provenientes do processo de usinagem, na biocompatibilidade do titânio, mesmo em pequenas concentrações. Um procedimento usado com freqüência é a limpeza mecânica por jateamento abrasivo, que tem como objetivo remover as impurezas obtidas no processo de usinagem e a camada heterogênea de óxido. Além disso, este tratamento aumenta a área de contato entre o implante e o osso através do aumento da rugosidade e/ou porosidade, favorecendo a retenção óssea.

A alteração da rugosidade do substrato pode se dar pela remoção de átomos da sua superfície ou pela adição de material ao substrato. Uma das formas de aumentar a rugosidade dos implantes é através do jateamento com partículas de óxidos, sendo que o óxido mais utilizado é o óxido de alumínio (Al_2O_3). Conforme mostrado por DINIZ *et al*. (2000a), é necessário tratar esta superfície com uma solução de HF e de H_2O_2 para retirada de partículas de óxido de alumínio. Além disso, este tratamento ácido promove a suavização da superfície. Alguns fabricantes de implantes de titânio utilizam no jateamento de suas superfícies o óxido de titânio com o intuito de evitar partículas contaminantes de outros óxidos. Outra forma de se obter aumento da rugosidade é através de deposição de pó de titânio por processo de aspersão térmica (SILVA, 1999).

PIVETEAU *et al*. (1999), em seus estudos, alertam sobre a possível influência das propriedades da superfície do substrato na indução do contato entre o osso e o

implante. Segundo os mesmos autores, superfícies rugosas promovem melhor adesão osso-implante quando comparada com superfícies lisas. Estudos desenvolvidos por SITTIG *et al*. (1999a), WENNERBERG *et al*. (1996) e MEFFERT (1989) mostram a eficácia do uso de substratos jateados na retenção óssea. Tem sido estabelecido na literatura, que para se conseguir um crescimento completo do osso dentro das irregularidades, promovendo interconectividade do material com o osso, são necessários poros com tamanho médio de 100 μm. Este valor pode variar com o tipo de substrato usado. SITTIG *et al*. (1999a) e PIMENTA & CASTRO (1999) afirmam que a topografia da superfície do substrato pode influenciar inclusive a adesão, a morfologia, a proliferação e diferenciação celular. Resultados satisfatórios foram encontrados por DINIZ *et al*. (2000a) em estudos *in vitro* utilizando células osteoblásticas sobre titânio moderadamente rugoso.

2.4.2. PROCESSOS QUÍMICOS

Tratamentos químicos são utilizados para garantir ao implante metálico características tais como: limpeza e assepsia para o seu uso em cirurgias, com eliminação de impurezas oriundas do processo de fabricação; rugosidade adequada da superfície visando o aumento de biocompatibilidade; obtenção de uma camada homogênea e regular de óxido de espessura variável sobre a sua superfície. A limpeza pode ser feita com o uso de detergentes e banhos ultra-sônicos. Dois tipos principais de tratamentos são utilizados: o tratamento alcalino e o tratamento ácido.

A - TRATAMENTO ALCALINO

KIM et al. (1997) mostraram que o titânio e suas ligas tornam-se bioativos quando são submetidos a determinados tratamentos químicos superficiais. Uma camada titanato de sódio ($Na_2Ti_5O_{11}$) microporosa foi formada sobre o substrato titânio quando este foi submetido a um tratamento com NaOH 5.0M a 60^oC por 24 h e seguido de tratamento térmico a 600^oC por 1h. Quando implantados, os metais tratados desta maneira estimulam a formação de uma camada de apatita biologicamente ativa de apatita, através da qual eles estão firmemente ligados e integrados com o osso (KIM *et al*., 1999b; KIM *et al*., 1996). Este resultado foi verificado mergulhando-se o metal tratado numa solução SBF (Simulated Body Fluid).

A figura II.5 mostra a mudança estrutural da superfície do titânio com os tratamentos com NaOH, com o aquecimento e o mecanismo de formação da apatita na superfície tratada em SBF (KIM *et al*., 1996).

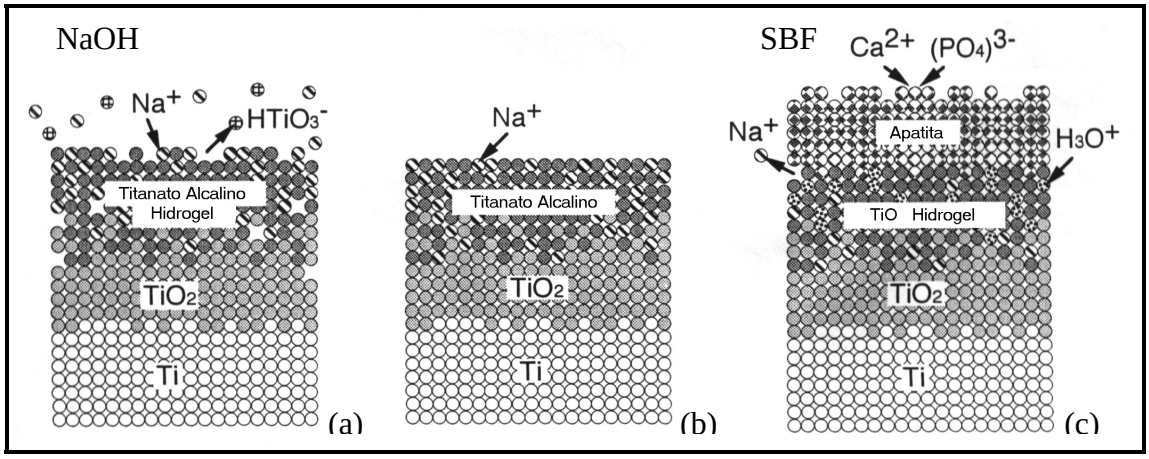


Figura II.5 – Esquema da evolução estrutural da ativação da superfície do titânio através do tratamento com NaOH: (a) Formação do hidrogel titanato de sódio pelo tratamento alcalino; (b) Densificação do hidrogel dentro do titanato alcalino pelo aquecimento; (c) Nucleação da apatita e crescimento após imersão em SBF (KIM *et al*., 1996).

Durante o tratamento alcalino, a superfície passiva de TiO_2 dissolve-se parcialmente na solução alcalina por causa do ataque corrosivo dos grupos hidroxilas (KIM *et al*., 1996):

$$TiO_2 + OH^- \rightarrow HTiO_3^- \quad (8)$$

Simultaneamente, supõe-se que ocorra a reação de hidratação do titânio metálico:

$$Ti + 3OH^- \rightarrow Ti(OH)_3^+ + 4\,e^- \quad (9)$$

$$Ti(OH)_3^+ + e^- \rightarrow TiO_2.\,H_2O + \cdot 0.5H_2 \uparrow \quad (10)$$

$$Ti(OH)_3^+ + OH^- \leftrightarrow Ti(OH)_4 \quad (11)$$

Um ataque adicional das hidroxilas ao TiO_2 hidratado produzirá hidratos negativamente carregados na superfície do substrato, como mostrado a seguir:

$$TiO_2 \cdot nH_2O + OH^- \leftrightarrow HTiO_3^- \cdot nH_2O \quad (12)$$

Estas espécies carregadas negativamente estão combinadas com os íons alcalinos na solução aquosa, resultando a formação de uma camada de hidrogel titanato alcalino. Durante o tratamento térmico, esta camada hidrogel é desidratada (entre 400 e 500^{o}C) e densificada para formar uma camada estável de titanato alcalino amorfo ou cristalino (acima de 700^{o}C) (KIM *et al*., 1997). Quando em contato com o SBF, a camada de titanato é novamente hidratada para se transformar em TiO_2 hidrogel através da liberação de íons alcalinos. Esta taxa de liberação de íons alcalinos da superfície decresce com a mudança estrutural de gel para a fase amorfa e em seguida para fase cristalina. É essencialmente acompanhada pela substituição iônica com íons H_3O^+ no SBF, resultando no aumento do pH no fluido circunvizinho. O aumento do pH ocasiona o aumento do produto de atividade iônico da apatita de acordo com o seguinte equilíbrio no SBF:

$$10\ Ca^{+2} + 6\ PO_4^{-3} + 2\ OH^- \leftrightarrow Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 \qquad (13)$$

B - TRATAMENTO ÁCIDO

Um dos métodos utilizados é a decapagem com soluções de HCl, H_2SO_4, HNO_3 e ácidos orgânicos. Além da remoção de alguns contaminantes, estes tratamentos promovem a homogeneização da camada de óxido, não modificando a sua espessura global (passivação). A hipótese mais aceita na literatura é que este tratamento promove a homogeneidade do filme de óxido nos defeitos locais (nas falhas, cavidades, etc) (SITTIG *et al*., 1999a).

Segundo SITTIG *et al*. (1999a), o tratamento por agente químico HNO_3-HF em placas de titânio comercialmente puro desenvolve uma microtopografia devido a diferentes velocidades de ataque de grãos e sub-grãos com diferentes orientações. O resultado é uma superfície relativamente suave. De forma parecida, PIMENTA & CASTRO (1999) estudaram a dissolução química de superfícies de titânio puro polidas em vários meios aquosos. Os meios utilizados foram HCl, HCl + 10% HF e HCl + 1% HF. Os autores chegaram as seguintes conclusões: a presença de ácido fluorídrico nas soluções é essencial para criação de “pits” poligonais maiores que 10 μm; variando-se o tempo de ataque e a composição da solução, é possível se obter superfícies com características variadas, isto é, com diferentes tamanhos de “pits” e rugosidades.

ZHITOMIRSKY & GAL-OR (1997) e CIGADA *et al*. (1992) desenvolveram estudos sobre a oxidação anódica de placas de titânio e de suas ligas em soluções ácidas. Estes autores promoveram a formação de camadas com diferentes espessuras de TiO_2, através do tratamento eletrolítico com uma solução de H_3PO_4 em certos valores de potencial aplicado. Verificou-se também a incorporação do grupamento fosfato na camada de óxido.

Estudos desenvolvidos por DINIZ *et al*. (2000a) mostram que é necessário o tratamento com soluções de 4% de HF e 8% de H_2O_2 em placas que sofreram processo de jateamento com alumina (Al_2O_3). Estas soluções além de retirar resíduos de alumina que ficam incrustadas na superfície do substrato, promovem uma suavização da topografia. Além disso, ELLINGSEN (1998) discute a formação de uma camada de TiF_2 na superfície do metal e seu papel na osteointegração. Segundo este autor, quando implantes de titânio com superfícies lisas, não rosqueados, com a camada de óxido modificada com fluoreto eram colocados em coelhos, um significativo aumento de retenção no osso era observado após remoção por torque. Análises feitas por microscopia eletrônica de varredura revelaram que a superfície dos implantes que sofreram fluoretação estava, após sua retirada, parcialmente coberta por osso e que este estava firmemente aderido na superfície dos implantes.

2.5. CARACTERIZAÇÃO METALÚRGICA E QUÍMICA DAS SUPERFÍCIES

5.1. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) E ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA (EDS)

A caracterização morfológica das apatitas é fundamental para definir seu comportamento da como biomaterial.

O equipamento de MEV consiste de uma fonte que gera um feixe de elétrons que é colimado ao passar por lentes eletromagnéticas, sendo focalizado em uma região muito pequena da amostra. Bobinas adequadamente colocadas promovem a varredura desse feixe sobre a área da amostra a ser examinada. A interação feixe-amostra gera uma série de sinais, como elétrons secundários por exemplo, que são captados por um

detector. Após a amplificação, esse sinal modula o brilho de um tubo de raios catódicos (TRC), que é varrido de forma sincronizada com a varredura da superfície da amostra, gerando uma imagem ponto a ponto da superfície examinada. A técnica é geralmente utilizada para observação de amostras espessas, ou seja, não transparentes a elétrons. A sua grande vantagem é sua excelente profundidade de foco, que permite a obtenção de imagens de superfícies de fraturas ou superfícies irregulares com alta definição.

O MEV pode formar imagens a partir de diversos mecanismos de contraste. Os mais utilizados são: contraste de número atômico (ou composicional) e o contraste topográfico.

O contraste topográfico é o mais utilizado no MEV. Ele é próprio para superfícies que contêm relevo, utilizando-se sinais produzidos pelos elétrons secundários, que são elétrons com baixa energia oriundos da superfície da amostra permitindo visualização de detalhes topográficos com elevada definição. No contraste por elétrons retroespalhados, os elétrons coletados são os de maior energia, oriundos de uma profundidade maior da amostra e cuja energia é altamente dependente do número atômico das espécies envolvidas, podendo ser usado para identificar fases com composições químicas diferentes.

Ao se acoplar num MEV um Espectrômetro por Energia Dispersiva (EDS) pode-se associar imagens de porções ou regiões da amostra com elementos químicos ali presentes.

2.5.2. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DR-X)

É a principal técnica para a caracterização estrutural, onde se determinam as diferentes substâncias e fases cristalográficas presentes, assim como os parâmetros a, b e c da célula unitária.

Os raios-X são produzidos quando elétrons são acelerados a partir do cátodo (um filamento de tungstênio) e atingem o ânodo metálico (CuKα, λ= 1.5418), mantido em um alto potencial. A desaceleração dos elétrons ao penetrar na amostra é o processo mais importante na produção de raios-X. A maior parte da energia dos elétrons é

dissipada como calor. Como resultado se obtém um espectro com picos que podem ser associados às distâncias interplanares das fases presentes. O espectro obtido pode ser então comparado com os espectros padrões disponíveis no JCPDS (Comitê de Junta de Padrões de Difração de Pós) da ASTM para os vários fosfatos de cálcio. Tratamentos matemáticos possibilitam a identificação precisa dessas fases, do grau de cristalinidade do material e do tamanho médio de cristais. Substituições aniônicas e catiônicas na rede cristalina da HA podem ser identificadas através de mudanças nas posições dos picos de DR-X.

2.5.3. ESPECTROMETRIA DE INFRAVERMELHO COM ESTÁGIO DE REFLETÂNCIA DIFUSA (IV-RD)

Enquanto o DRX pode diferenciar e identificar os fosfatos de cálcio presentes na amostra, a espectrometria de infravermelho identifica alguns elementos importantes na composição da HA, particularmente os grupos carbonato e hidróxido. Estas informações são obtidas através da excitação dos modos de energia vibratórios destes grupos moleculares dentro da estrutura do sólido.

É uma das principais técnicas para a detecção e estudo das circunvizinhanças dos íons carbonato em apatitas sintéticas e naturais. A técnica é aplicada para diferenciar íons carbonato em sítios A (substituindo grupos $(OH)^-$, bandas em 864, 1430 e 1455 cm^{-1}) e em sítios B (substituindo grupos $(PO_4)^{-3}$, bandas em 883, 1465 e 1534 cm^{-1}). É possível verificar substituições de impurezas metálicas nos principais sítios da rede cristalina (ELLIOT, 1994).

A aquisição de dados pelo método de refletância difusa permite analisar a superfície do material de forma não destrutiva, numa profundidade de aproximadamente 0,5 μm, podendo-se detectar teores na ordem de uma parte por milhão dos compostos presentes (HENCH, 1982).

2.5.4. TESTES DE ADESÃO

A avaliação da adesão é essencial para se determinar a qualidade dos recobrimentos cerâmicos sobre substratos metálicos. O teste da fita é uma avaliação qualitativa rotineiramente empregada para medir a adesão de tintas e consiste da retirada brusca de uma fita comercial (SCOTCH 3M) sobre o recobrimento. Quanto menor a quantidade de material que sai com a fita, maior será a adesão da camada.

Testes de tração e cisalhamento são os principais procedimentos utilizados para quantificar a adesão fosfato-implante devido à existência de testes padronizados. Os ensaios de tração seguem as normas ASTM C633 e F1147 e para os ensaios de cisalhamento seguem-se as normas ASTM D4501 e F1044 (WEI *et al*., 1999a).

Segundo WEI *et al*. (1999a), em ensaios de cisalhamento são utilizados um agente de ligação (resina epóxi) para remover o filme aplicando-se uma tensão de cisalhamento como mostrado na figura II.6. O ensaio de tração utiliza também resinas para a montagem do conjunto a ser ensaiado. Um ponto crítico neste teste é a possibilidade do agente de ligação penetrar através dos microporos e trincas presentes no recobrimento e ligar-se parcialmente ao substrato, comprometendo o resultado. Por isso, deve-se tomar muito cuidado ao se divulgar um resultado de adesão obtido por esta técnica.

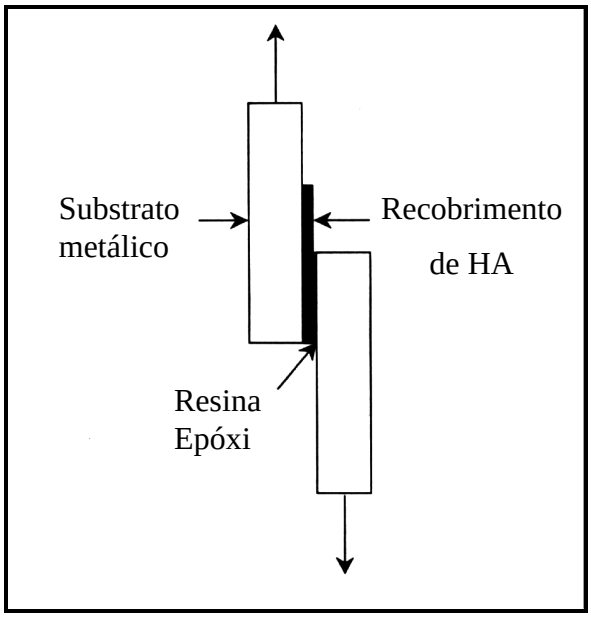


Figura II.6 – Esquema do teste de cisalhamento (ASTM F1044) (WEI *et al*.,1999a).

CAPÍTULO 3 – MATERIAIS E MÉTODOS

Conforme mencionado na revisão bibliográfica, o grande obstáculo na produção de recobrimentos cerâmicos sobre substratos metálicos é a obtenção de uma adesão adequada. Em relação a técnica de eletroforese são poucos os trabalhos sistemáticos que discutem com detalhe a influência dos parâmetros do processo do recobrimento sobre a adesão. Da mesma forma, tem sido pouco foi estudada a dependência da adesão em relação às características químicas e texturais do substrato e da hidroxiapatita usada no recobrimento. A fim de melhorar a adesão dos recobrimentos por eletroforese e de avaliar o potencial desta técnica em futuras aplicações, procurou-se, neste trabalho, utilizar substratos de titânio submetidos a diferentes tratamentos químicos e mecânicos e hidroxiapatitas com diferentes características. Em relação ao processo de recobrimento concentramos nossa investigação na influência do tempo de decantação da hidroxiapatita em solução sobre as características do material depositado.

Com isso, o trabalho foi dividido em duas etapas. Na primeira, submeteu-se chapas de titânio, comercialmente puro, a diferentes tratamentos superficiais (mecânicos e químicos) recobrindo-as posteriormente com hidroxiapatita de mesma composição, mantendo constante os parâmetros do processo. Nesta etapa, objetivou-se relacionar o(s) tratamento(s) da superfície do substrato não calcinado e após a calcinação com a adesão do recobrimento. Em função dos resultados desta primeira etapa foi definido o segundo grupo de experimentos, onde foram então empregadas hidroxiapatitas com estequiometrias diferentes.

3.1 – PRIMEIRA ETAPA

O esquema mostrado na Figura III.1 resume os experimentos realizados nesta etapa do trabalho. Em todos eles foram empregados substratos de titânio comercialmente puro, ASTM grau 2, na forma de chapas finas (20x10x0,9mm), sendo submetidas a tratamentos de superfície, químico e mecânico, conforme mostra a figura III.1.

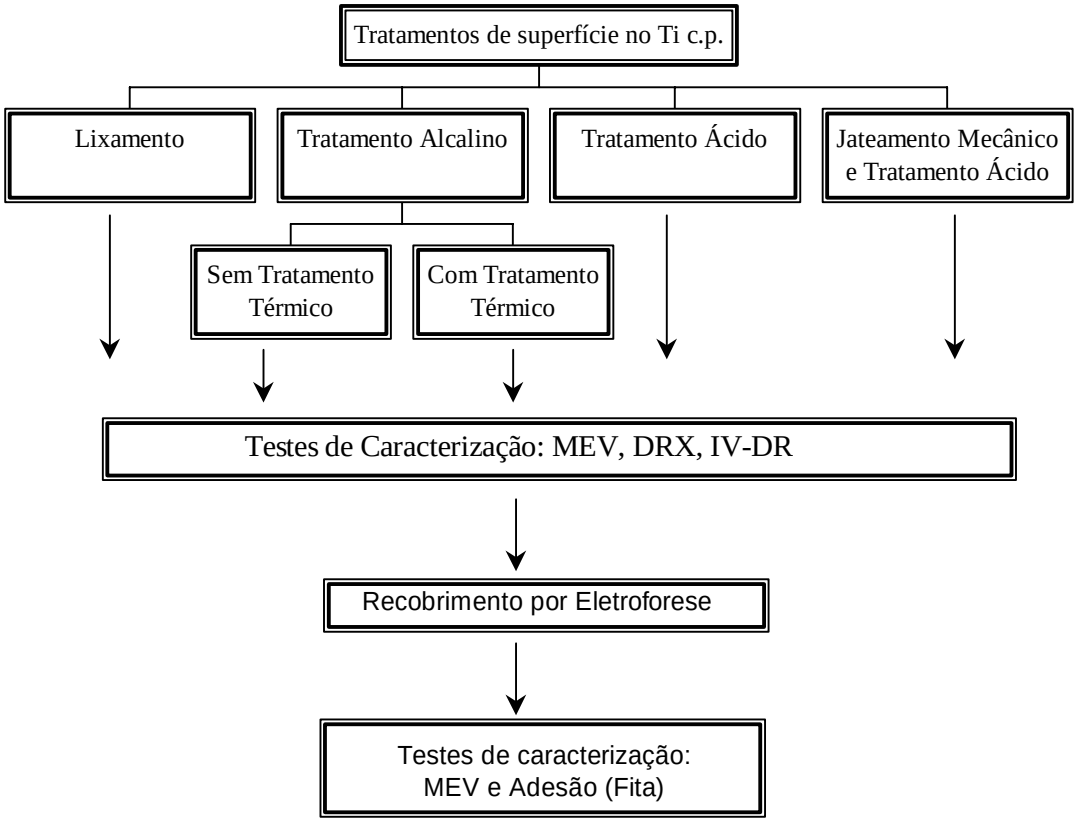


Figura III.1 – Esquema dos experimentos realizados na primeira etapa.

3.1.1 – PREPARAÇÃO DA SUPERFÍCIE DO SUBSTRATO

Lixamento

As chapas de titânio foram lixadas com lixa metalográfica de SiC de granulometria 600 e tratadas com acetona, seguido de uma lavagem com uma solução 30% de HNO_3 e água bidestilada. As lavagens com acetona e água bidestilada foram realizadas em ultra-som em duas etapas de 10 minutos, cada uma. Estes tratamentos tiveram como objetivo a homogeneização da camada de TiO_2 (passivação) e a retirada de resíduos e impurezas adquiridas nos processos anteriores. A chapa de titânio apenas lixada foi utilizada como superfície de referência.

Tratamento Alcalino

Seguiu-se o procedimento adotado por KIM *et al.* (1999b), onde chapas de titânio previamente lixadas foram tratadas com uma solução NaOH 5M a 60^{o}C por 24

horas. Após serem retiradas da solução, as amostras eram lavadas com água bidestilada e secas à temperatura ambiente. Parte das chapas foram submetidas adicionalmente a tratamento térmico (600^{o}C) num forno tubular com fluxo de N_2, utilizando-se uma taxa de aquecimento de 300^{o}C h^{-1}. Após atingir a temperatura de 600^{o}C, as chapas permaneceram por 1 hora a esta temperatura, sendo em seguida resfriadas a uma taxa de 55^{o}C h^{-1}.

Após o tratamento alcalino a superfície do substrato foi caracterizada por Espectroscopia do Infravermelho com Transformada de Fourier, com Estágio de Refletância Difusa (IV-RD, NICOLET, modelo 520) e Difração de Raios-X (DRX, SEIFERT-FPM GmbH).

Nas medidas de infravermelho pela técnica de refletância difusa, as amostras foram colocadas num porta-amostra para análise.

As medidas de DRX foram processadas num difratrômetro de pó operando com radiação de Cukα (λ= 1,5418 Å) a 40 kV e 40 mA. Os espectros foram obtidos no modo passo a passo no intervalo angular de 21 a 31^{o} em 2θ e amplitude de passo de 0,01 graus/s.

Tratamento Ácido

Seguiu-se o tratamento realizado por ZHITOMIRSKY & GAL-OR (1997), onde chapas de titânio previamente lixadas foram submetidas a um tratamento eletrolítico com uma solução 8% de H_3PO_4 aplicando-se um potencial de 20 ($\pm$ 1) V por 10 minutos. A fonte estabilizada TECTROL (0-30V) modelo TC 30-01 e o multímetro MINIPA modelo ET-2020 foram utilizados para aplicação do potencial e leitura da corrente, respectivamente. Após serem retiradas da solução, as amostras foram lavadas com água bidestilada e secas à temperatura ambiente.

As técnicas Espectroscopia do Infravermelho com Estágio de Refletância Difusa (IV-RD) e Difração de Raios-X (DRX) foram empregadas para caracterizar a composição da superfície do titânio, após tratamento.

As medidas de DRX foram processadas conforme procedimento utilizado anteriormente e os espectros foram obtidos no modo passo a passo no intervalo angular de 31 a 45^{o} em 2θ e amplitude de passo de 0,01 graus/s.

Jateamento Mecânico

Uma chapa de titânio de 500x500 mm foi submetida a jateamento com partículas de Al_2O_3 com granulometria média de 65 μm. Conforme mostrado por DINIZ *et al*. (2000a), após o jateamento é necessário tratar o substrato com uma solução de 4% de HF e 8% de H_2O_2 para retirada de partículas de Al_2O_3 que ficam a ele fortemente aderidas. Além disso, o ataque químico promove a suavização da topografia superficial do titânio. A rugosidade média após o tratamento químico foi de 0,80 ± 0,14 μm (DINIZ *et al*., 2000b).

A caracterização morfológica de todos substratos foi realizada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV, Zeiss, Modelo DMS 940A) em conjunto com Espectrometria de Energia Dispersiva (EDS, OXFORD-LINK EXII). Para obter melhor contraste das imagens foi necessário recobrir as amostras com ouro.

3.1.2 – PREPARAÇÃO DA HIDROXIAPATITA

O pó de hidroxiapatita estequiométrica utilizado, sintetizado no Laboratório de Materiais Biocerâmicos (CBPF), foi obtido por via úmida a partir da adição de fosfato dibásico de amônio ($(NH_4)_2HPO_4$) sobre uma solução de nitrato de cálcio ($Ca(NO_3)_2.4H_2O$). A temperatura foi controlada em 80^{o}C e o pH na faixa de 10-11 com a adição de NH_3. Após lavagem do material com água MilliQ para retirada do excesso de amônia, o pó foi seco em estufa a 100^{o}C, moído em gral e peneirado numa malha de 65 mesh. O pó de hidroxiapatita foi armazenado em frasco de vidro, lacrado e mantido num dessecador.

O pó de hidroxiapatita foi caracterizado por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Difração por Raios-X (DRX) e Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma Induzido (ICP-AES, OPTIMA 3000 PERKIN-ELMER). Amostras calcinadas a 800^{o}C foram analisadas por Difração por Raios-X (DRX) para verificação de possíveis transformações de fase e da estabilidade cristalográfica do material sintetizado. Este tratamento foi realizado no forno tubular com fluxo de N_2 utilizando uma taxa de aquecimento de 200^{o}C h^{-1}. Ao atingir 800^{o}C, as amostras permaneceram a esta temperatura por 2 horas, sendo posteriormente resfriadas a uma taxa de 50^{o}C h^{-1}. Foram medidos os parâmetros de rede do material verde e sinterizado utilizando o progeama CELREF e a ficha padrão JCPDS-9432 da hidroxiapatita. O mesmo procedimento foi feito com a hidroxiapatita já depositada no substrato de titânio.

Os espectros de DRX foram obtidos no modo passo a passo no intervalo angular de 10 a 100^{o} em 2θ e amplitude de passo de 0,02 graus/s.

3.1.3 – RECOBRIMENTO POR ELETROFORESE

Os recobrimentos foram realizados utilizando os equipamentos ilustrados na figura III.2. Um fio de platina na forma espiral (45mm x 4mm) e uma chapa de titânio foram usados como anodo e catodo respectivamente, estando fixos a 4cm de distância um do outro.

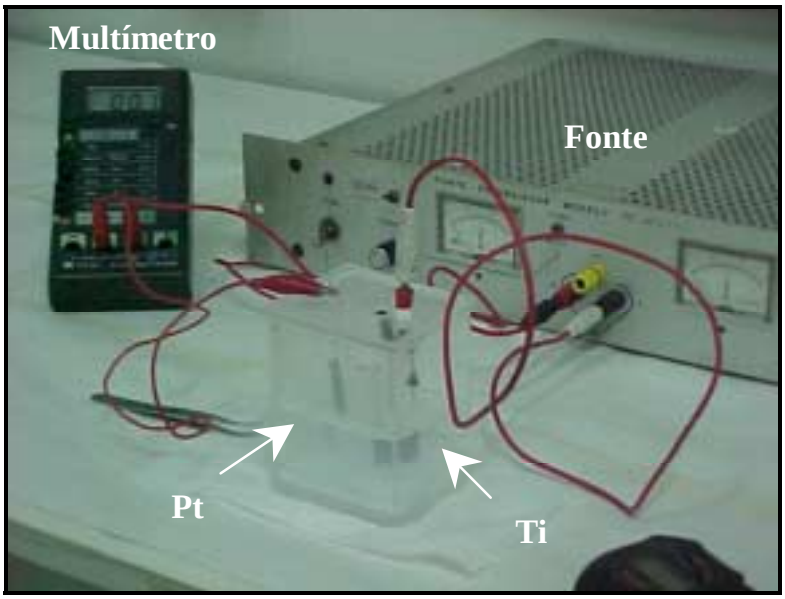


Figura III.2 – Esquema utilizado na deposição por eletroforese.

Foram utilizados a mesma fonte estabilizada e multímetro descritos no item 3.1.1. Nas deposições foram empregadas 0,5g de hidroxiapatita em 100ml de etanol, seguindo o procedimento descrito por WEI *et al*. (1999a). A esta suspensão foram adicionados 3,5ml de HCl 1M a fim de se obter uma estabilização da dispersão (MORAES, 1999).

Para obter a dispersão, o pó foi agitado por 10 minutos com auxílio de uma haste de vidro e em ultra-som por 30 minutos (WEI *et al*., 1999a). Depois o sistema foi deixado em repouso por 1 hora a fim de que partículas mais grosseiras e aglomerados decantassem (ZHITOMIRSKY & GAL-OR , 1997).

Os recobrimentos foram obtidos aplicando-se 24 (± 1) V durante 2 minutos. As chapas foram cuidadosamente retiradas da cuba e secas com auxílio de um secador.

Uma parte dos substratos recobertos foram sinterizados a 800^{o}C, conforme procedimento descrito anteriormente (item 3.1.2), a fim de comparar a adesão entre os recobrimentos não submetidos a calcinação e os calcinados a 800 ^{o}C.

A morfologia dos recobrimentos obtidos foi caracterizada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

A adesão foi avaliada de forma qualitativa pelo método da fita (scotch tape) que é usada para verificação de qualidade de tintas (ABNT, 1987). Para diminuir a faixa de erro, a fita da marca Scotch 3M foi pressionada na metade da extensão do recobrimento por aproximadamente 3 minutos e retirada rapidamente. Todas as chapas assim ensaiadas foram analisadas em MEV onde foi observada a superfície do recobrimento antes e após teste de adesão.

Nesta etapa relacionou-se os diferentes tratamentos superficiais no titânio com a adesão do hidroxiapatita no substrato metálico. Um destes tratamentos superficiais, cujo recobrimento apresentou uma adesão satisfatória, foi selecionado para ser usado nos experimentos referentes à segunda etapa deste trabalho que será discutida a seguir. A adesão do recobrimento foi considerado satisfatória quando pouco ou nenhum material foi removido pela fita, não comprometendo sua homogeneidade.

3.2 – SEGUNDA ETAPA

Nesta etapa, foram avaliadas as características dos recobrimentos com hidroxiapatitas com diferentes estequiometrias e características texturais. Posteriormente, foi feito um estudo da influência do tempo de decantação nas características dos recobrimentos obtidos por eletroforese utilizando-se duas hidroxiapatitas com estequiometrias distintas. Em seguida, foram avaliadas as características dos recobrimentos sobre os substratos tratados conforme descrição feita anteriormente (primeira etapa do trabalho).

3.2.1. – SELEÇÃO DAS HIDROXIAPATITAS

Foram selecionadas duas hidroxiapatitas: uma com estequiometria próxima a razão Ca/P 1,67 e outra deficiente em cálcio, razão Ca/P < 1,67. A primeira delas foi utilizada na primeira etapa do trabalho.

A segunda hidroxiapatita escolhida foi sintetizada utilizando-se uma solução pobre em cálcio, gerando assim um pó com uma razão molar Ca/P menor (*deficiente em cálcio*). A utilização desta hidroxiapatita teve como objetivo verificar os efeitos da estequiometria no recobrimento obtido por eletroforese. Este material foi caracterizado conforme procedimento realizado com a hidroxiapatita estequiométrica (item 3.1.2).

3.2.2 – INFLUÊNCIA DO TEMPO DE DECANTAÇÃO

Como foi observado anteriormente, o processo de deposição da HA sobre o titânio é antecedido por uma etapa de decantação da cerâmica em solução. Esta fase é de grande importância para o futuro recobrimento pois é nela onde se realiza a seleção da faixa de tamanho de cristal que serão posteriormente depositados no substrato metálico. Segundo ZHITOMIRSKY & GAL-OR (1997), o tempo de 1 hora seria suficiente para evitar a presença de partículas grandes e aglomeradas no recobrimento. Entretanto, o autor não discute como o tempo de decantação influi nas características do recobrimento e na adesão.

Neste trabalho, foram preparados recobrimentos sobre o substrato previamente lixado, nas condições empregadas anteriormente (24 (±1) V por 2 min), de hidroxiapatita estequimétrica (E) e deficiente (D) após tempos de 0, 30, 60, 120 e 180 minutos de sedimentação. A morfologia dos recobrimentos obtidos foi analisada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

3.2.3 – RECOBRIMENTO DE HIDROXIAPATITAS ESTEQUIOMÉTRICA E DEFICIENTE

A comparação entre o recobrimento obtido utilizando a hidroxiapatita estequiométrica (E-HA) e deficiente (D-HA) foi feita utilizando-se substratos jateados mecanicamente com Al_2O_3 e tratados com HF, respectivamente. Apesar de haver variação no tempo ótimo de sedimentação para ambas as HA, optou-se por trabalhar com o tempo fixo de 1 hora. Foram preparados recobrimentos aplicando-se um potencial de 24 (±1) V durante 2 minutos.

Parte das amostras foram sinterizadas a 800^{o}C, seguindo procedimento adotado na primeira parte. Os recobrimentos obtidos foram analisados por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Difração por Raios-X (DRX), Espectroscopia do Infravermelho com Estágio de Refletância Difusa (IV-RD). A adesão foi avaliada pelo teste qualitativo da fita, como foi descrito anteriormente.

Como os recobrimentos são pouco espessos, os difratogramas foram obtidos no modo passo a passo no intervalo angular de 25 a 35^{o} em 2θ e amplitude de passo de 0,01 graus/s. Esta faixa angular contém as bandas principais da hidroxiapatita, facilitando sua identificação. Para se obter melhor definição do espectro de Raios-X foram preparados recobrimentos mais espessos, empregando-se para tal o tempo de deposição de 5 minutos.

A fim de estimar a espessura dos recobrimentos sinterizados foi necessário embutir as amostras em resinas para obter cortes transversais. Foram obtidas imagens da seção transversal por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

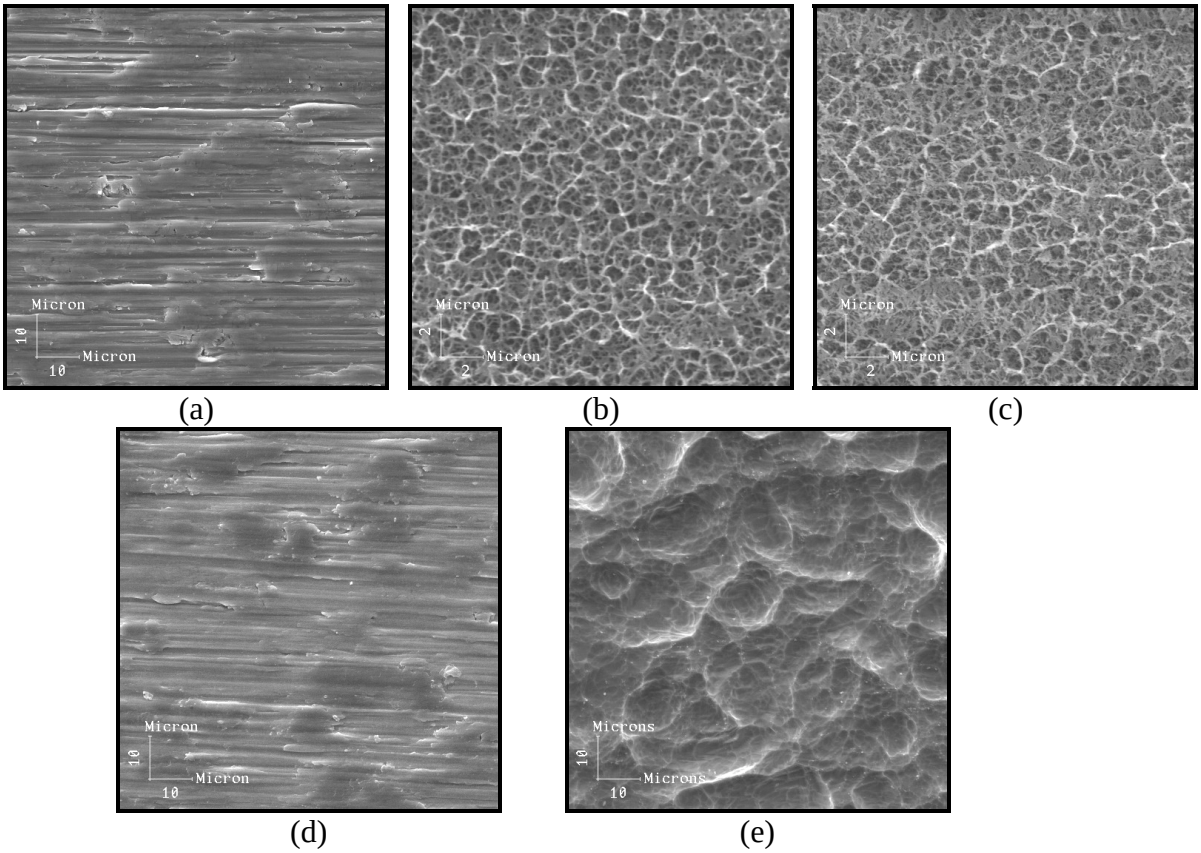
CAPÍTULO 4 – RESULTADOS

4.1. – PRIMEIRA ETAPA

Neste capítulo são apresentados os resultados da caracterização da superfície dos substratos de titânio após diferentes tratamentos, as características do pó que foram posteriormente utilizados na deposição por eletroforese e os recobrimentos obtidos com as superfícies tratadas.

4.1.1 – ANÁLISE DO SUBSTRATO

A morfologia das superfícies do titânio c.p. lixado (referência) e tratado com os diferentes procedimentos (item 3.1.1), obtida por MEV, pode ser observada na figura IV.1.



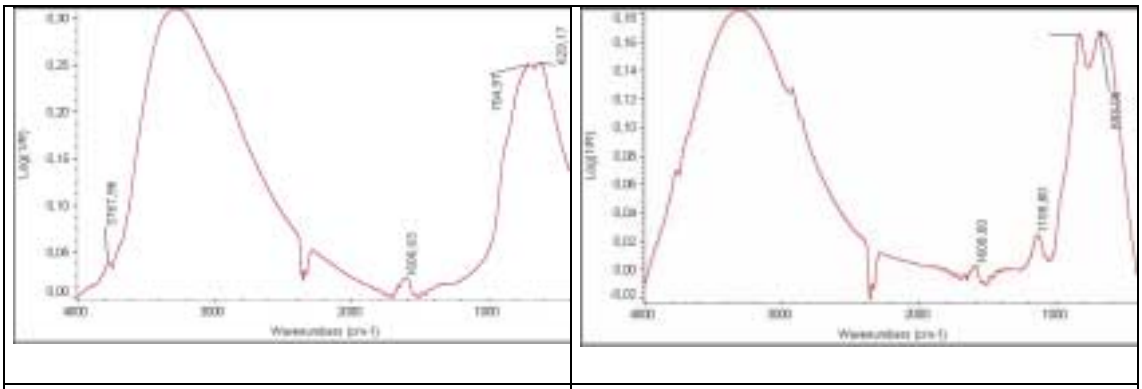
(a) (b) (c)

(d) (e)

Figura IV.1 – Micrografias dos substratos previamente ao recobrimento: (a) lixado (1000x); (b) tratado com NaOH 5M (5000x); (c) tratado com NaCl 5M e tratamento térmico adicional a 600^{o}C (5000x); (d) tratado com solução 8% de H_3PO_4 (1000x); (e) jateado com Al_2O_3/HF (1000x).

A morfologia das superfícies de titânio que sofreram tratamento com NaOH 5M e a que adicionalmente foi tratada termicamente são mostradas nas figuras IV.1b e IV.1c, respectivamente. Ambas as superfícies apresentam uma rugosidade microestrutural. Na figura IV.1d podemos verificar que a superfície do substrato que sofreu tratamento com 8% de H_3PO_4 não apresentou mudança morfológica em relação à placa lixada, figura IV.1a. O substrato jateado com Al_2O_3, mostrado na figura IV.1e apresenta uma rugosidade macroestrutural.

Os espectros obtidos pela análise de espectroscopia no infravermelho para o substrato tratado com NaOH 5M sem e com tratamento térmico posterior são mostrados nas figuras IV.2a e VI.2b, respectivamente.



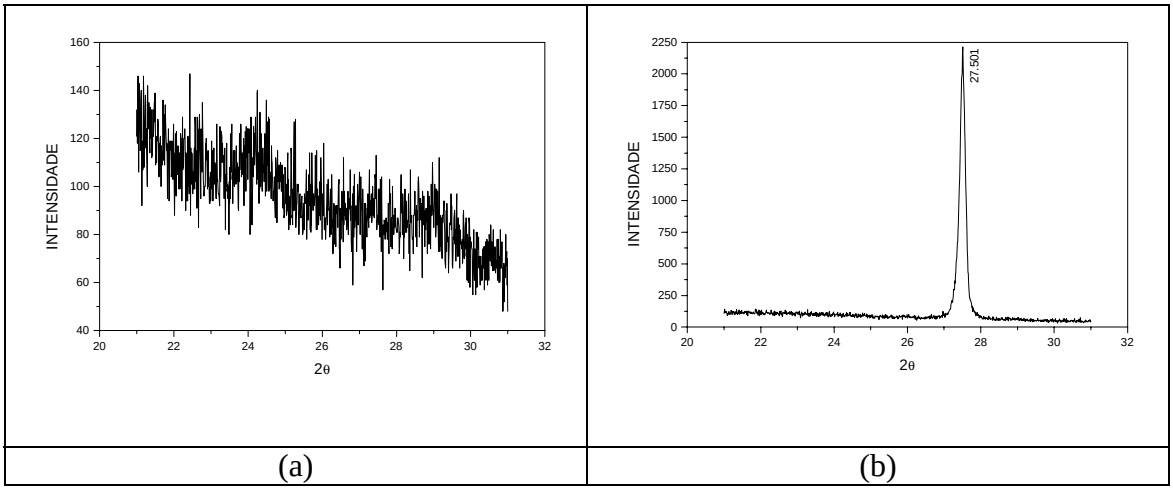
(a) (b)

Figura IV.2 - Espectro de infravermelho obtido por refletância difusa do substrato de titânio tratado com: (a) NaOH 5M; (b) NaOH 5M e posterior tratamento térmico.

O espectro da figura IV.2a apresenta uma banda larga na faixa de 500-700 cm^{-1}, o que indica a presença do grupamento $(TiO_3)^{-2}$ (titanato). A banda 1606 cm^{-1} e a banda larga em torno de 3300 cm^{-1} são atribuídas à presença de água superfícial. A banda 3767 cm^{-1} deve-se a presença do grupamento $(OH)^-$. Na figura IV.2b podemos verificar basicamente o mesmo perfil mostrado na figura IV.2a, sendo que o dublete na região entre 500-700 cm^{-1} ficou mais evidente, podendo indicar o aumento de cristalinidade.

A presença de titanato de sódio sobre essas superfícies não é possível de ser detectado por DRX conforme mostrado na figura IV.3. A figura VI.3b mostra a

presença de um pico em 27,501 graus característica do rutilo (TiO_2) em amostras tratadas a 600^oC.



(a) (b)

Figura IV.3 – Difratrograma da superfície do substrato de titânio tratado com: (a) NaOH 5M; (b) NaOH 5M e posterior tratamento térmico (pico referente à presença de rutilo (TiO_2).

.

O espectro de infravermelho obtido pela técnica de refletância difusa do substrato tratado com uma solução 8% de H_3PO_4 é mostrado na figura IV.4. A presença das bandas 1116, 990, 612, 552 e 433 cm^{-1} caracterizam a presença do ânion fosfato (PO_4^{-3}), comprovando assim a incorporação deste grupamento na superfície do metal tratado. A banda em torno de 1600 cm^{-1} e a banda larga em torno de 3300 cm^{-1} indicam a presença de água.

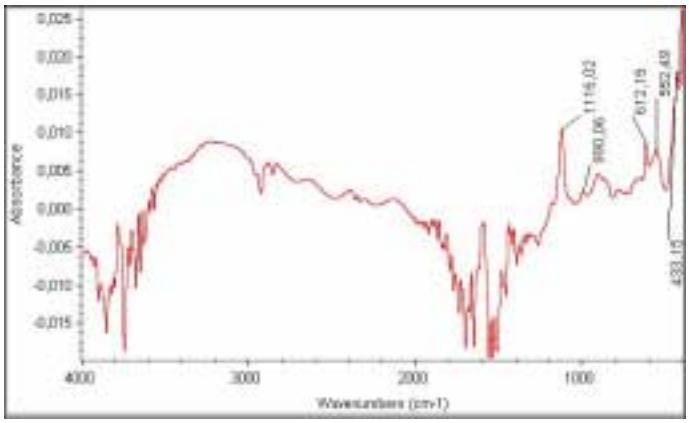


Figura IV.4 - Espectro de infravermelho obtido por refletância difusa do substrato de titânio tratado eletroliticamente com solução de 8% de H_3PO_4.

Como mostra a figura IV.5 não foi possível detectar a incorporação do fósforo na superfície do titânio tratada com H_3PO_4 por difração de Raios-X.

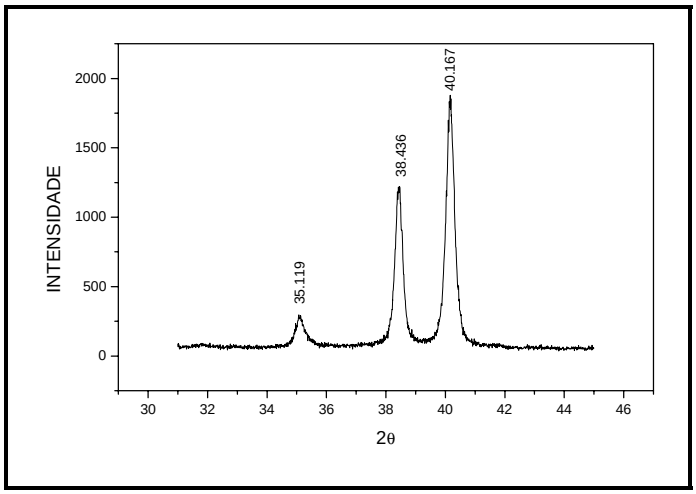


Figura IV.5 – Difratrograma da superfície do titânio tratado com H_3PO_4 (todas as bandas são referentes ao titânio).

4.1.2 – CARACTERÍSTICA DA HIDROXIAPATITA

Para facilitar a análise e comparação, os resultados da caracterização da hidroxiapatita estequiométrica serão apresentados no item 4.2.1, conjuntamente com os resultados da hidroxiapatita deficiente em cálcio.

4.1.3 – SUBSTRATOS RECOBERTOS

A morfologia dos recobrimentos (24 ± 1 V e 2 min, figura IV.1) em substratos submetidos a tratamentos superficiais são mostrados nas figuras IV.6 (superfície lixada), IV.7 (superfície tratada com NaOH), IV.8 (superfície tratada com NaOH e tratamento térmico), IV.9 (superfície tratada com H_3PO_4) e IV.10 (superfície tratada com Al_2O_3/HF). Nas figuras são apresentadas as imagens obtidas em MEV do recobrimento verde e sinterizado a 800^oC, antes e após o teste de adesão.

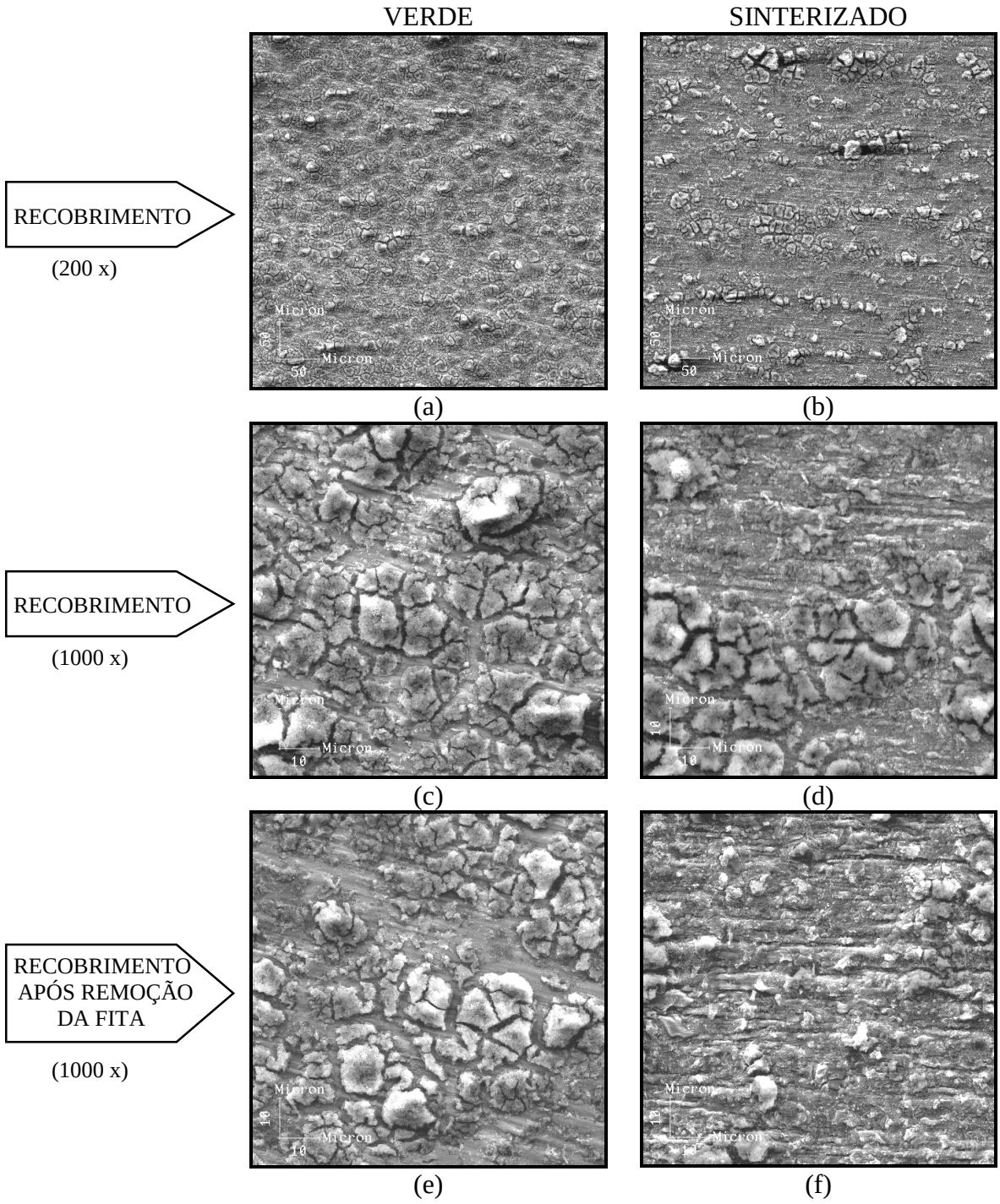


Figura VI.6 – Micrografias (MEV) do recobrimento obtido sobre o titânio lixado (Condição: 1 h de pré-sedimentação, 24 ± 1 V e 2 minutos de deposição).

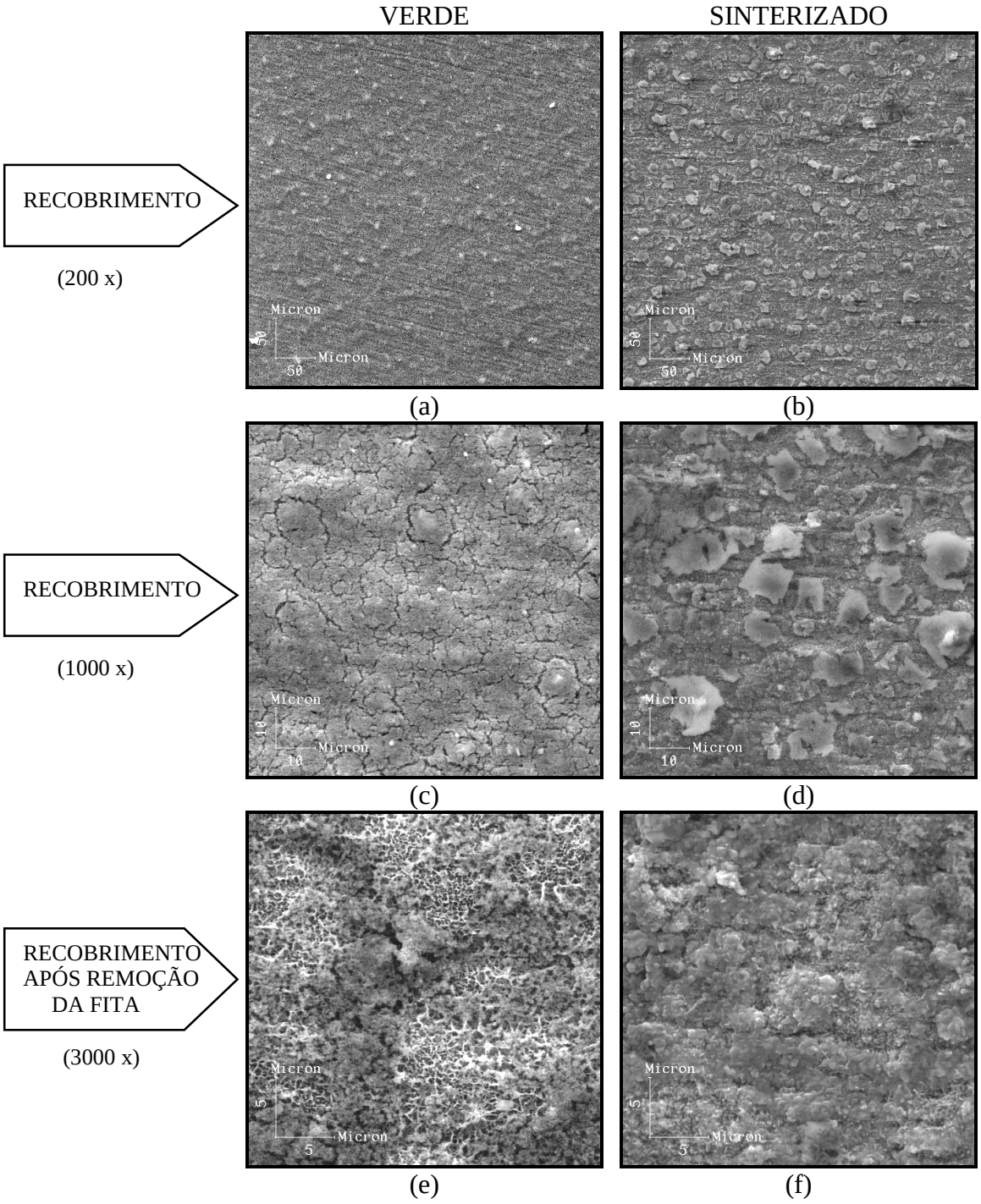


Figura VI.7 – Micrografias (MEV) do recobrimento obtido sobre o titânio tratado com NaOH 5M (Condição: 1 h de pré-sedimentação, 24 ± 1 V e 2 minutos de deposição).

.

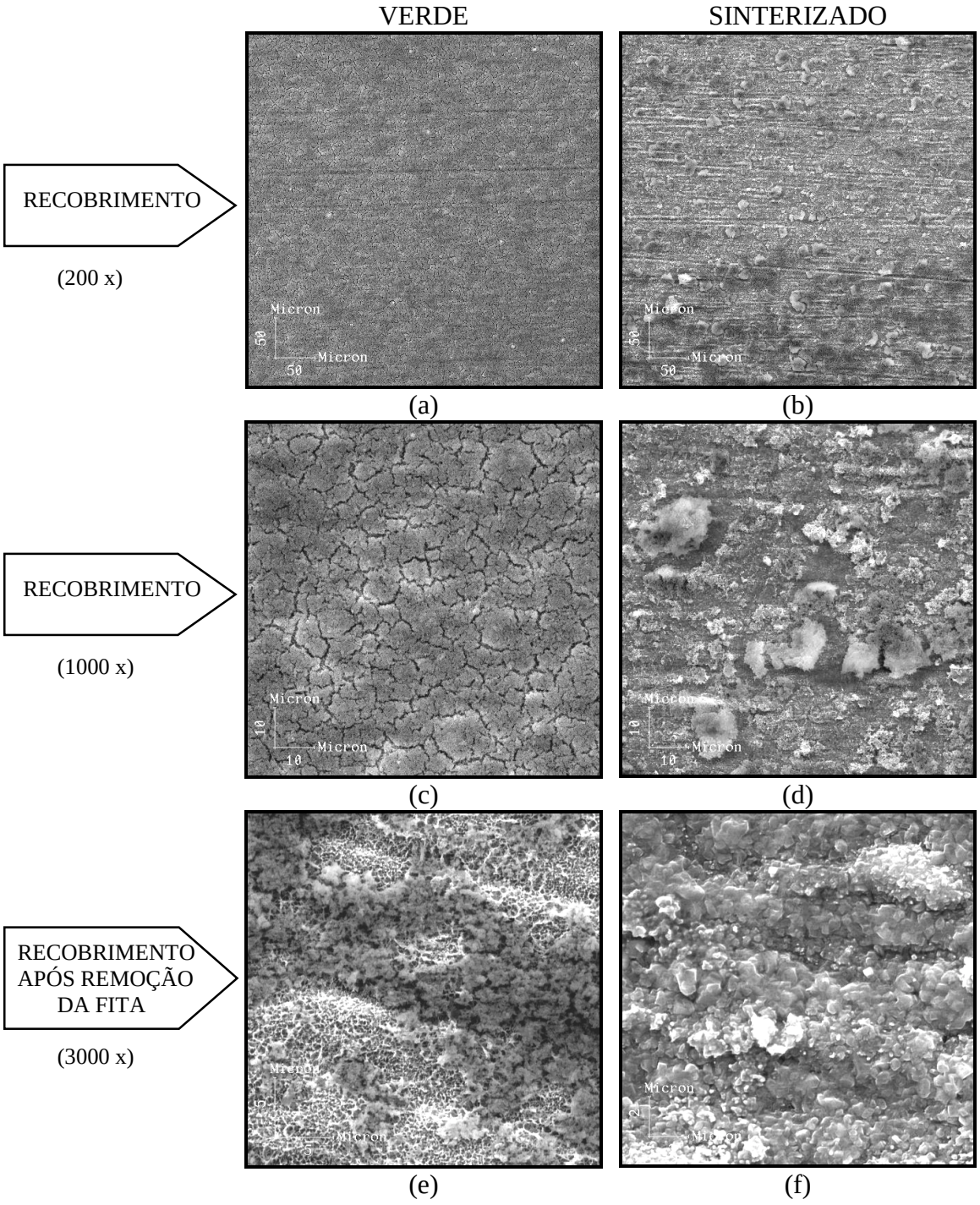


Figura VI.8 – Micrografias (MEV) do recobrimento obtido sobre o titânio tratado com NaOH 5M e adicional tratamento térmico a 600^{o}C (Condição: 1 h de pré-sedimentação, 24 ± 1 V e 2 minutos de deposição).

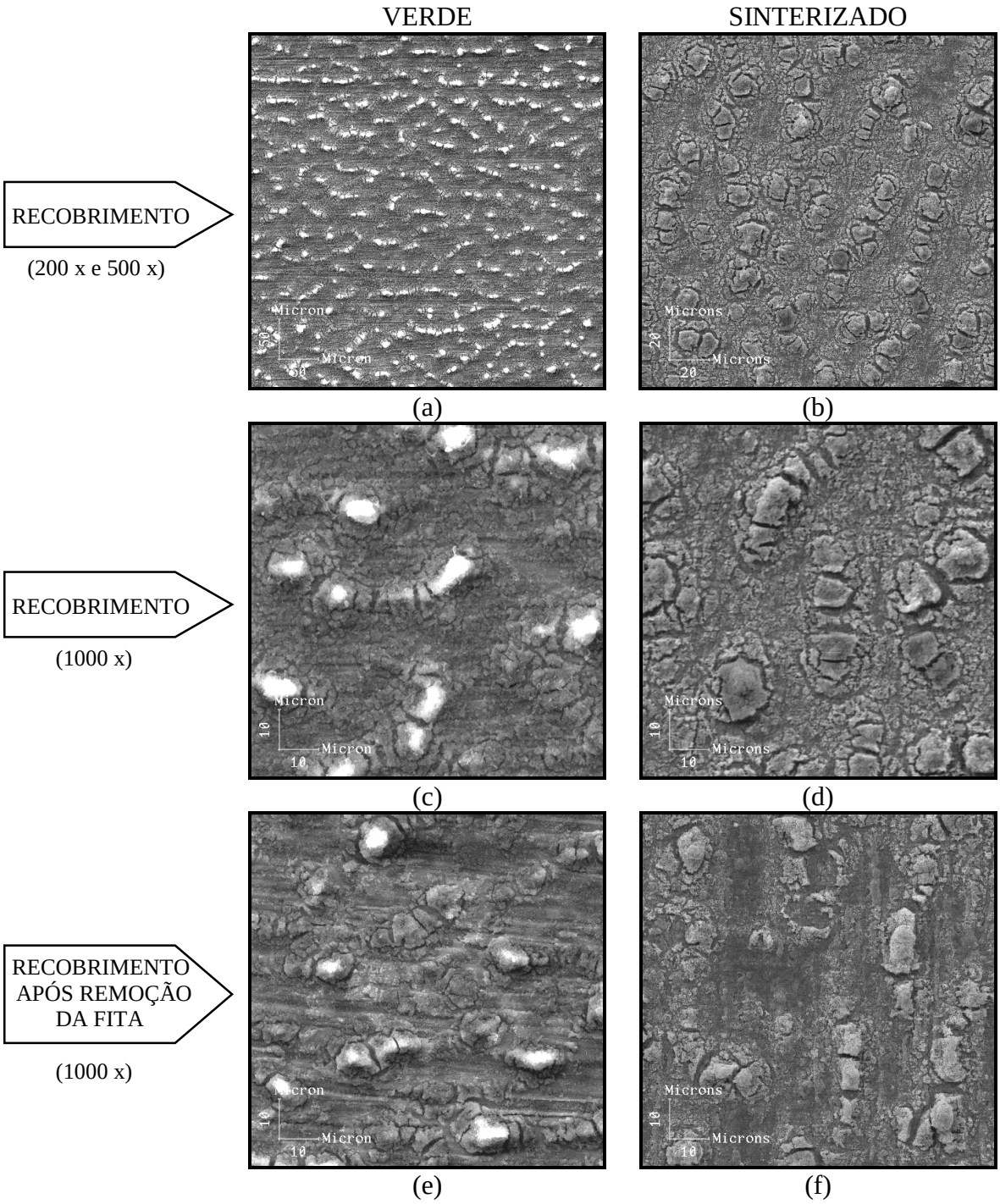


Figura VI.9 – Micrografias (MEV) do recobrimento obtido sobre o titânio tratado com solução 8% de H_3PO_4 (Condição: 1 h de pré-sedimentação, 24 ± 1 V e 2 minutos de deposição).

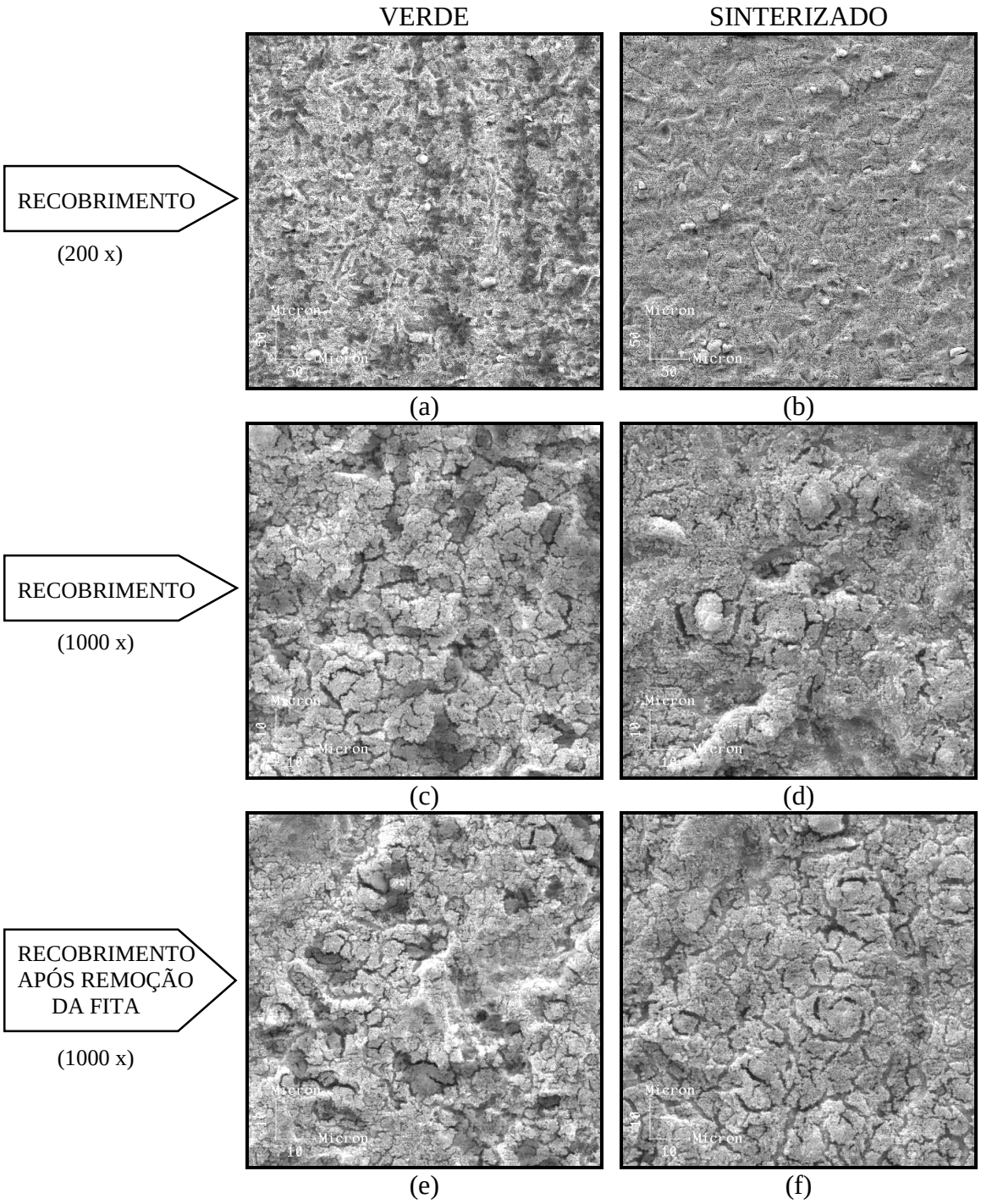


Figura VI.10 – Micrografias (MEV) do recobrimento obtido sobre o titânio jateado com Al_2O_3 (Condição: 1 h de pré-sedimentação, 24 ± 1 V e 2 minutos de deposição).

A micrografia do recobrimento de hidroxiapatita estequiométrica sobre a superfície lixada, figuras IV.6a e IV6c, mostra a existência de craquelados, porém o mapeamento por EDS de cálcio nesta região indica uma distribuição homogênea deste elemento por toda área. Ao se aplicar o teste da fita sobre esta superfície verifica-se que ocorre a retirada de parte do recobrimento, mostrado na figura IV.5e. Já no recobrimento sinterizado, mostrado na figura IV.6d, foi retirada uma menor quantidade de material, figura VI.6f, indicando o aumento da adesão com a densificação da hidroxiapatita.

As figuras IV.7a e IV.7c mostram a superfície do recobrimento de hidroxiapatita sobre a superfície de titânio tratado com NaOH 5M. Observa-se que o mesmo se apresenta homogêneo e craquelado. Após o teste de adesão, grande parte do recobrimento foi retirada, figura IV.7e. Ao sinterizar o material, figura VI.7d, verifica-se a presença de algumas porções de material densificado que são retiradas no teste de adesão. O recobrimento sinterizado após o teste de adesão é mostrado na figura IV.7f.

As figuras IV.8a e IV.8c mostram a superfície do recobrimento cujo substrato sofreu tratamento com NaOH 5M e adicional tratamento térmico a 600^{o}C. A superfície do recobrimento verde apresenta-se ligeiramente mais craquelada que o recobrimento obtido na figura IV.7c. Verifica-se que uma grande quantidade de material foi removida após o teste de adesão expondo o substrato, como mostram as micrografias do recobrimento, figura IV.8e. O recobrimento sinterizado apresenta menor número de porções densificadas, figura IV.8d. A micrografia do recobrimento após ser submetido ao teste de adesão é mostrado na figura VI.8f.

A microestrututa do recobrimento de hidroxiapatita sobre o titânio previamente tratado com H_3PO_4 é mostrada nas figuras IV.9a e IV.9c. Observa-se um depósito homogêneo, com alguns pontos preferenciais de deposição uniformemente distribuídos por toda placa. Nestes pontos o EDS revelou uma maior concentração dos elementos cálcio e fósforo. A superfície do recobrimento após ser submetido ao teste de adesão pode ser observada na figura IV.9e. Verifica-se a pequena perda de material, situado provavelmente em regiões de deposição preferencial, não comprometendo assim a homogeneidade final do recobrimento. Após a sinterização, o recobrimento (figura IV.9d) apresenta as regiões de deposição preferencial densificadas e craqueladas,

algumas destas foram retiradas no teste de adesão. A micrografia do recobrimento após o teste de adesão é mostrada na figura IV.9f.

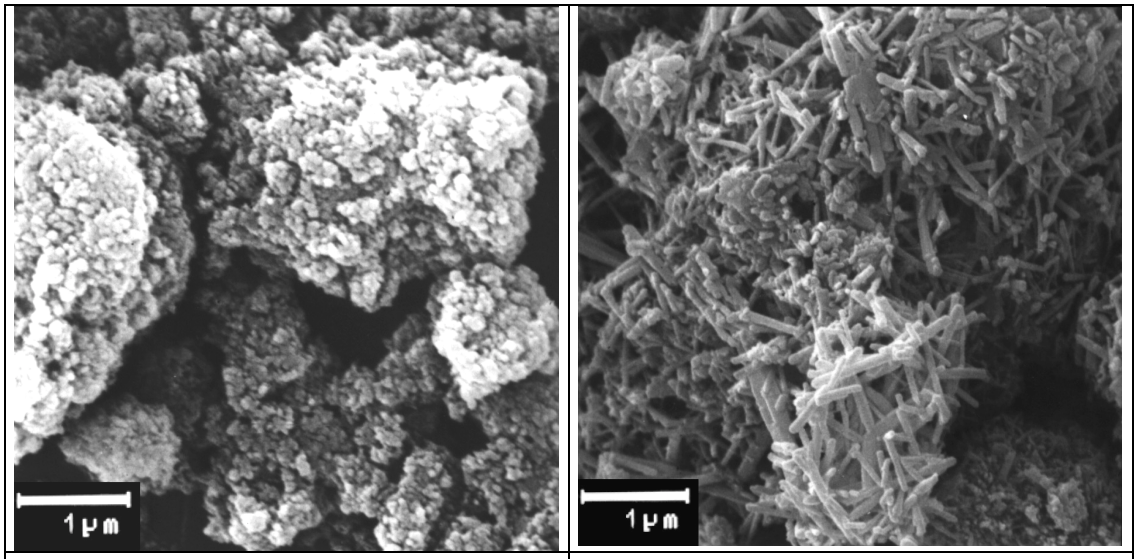
As figuras VI.10a e IV.10c apresentam a superfície do recobrimento de hidroxiapatita sobre o substrato jateado. Observa-se a presença de alguns craquelados, mas não há exposição do substrato. Ocorre retirada de material no teste de adesão, mas também neste caso o substrato não fica exposto, como foi comprovado pelo mapeamento do elemento cálcio nesta região. A micrografia do recobrimento após o teste de adesão é mostrada nas figuras IV.10e. Conforme esperado, o recobrimento apresentou maior aderência após sinterização (figura V.10c) como mostrado na micrografia do recobrimento após teste de adesão (figura IV.10f).

4.2 – SEGUNDA ETAPA

Serão apresentados os resultados das características das diferentes hidroxiapatitas selecionadas. A seguir, os resultados do estudo da influência do tempo de decantação e as características dos recobrimentos obtidos utilizando-se hidroxiapatitas estequiométrica e deficiente em cálcio.

4.2.1 – CARACTERIZAÇÃO DA HIDROXIAPATITA

A morfologia dos cristais obtida por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para a hidroxiapatita estequiométrica e hidroxiapatita deficiente em cálcio é mostrada na figura IV.11a e IV.11b respectivamente. Pode-se verificar que o material deficiente em cálcio apresenta cristais de forma alongada, quando comparada com o estequimétrico.



(a) (b)

Figura IV.11 – Morfologia do pó (verde) de hidroxiapatita: (a) estequiométrica; (b) deficiente em cálcio (15.000x).

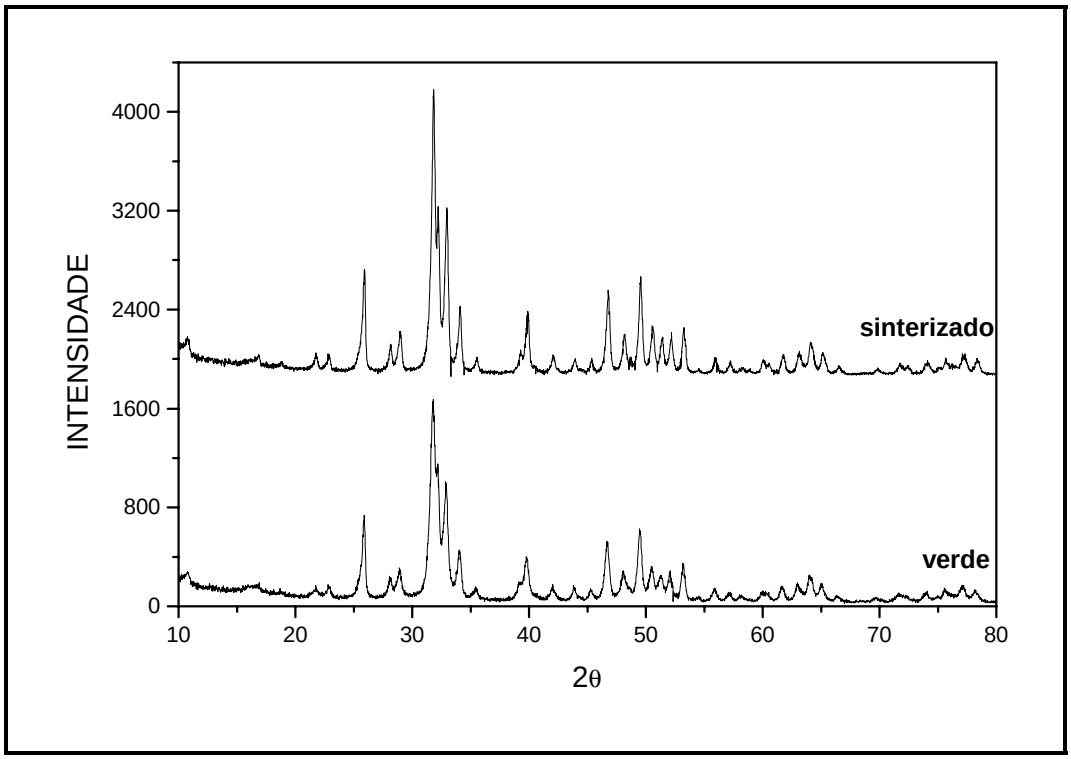
O resultado de razão molar Ca/P obtida pelo método de Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma Induzido (ICP) para a hidroxiapatita estequiométrica (E-HA) e para a hidroxiapatita deficiente (D-HA) são mostrados na tabela 1.

Tabela 1: Resultados da caracterização da E-HA e D-HA.

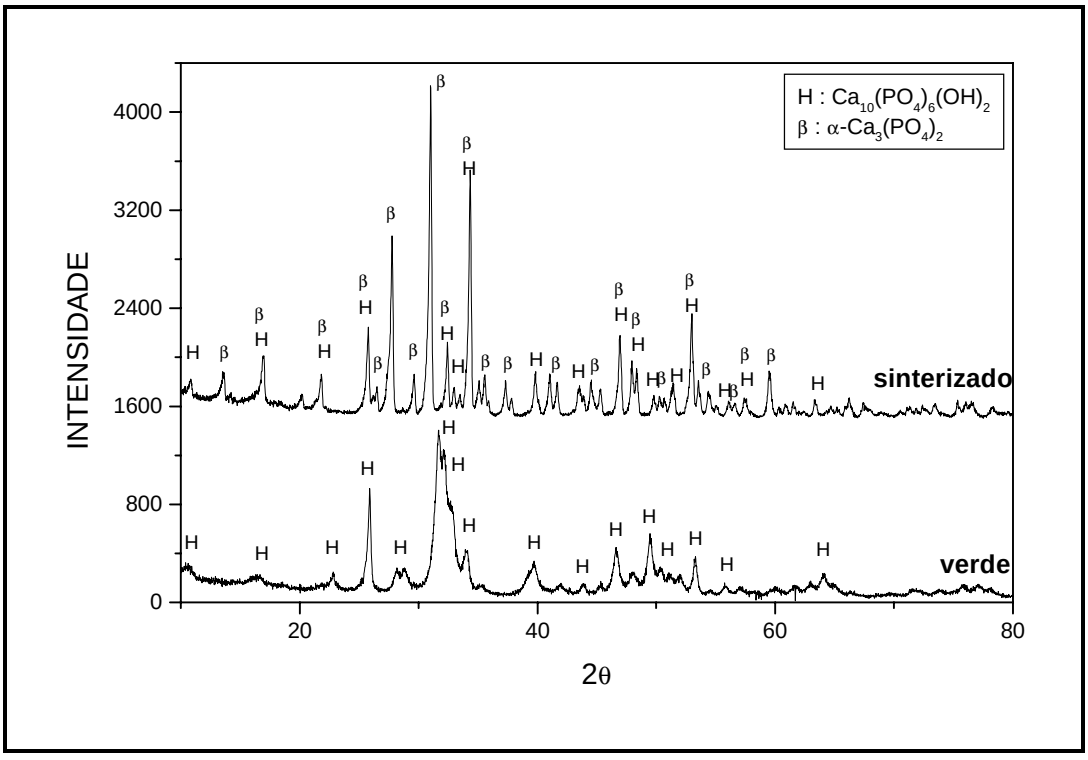
	E-HA		**D-HA**	
Razão Molar Ca/P	1,66 ± 0,04		1,49 ± 0,04	
Parâmetros de rede (Å)	verde	sinterizado	verde	sinterizado
	a = b = 9,4275 c = 6,8854	a = b = 9,4012 c = 6,8714	a = b = 9,4980 c = 6,8754	*

* A estrutura se decompôs formando β-$Ca_3(PO_4)_2$.

A figura IV.12 apresenta os difratogramas de Raios-X das duas hidroxiapatitas selecionadas, tanto do material verde quanto do sinterizado a 800^{o}C. Para a hidroxiapatita estequiométrica ocorreu, como esperado, um aumento da cristalinidade com a sinterização e houve a diminuição dos parâmetros de rede (tabela 1), não sendo constatada a decomposição da estrutura e a formação de outros fosfatos de cálcio (figura IV.12a). Picos referentes ao composto β-fosfato tricálcico (β-$(Ca)_3(PO_4)_2$) foram identificados na D-HA sinterizada (figura IV.12b). Comparando os dois difratogramas de DRX, constata-se que a D-HA parece menos cristalina que a E-HA.



(a)

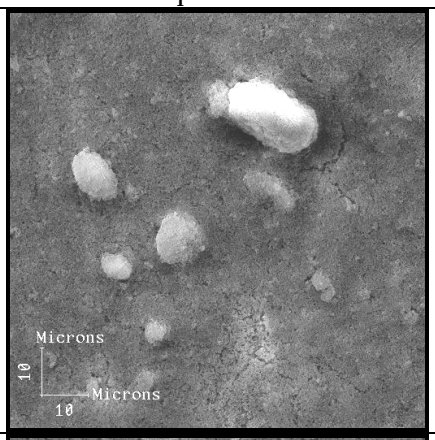
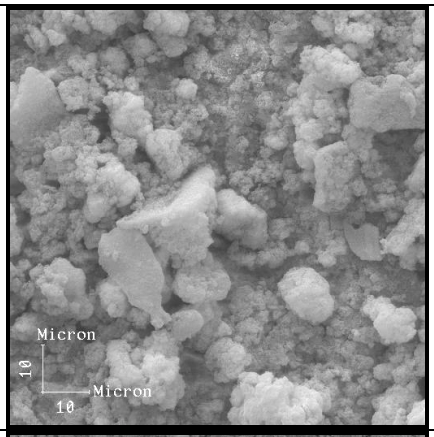
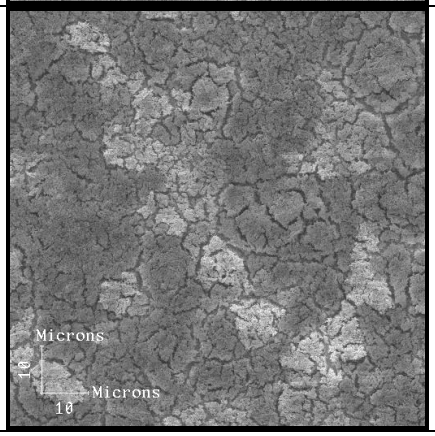
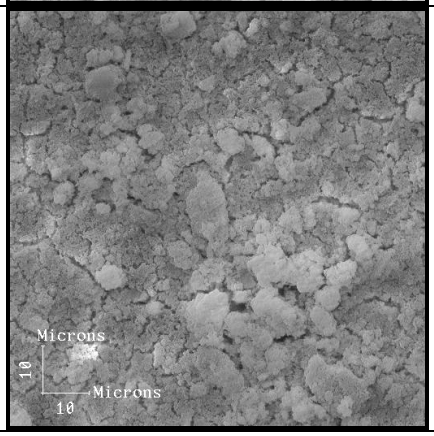


(b)

Figura IV.12 – Difratogramas do pó verde e sinterizado a 800°C para: (a) hidroxiapatita estequiométrica (Todos os picos são característicos da hidroxiapatita estequiométrica); (b) hidroxiapatita deficiente em cálcio.

4.2.2 – INFLUÊNCIA DO TEMPO DE DECANTAÇÃO

Conforme mostrado anteriormente, os pós utilizados apresentaram características químicas e morfológicas distintas o que poderia se refletir nas propriedades do recobrimento obtido. As micrografias dos recobrimentos obtidos após os diferentes tempos de decantação da hidroxiapatita estequiométrica e da hidroxiapatita deficiente são mostradas na figura IV.13. Observa-se que no recobrimento obtido com material estequiométrico após 30 minutos de sedimentação praticamente não existem aglomerados. Em contraposição, no caso do recobrimento com hidroxiapatita deficiente, mesmo com 2 horas de sedimentação os aglomerados ainda estão presentes.

Tempo (minutos)	**Hidroxiapatita**	
	Estequiométrica	Deficiente
0		
30		

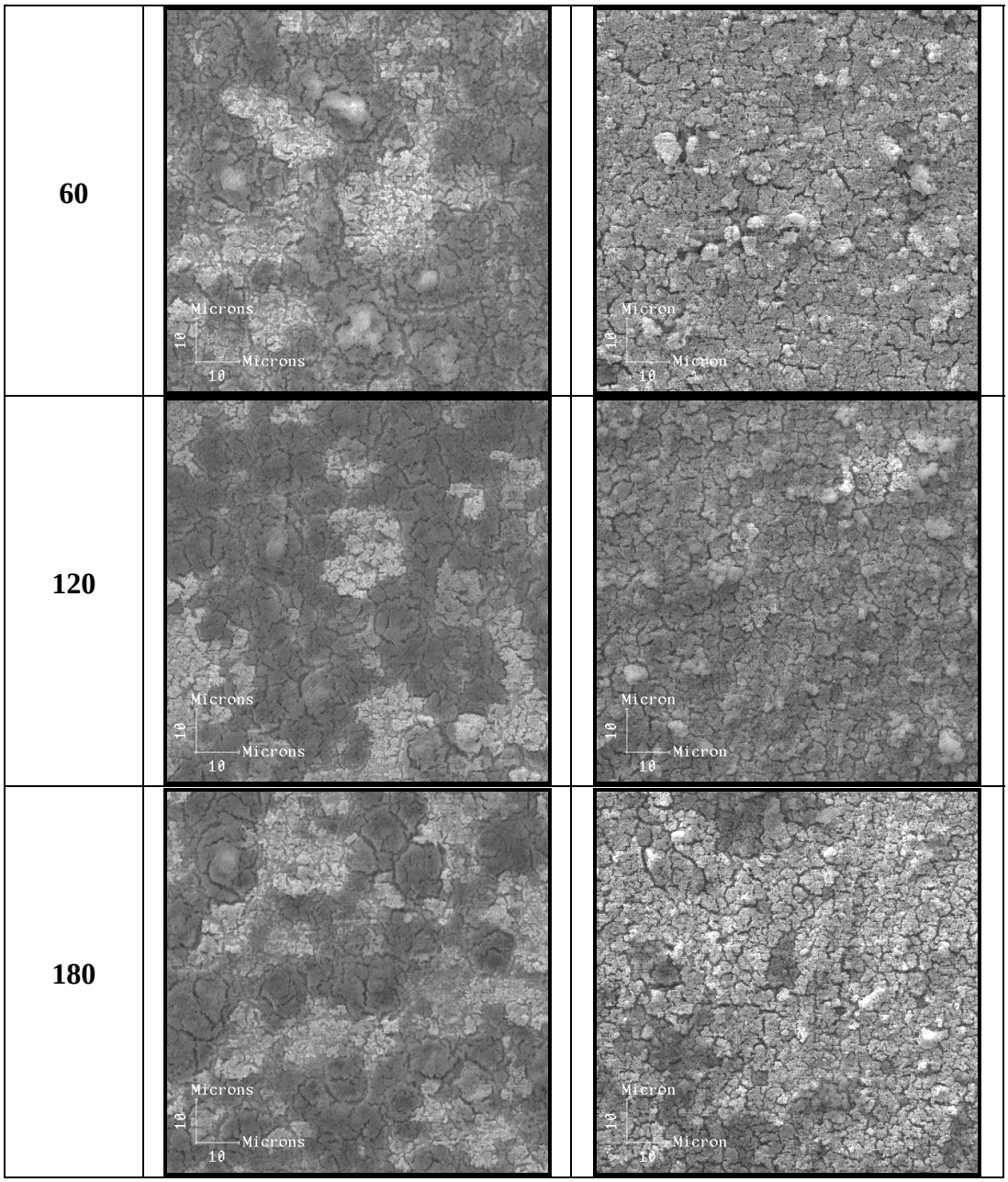


Figura IV.13 – Micrografias dos recobrimentos obtidos durante a avaliação do tempo de decantação (1000x).

4.2.3 – RECOBRIMENTOS OBTIDOS SOBRE O SUBSTRATO JATEADO

As figuras IV.14 e IV.15 apresentam, respectivamente, a morfologia dos recobrimentos verde e sinterizado obtidos para a hidroxiapatita estequiométrica e deficiente sobre o substrato jateado e tratado com solução de HF. A observação das superfícies das fitas após teste de adesão permite concluir que a sinterização foi importante para o aumento da adesão dos recobrimentos de hidroxiapatita estequiométrica e deficiente.

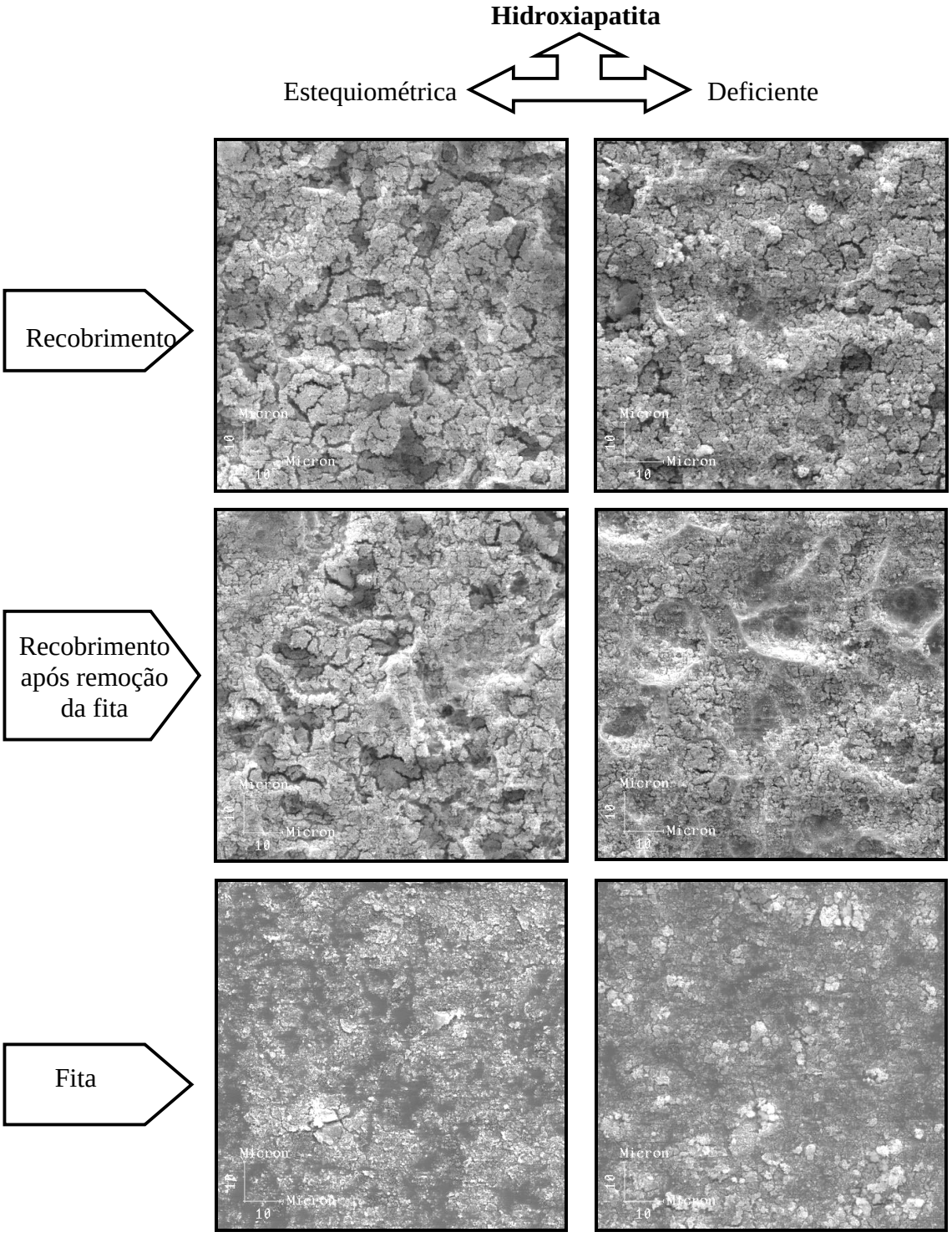


Figura IV.14 – Micrografias dos recobrimentos verde de hidroxiapatita estequiométrica e deficiente sobre o substrato jateado (1000x).

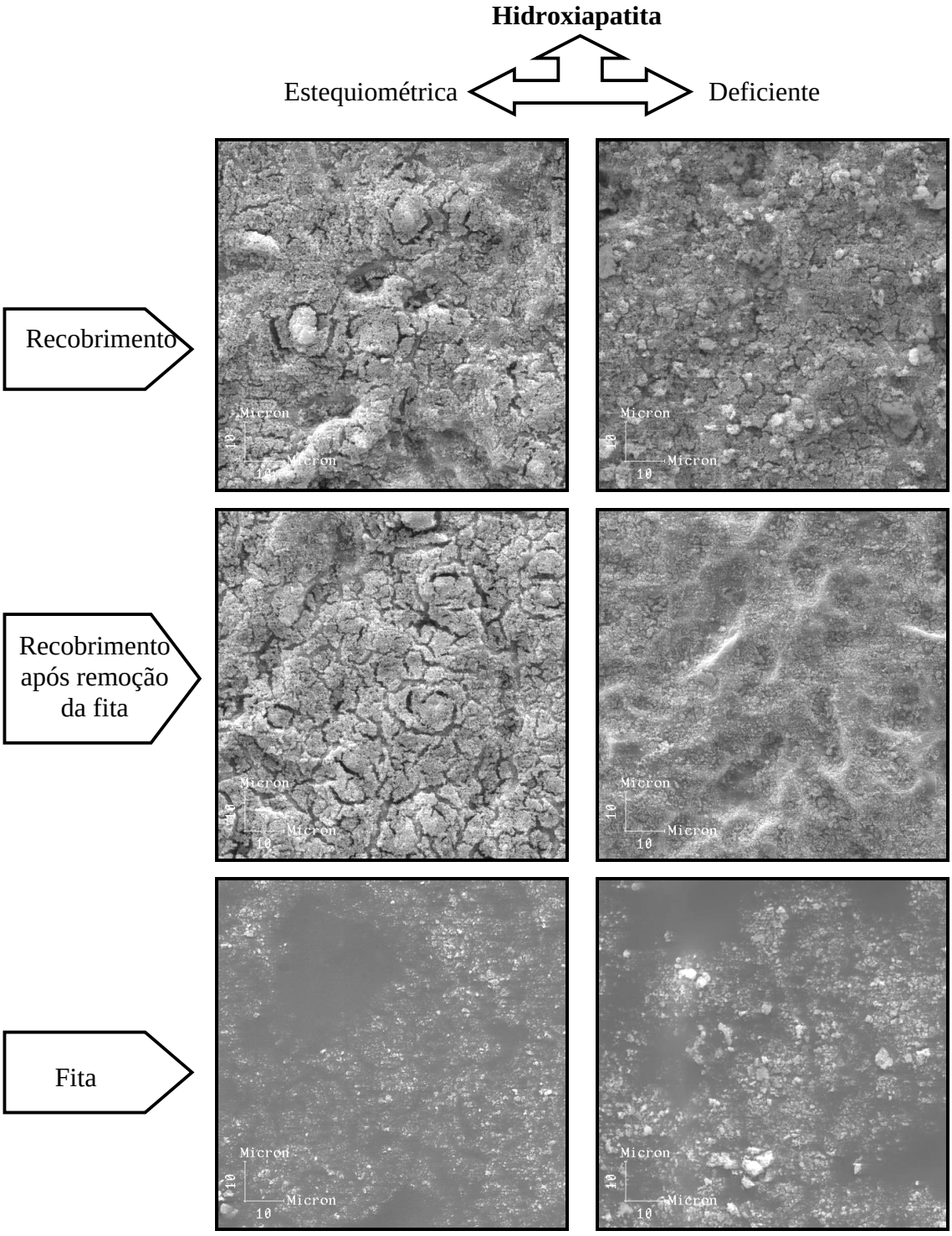


Figura IV.15 – Micrografias dos recobrimentos sinterizados de hidroxiapatita estequiométrica e deficiente sobre o substrato jateado (1000x).

Os espectros de infravermelho obtidos por refletância difusa dos recobrimentos de hidroxiapatita estequiométrica e deficiente verde e sinterizado podem ser observados na figura IV.16.

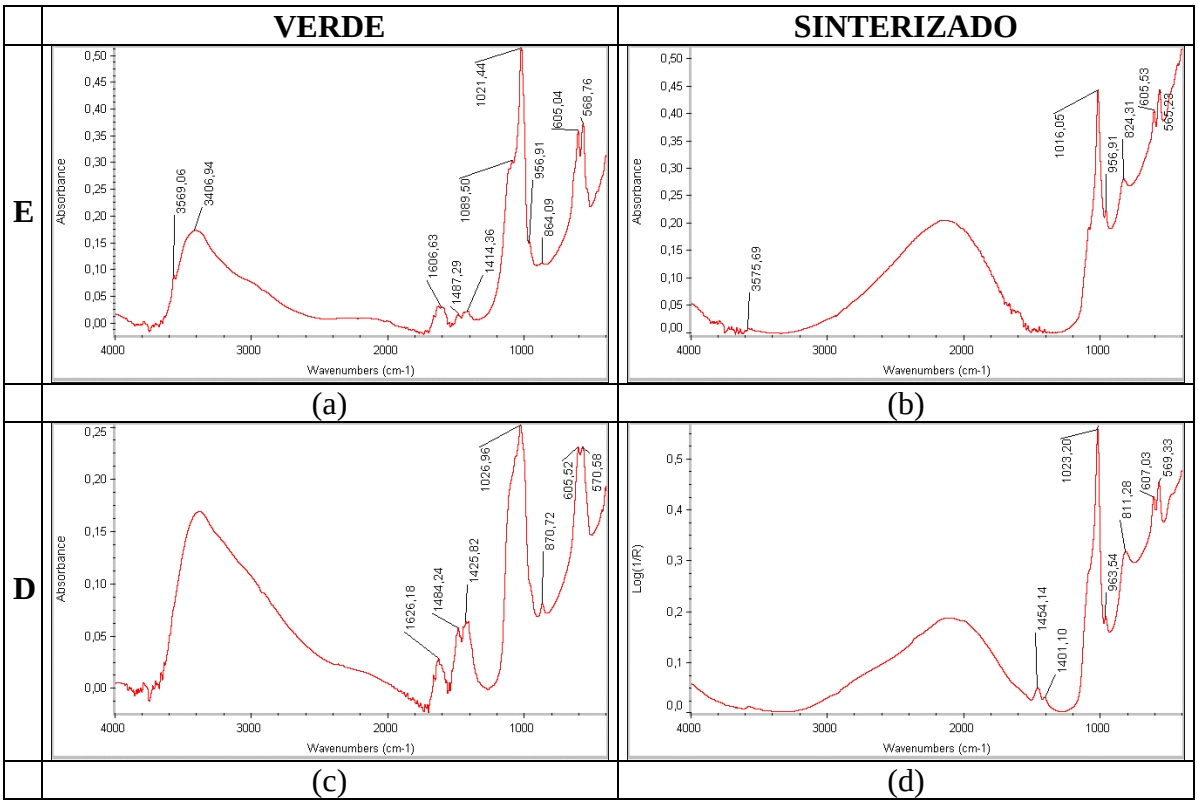


Figura IV.16 – Espectros de infravermelho dos recobrimentos de hidroxiapatita estequiométrica (E): (a) verde; (b) sinterizado e deficiente (D): (c) verde; (d) sinterizado.

Os espectros dos recobrimentos de hidroxiapatita estequiométrica e deficiente verde (figuras IV.16a e IV.16c respectivamente), obtidos pelo infravermelho com Transformada de Fourier e com estágio de refletância difusa, mostram uma banda larga em torno de 3000-3600 cm^{-1} e em 1600 cm^{-1} correspondentes a presença de água adsorvida. A banda em 3569 cm^{-1} que é característica da presença do grupo $(OH)^-$ da hidroxiapatita não aparece definida na figura IV.16c, podendo ter sido mascarada pela grande quantidade de água presente neste recobrimento. Nos recobrimentos sinterizados, esta banda aparece muito pouco definida.

As bandas em torno de 565, 605, 963, 1020, 1089 cm^{-1} são características do grupo $(PO_4)^{-3}$ da hidroxiapatita. Pode-se verificar que todos os recobrimentos

apresentam bandas nestas regiões. A existência de uma banda em 870 cm^{-1} e de duas bandas em torno de 1400 cm^{-1} deve-se a presença do grupo $(CO_3)^{-2}$ nos recobrimentos das figuras IV.16a, IV.16c, IV.16d.

A figura IV.17 apresenta os difratogramas obtidos para o recobrimento verde e sinterizado de hidroxiapatita estequiométrica nos tempos de 2 minutos e 5 minutos de deposição.

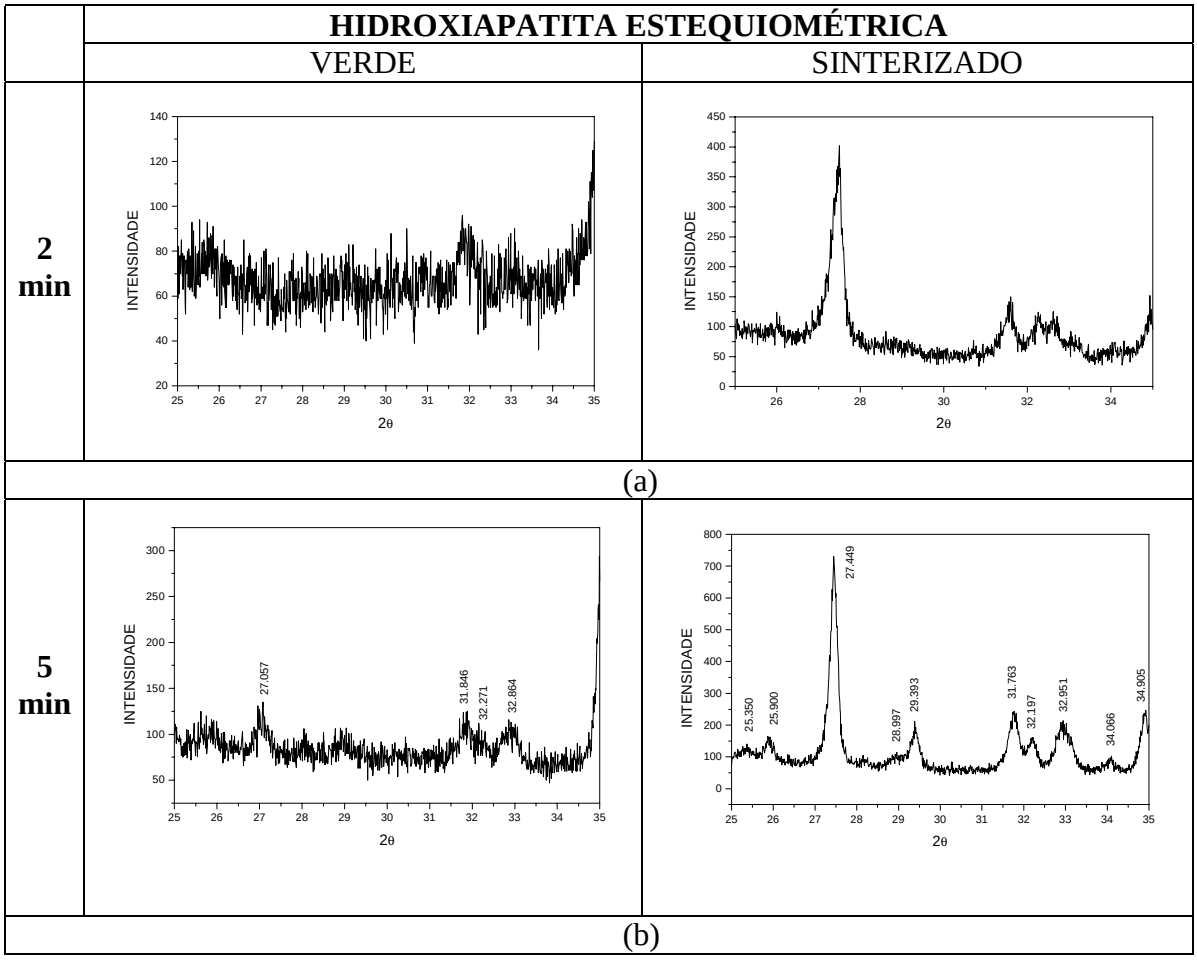


Figura IV.17 – Difratogramas do recobrimento com hidroxiapatita estequiométrica com tempo de deposição de: (a) 2 minutos e (b) 5 minutos.

A figura IV.17a mostra os difratrogramas dos recobrimentos obtidos com 2 minutos de deposição. No recobrimento verde o espectro aparece mal definido provavelmente devido a sua pequena espessura da camada de hidroxiapatita. No caso do recobrimento sinterizado ocorre, como esperado, o aumento da cristalinidade. Além disto, verifica-se a presença de picos na região onde a HA é mais intenso. A banda em

torno de 27 graus deve-se a formação de rutilo (TiO_2). Uma melhor definição dos picos foi obtido no recobrimento com 5 minutos de deposição (figura IV.17b). O perfil de alguns picos de hidroxiapatita já podem ser observados no recobrimento verde, sendo melhor visualizados após sinterização. Reflexões referentes aos compostos β-$Ca_3(PO_4)_2$ e $Ca_4P_2O_9$ encontrados por alguns autores em recobrimentos sinterizados estão ausentes.

A figura IV.18 apresenta os difratogramas obtidos para o recobrimento verde e sinterizado de hidroxiapatita deficiente nos tempos de 2 minutos e 5 minutos de deposição. Foi encontrado um resultado semelhante ao da hidroxiapatita estequiométrica, estando também ausentes as reflexões dos compostos β-$Ca_3(PO_4)_2$ e $Ca_4P_2O_9$.

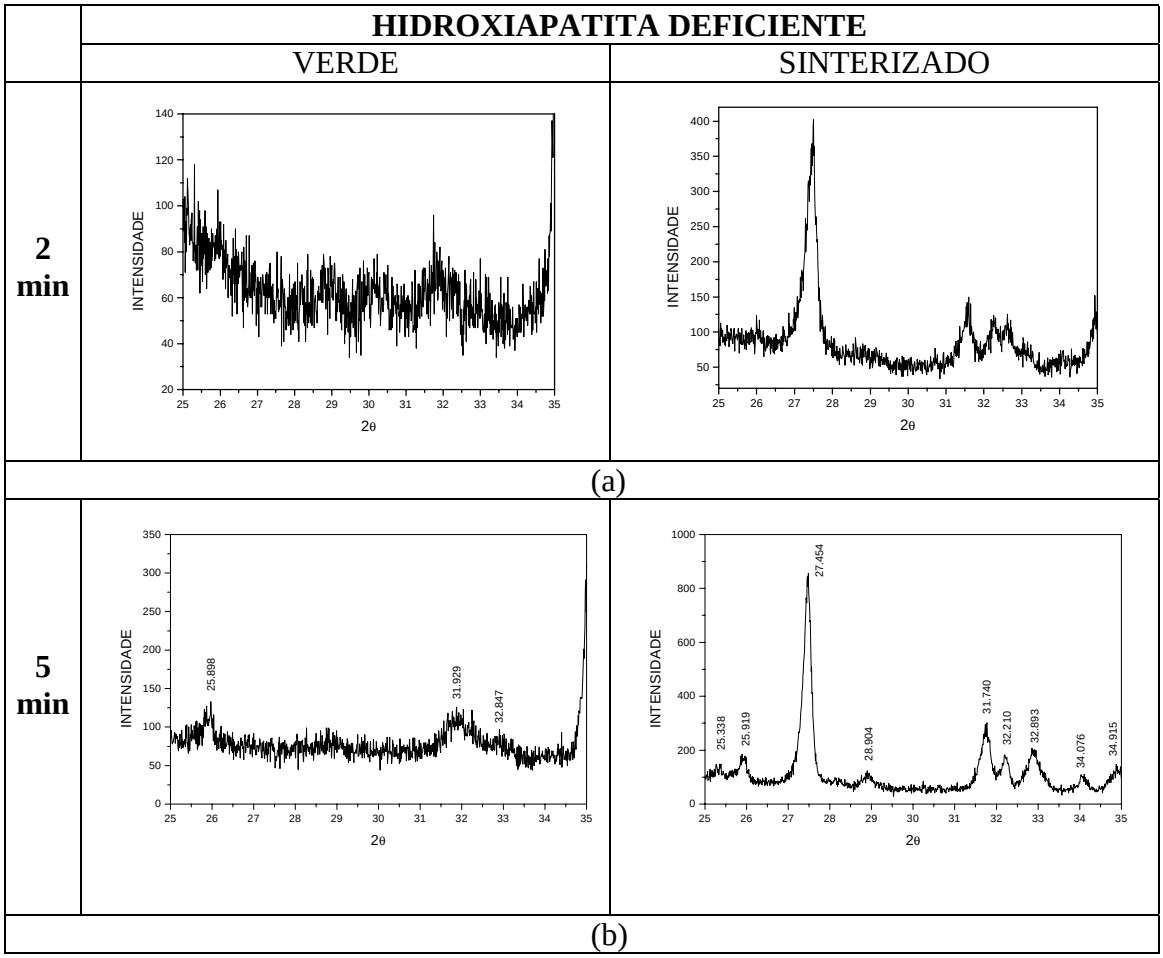


Figura IV.18 – Difratogramas do recobrimento com hidroxiapatita deficiente com tempo de recobrimento de: (a) 2 minutos e (b) 5 minutos.

A morfologia da seção transversal dos recobrimentos para hidroxiapatita estequiométrica e deficiente sinterizados, utilizando-se tempo de deposição de 2 minutos e observados por microscopia eletrônica de varredura são apresentados na figura IV.19. Não foi verificada diferença entre a espessura do recobrimento da hidroxiapatita estequiométrica e a deficiente, sendo que o valor médio encontrado foi de 4 μm.

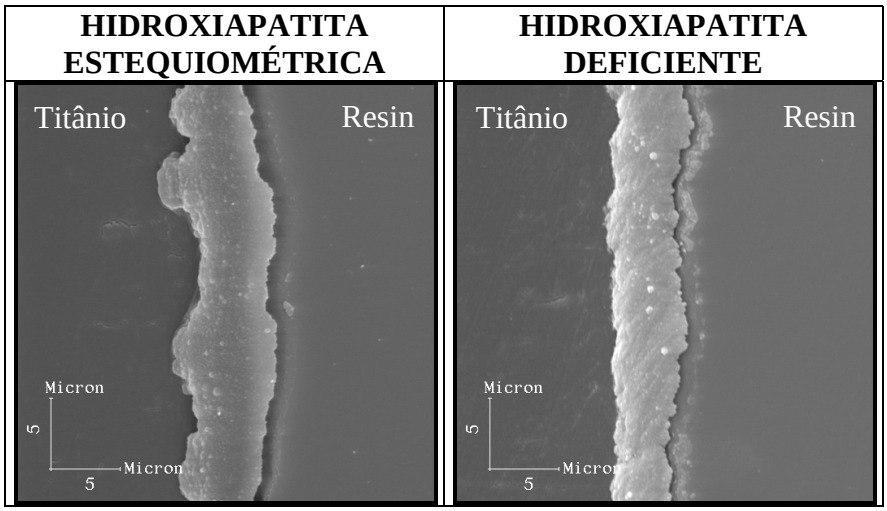


Figura IV.19 – Micrografia da seção transversal dos recobrimentos sobre o titânio jateado com Al_2O_3/HF (24V e 2 min de deposição).

A micrografia da seção de corte transversal do recobrimento sinterizado de hidroxiapatita estequiométrica com 5 minutos de deposição é mostrada na figura IV.20. A espessura média encontrada foi de 15 μm.

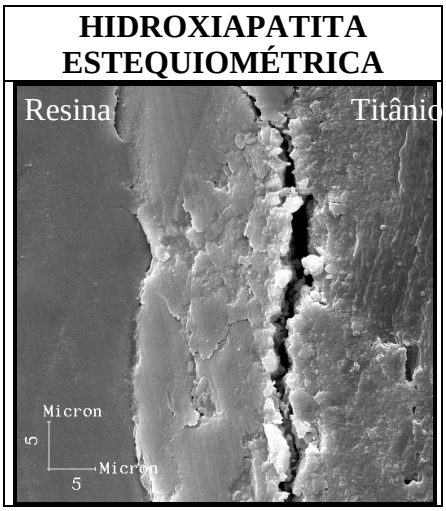


Figura IV.20 – Micrografia da seção transversal do recobrimento sobre o titânio jateado com Al_2O_3 (24V e 5 min de deposição).

CAPÍTULO 5 – DISCUSSÃO

Neste capítulo são comentados os resultados apresentados anteriormente sobre a influências do substrato, da HA e de parâmetros relativos ao processo de deposição nas características dos recobrimentos obtidos pelo método de eletroforese. Como foi destacado no capítulo 1, o objetivo do trabalho é melhorar a homogeneidade e a aderência dos recobrimentos obtidos através deste método.

Na figura IV.1 foi apresentada a morfologia dos substratos de titânio empregados na primeira fase do trabalho, quando se procurou determinar o(s) tratamento(s) capaz(es) de garantir uma superfície mais homogênea da camada de HA e um ganho de adesão. Apesar de outros autores (MORAES, 1999; RIBEIRO, 1998) mostrarem que os recobrimentos de hidroxiapatita sobre o substrato de titânio lixado apresentam baixa adesão, ainda assim utilizou-se nos experimentos esse tipo de superfície para fins de comparação com as superfícies tratadas com outros métodos ou mesmo lixadas mas recobertas utilizando-se diferentes tempos de decantação.

O processo de eletroforese da hidroxiapatita sobre a superfície do titânio lixado, sob tensão dc de 24V e tempos de deposição e de decantação de 2 minutos e de 1 hora, respectivamente, promoveu a formação de uma camada fina e uniforme de hidroxiapatita, quando sinterizada possui espessura de aproximadamente 4 μm sobre a superfície do metal. O recobrimento sinterizado de hidroxiapatita utilizando-se 5 minutos de deposição e os demais parâmetros constantes resultou em uma camada de aproximadamente 15 μm de espessura. Optou-se, por utilizar uma distância entre os eletrodos (4 cm) maior do que a empregada por MORAES (1999) e RIBEIRO (1998), a fim de obter um recobrimento mais fino e homogêneo, uma vez que a quantidade de material depositado é inversamente proporcional à distância entre os eletrodos (SARKAR *et al*., 1996). Partimos da hipótese de que camadas mais finas e constituídas por cristais menores tendem a ser mais uniformes e mais aderentes que camadas espessas. Estas últimas são constituídas, na maior parte dos casos, de multicamadas superpostas e com diferentes graus de aderência. Estas idéias concordam com resultados obtidos por alguns autores que apontam as camadas mais finas como as que apresentam melhor adesão (DE GROOT, 1994; WILLMANN, 1999). Por outro lado, a necessidade

de se ter uma camada espessa e não-degradável após os primeiros estágios de osteointegração é questionada pelo trabalho de WILLMANN (1999).

Com aumento de 1000 vezes, mostrado na figura IV.6a, observa-se o craquelamento decorrente do processo de secagem, que foi realizado com auxílio de um secador manual. Esta etapa, pouco comentada na literatura, pode ser importante para garantir a homogeneidade do recobrimento. Partículas grosseiras como as encontradas por MORAES (1999) e RIBEIRO (1998) foram praticamente eliminadas do recobrimento, como conseqüência das novas condições de recobrimento e principalmente pela modificação no tempo de decantação da suspensão da hidroxiapatita indicando que a escolha deste parâmetro é fundamental para elevar a qualidade do recobrimento.

A sinterização da chapa de titânio lixada e recoberta com hidroxiapatita aumenta a adesão da camada, conforme mostrado na figura IV.5d. Como será discutido adiante, a sinterização dos recobrimentos a 800^{o}C não provocou transformação de fase das hidroxiapatita estequiométrica e deficiente usadas no presente trabalho, como sugerem vários autores. Este resultado mostra que a preparação da hidroxiapatita - suas características texturais e químicas - são determinantes na estabilidade térmica do futuro recobrimento.

Além dos efeitos na estabilidade térmica da HA, a sinterização pode trazer sérios prejuízos para os recobrimentos. Um deles está relacionado com é a diferença entre o coeficiente de expansão térmica do metal e da cerâmica. WEI *et al*. (1999a) verificaram que o titânio apresenta coeficiente de expansão térmica ligeiramente menor que a hidroxiapatita, com isso o recobrimento ao esfriar estará sujeito a uma leve expansão, o que pode provocar trincas e até desprendimento do mesmo. As trincas observadas nos recobrimentos produzidos neste trabalho podem ser atribuídas a este efeito ou também ao método de secagem, com foi salientado anteriormente. Outro efeito da sinterização está relacionado com a difusão de íons que pode provocar mudança na estequiometria da hidroxiapatita produzindo a decomposição da hidroxiapatita em temperaturas tão baixas quanto 875^{o}C. Neste trabalho, este efeito não foi verificado nos substratos recobertos e submetidos a tratamentos em altas temperaturas.

As chapas submetidas ao jateamento com partículas de Al_2O_3 com granulometria média de 65 μm, foram tratadas com solução de HF. Segundo DINIZ *et al*. (2000a) esse tratamento possibilita a remoção de partículas de alumina incorporadas na superfície durante o jateamento mecânico. A figura IV.1e mostra que além da limpeza do substrato o tratamento com HF, possibilita a formação de uma superfície com rugosidade homogênea e sem arestas, o que pode facilitar o ancoramento mecânico da hidroxiapatita. Experimentos *in vitro* (DINIZ *et al*., 2000a) e *in vivo* (SITTIG *et al*., 1999a; WENNERBERG *et al*., 1996 e MEFFERT, 1989) apontam para a superioridade das superfícies moderadamente rugosas, recobertas ou não com hidroxiapatita. Nos recobrimentos por plasma spray com HA ou pó de titânio é também costume se jatear previamente a superfície como forma de aumentar a adesão. Além disto, a formação de uma camada de TiF_2 na superfície do metal pode ainda ter um papel na osteointegração como sugere ELLINGSEN (1998). Por estas razões, este tipo de tratamento nos substratos de titânio devem ser considerados para aumentar a adesão dos recobrimentos produzidos pelo método de eletroforese.

Um recobrimento de hidroxiapatita pouco uniforme e com a presença de alguns craquelados foi obtido utilizando-se o titânio previamente jateado com Al_2O_3 (figura IV.10a). Partículas fracamente ligadas foram retiradas no teste de adesão, conforme visto nas micrografias do recobrimento (figura IV.10c). No entanto, o mapeamento do elemento cálcio permitiu verificar a distribuição deste elemento por toda região, sendo assim não houve comprometimento do recobrimento com a retirada de algumas partículas. Conforme esperado, um recobrimento densificado e mais aderente foi obtido na sinterização como mostrado nas micrografias do recobrimento (figura IV.10b) e do recobrimento após teste de adesão (figura IV.10d). Deve-se salientar que a análise por XPS da superfície de chapas de titânio jateadas com Al_2O_3 e tratadas com HF não identificou a presença de TiF_2 na superfície (DINIZ *et al*., 2001) sugerindo que este grupo não participa na ligação química com a HA.

A análise dos espectros de infravermelho (figura IV.2) indica que foi formada uma camada de titanato quando o substrato é tratado com solução de NaOH 5 M (figuras IV.1b e IV.1c). Embora não tenha sido possível detectar este complexo (KIM *et al*., 1999a) por DRX, devido provavelmente a pequena quantidade de material, essa fase esta presente gerando uma camada mais densificada (figura IV.1c) quando comparada

ao recobrimento submetido ao tratamento alcalino sem tratamento térmico (figuras IV.1b). Verifica-se que o tratamento alcalino provoca uma modificação na microtopografia da superfície, com resultados similares aos obtidos também por outros autores tais como NISHIGUCHI *et al*. (1999) e ANDRADE (1999).

O recobrimento de hidroxiapatita sobre a superfície do titânio tratada com NaOH (figura IV.7a) apresentou-se mais homogêneo e com craquelados menores que o substrato lixado (figura IV.6a). No entanto, este recobrimento mostrou-se instável no teste de adesão pois grande parte da camada depositada foi retirada do metal (figura IV.7c).

A sinterização torna o recobrimento mais homogêneo e menos craquelado, provavelmente devido a densificação da hidroxiapatita. Sobre a sua superfície, observam-se grandes placas de hidroxiapatita aparentemente mais densificada (figura IV.7d) que se destacam do conjunto do recobrimento. Estas placas são retiradas do recobrimento pelo teste da fita deixando uma camada de hidroxiapatita mais uniforme e densa (figura IV.7f). Resultados semelhantes foram verificados quando o recobrimento obtido utilizando-se placas de titânio tratadas com NaOH 5M e com adicional tratamento térmico a 600^{o}C (figura IV.8**).** Do ponto de vista da qualidade do recobrimento, não se observa diferenças entre aquele proveniente do substrato tratado com NaOH e não calcinado daquele calcinado a 600^{o} C.

Estudos desenvolvidos com o método de deposição biomimético revelam que o tratamento da superfície do titânio com NaOH seguido de tratamento térmico, promove uma maior adesão do recobrimento. Isto decorre da formação de uma camada de titanato de sódio ($Na_2Ti_5O_{11}$) e sua interação química com a apatita que será cristalizada na superfície do substrato a partir de íons Ca e P presentes na solução (ANDRADE, 1999; KIM *et al*., 1999a) ou no processo *in vivo* (NISHIGUCHI *et al*., 1999).

Os resultados discordantes obtidos a partir das duas técnicas de recobrimento podem ser explicados pelas diferenças entre os procedimentos de deposição da HA. Enquanto no método de deposição biomimético a HA é cristalizada sob a superfície do substrato, na eletroforese a deposição se dá a partir de cristais de HA já formados. O método biomimético favorece a interação química enquanto a eletroforese favorece a

interação mecânica entre a superfície do substrato e as superfícies dos cristais de HA. Nesta última técnica, a ligação química recobrimento/substrato pode ser ativada (interação entre a camada de titanato e os íons fosfatos, o cálcio e os grupos OH da HA) através do tratamento térmico em altas temperaturas. As altas temperaturas e o movimento de massas durante a sinterização provavelmente favorecem a ligação química permitindo a formação da camada titanato-apatita que parece ser a responsável pelo bom desempenho dessa superfície no processo biomimético. Outra observação que deve ser destacada diz respeito ao efeito da microrugosidade criada na superfície com o tratamento alcalino que não atuou como ponto de ancoragem efetivo durante a deposição da HA pelo método de eletroforese.

Ao contrário do tratamento alcalino, o ataque eletroquímico da superfície de titânio por 10 minutos com solução 8% de H_3PO_4 não produziu mudanças na morfologia da superfície, observáveis através do MEV utilizando-se aumentos de até 1000 vezes, conforme é mostrado na figura IV.1d. Entretanto, este tratamento promoveu a incorporação do grupamento fosfato $(PO_4)^{-3}$ na superfície do metal, como identificado por infravermelho (figura IV.4). Este resultado indica que as alterações produzidas na superfície da HA por este tipo de tratamento possuem caráter mais químico do que textural. Segundo alguns autores (SITTIG *et al*., 1999; ZHITOMIRSKY & GAL-OR, 1997) o tratamento com ácido fosfórico poderia ter a função de produzir um filme de óxido de titânio espesso e denso (anodização), sendo que a espessura desse óxido variaria com a voltagem aplicada. De acordo com CIGADA *et al*. (1992) chapas de titânio tratadas com ácido fosfórico nas condições empregadas neste trabalho devem apresentar um filme de óxido de titânio de aproximadamente 80 nm de espessura.

Um recobrimento homogêneo foi obtido quando a superfície do titânio foi previamente tratada com H_3PO_4 (figura IV.9a). O teste de adesão deste material apresentou bons resultados já que os recobrimentos apresentam-se praticamente intactos após o teste da fita (figura IV.9c). Como vimos anteriormente, a caracterização do substrato revelou que não houve modificação da topografia em relação à superfície lixada, sendo assim esta adesão está provavelmente relacionada com a incorporação de íons fosfatos no processo de anodização e uma possível ligação química destes grupos iônicos com a superfície dos cristais de hidroxiapatita.

O recobrimento sinterizado (figura IV9b) também se mostrou aderente (figura IV.9d). Uma das características deste recobrimento, antes e após o tratamento térmico, é a presença de partículas mais densas ligadas à superfície do recobrimento. Este tipo de textura pode estar relacionado com a não-uniformidade na distribuição dos íons fosfatos no recobrimento. Estudos mais profundos precisariam ser desenvolvidos para se confirmar essa hipótese.

Os recobrimentos de hidroxiapatita mais eficientes (vale lembrar que neste trabalho eficiência está relacionada com adesão) foram obtidos utilizando-se substrato tratado eletroliticamente com solução 8% de H_3PO_4 e jateado mecânico com Al_2O_3.

A estequimetria do pó de hidroxiapatita utilizado na primeira etapa (Ca/P=1.66), determinada por ICP, é característica de uma hidroxiapatita muito próxima a estequiométrica, apresentando cristais arredondados (figura IV.11a). As reflexões do espectro de difração de raios-x obtidos do material verde e sinterizado a 800^{o}C são bem definidas (figura IV.11a), indicando alta cristalinidade. A diminuição dos parâmetros de rede (tabela 1) da célula unitária desta HA durante a sinterização deve estar relacionada com a perda de água. Já o pó de hidroxiapatita deficiente (Ca/P=1.49) apresentou cristais alongados (figura IV.11b), semelhante à morfologia da apatita biológica (LE GEROS 1994). A fase verde deste material apresentou um difratograma menos cristalino que o estequiométrico e ocorreu formação de β-$Ca_3(PO_4)_2$ quando sinterizado a 800^{o}C (figura IV.12b).

Segundo AOKI (1994) e LE GEROS (1994) a cristalinidade das apatitas biológicas é baixa com cristalitos de tamanho reduzido devido a grande quantidade de defeitos na rede, incluindo deformações, substituições iônicas e vacâncias. Portanto, a cristalinidade da hidroxiapatita afeta a taxa de reabsorção e dissolução do material e a sua estabilidade à alta temperatura. Estruturas altamente cristalinas como apresentadas na figura IV.12a, são mais resistentes a alteração e reabsorção a longo prazo, enquanto que materiais com menor cristalinidade são mais suscetíveis a decomposição em outras fases cristalinas. Exemplo disto, é o tricálcio fosfato, β-$Ca_3(PO_4)_2$, formado durante a sinterização da hidroxiapatita (AOKI, 1994) deficiente (figura 12b). Este composto é bem mais solúvel que a HA.

As duas hidroxiapatitas, estequiométrica e deficiente, foram usadas nos experimentos que tinham como objetivo verificar a influência do tempo de decantação sobre as características do recobrimento. Pôde-se verificar que para ambas hidroxiapatitas a textura dos recobrimentos é fortemente dependente do tempo de decantação do material. Verificou-se que o tempo de 120 minutos foi o que produziu recobrimentos mais homogêneos e uniformes. A partir deste tempo não se verifica melhora na qualidade do material depositado.

Nos primeiros 30 minutos de deposição, o recobrimento com a HA deficiente é menos homogêneo e formado por mais aglomerados (figura IV.13). Isto se deve, provavelmente, ao menor tamanho dos cristais da HA deficiente e à sua forma alongada que faz com que os cristais permaneçam por mais tempo em suspensão, produzindo recobrimentos mais densos e irregulares. A medida que aumentamos o tempo de decantação, o perfil do recobrimento da HA deficiente se modifica. Com um número menor de partículas em suspensão na solução, a deposição se torna mais homogênea e com textura mais fina devido ao tamanho mais reduzidos dos cristais da HA não estequiométrica. O efeito do tamanho de partículas no recobrimento foi também observado por ZHITOMIRSKY & GAL-OR (1997). Em seus estudos, estes autores referem-se sobre a importância de condições experimentais como a preparação do pó, campo elétrico e agitação na estabilidade da suspensão e morfologia do depósito obtido por eletroforese. Segundo os mesmos autores a pré-sedimentação tem efeito significativo no tamanho de partículas e na remoção de aglomerados nos depósitos, sendo que 1 hora de decantação da suspensão seria suficiente para a eliminação de aglomerados. Segundo os resultados deste trabalho este tempo de decantação ainda é insuficiente para tornar o recobrimento mais homogêneo.

Os recobrimentos utilizando-se a hidroxiapatita estequiométrica e deficiente sobre o substrato jateado (tempo de decantação de 1 hora) confirmam os resultados obtidos anteriormente. A figura IV.14 mostra que os recobrimentos obtidos com hidroxiapatita estequiométrica possui textura mais grosseira que os obtidos com a HA deficiente. Sob o contato com a fita, os dois recobrimentos são parcialmente retirados. Este efeito é bem mais pronunciado no recobrimento com a hidroxiapatita deficiente onde se pode observar deixando a textura produzida pelo jateamento do substrato. O mapeamento do elemento cálcio realizado por EDS revelou que este elemento

permaneceu distribuído por todo o substrato, não deixando, portanto, exposta a superfície metálica.

Os recobrimentos de hidroxiapatita estequiométrica e deficiente sinterizados apresentaram-se mais densos e mais aderentes (figura IV.15). O espectro de infravermelho do recobrimento de hidroxiapatita estequiométrica verde (figura IV.16a) apresentou bandas características de hidroxiapatita (3569, 1089, 1021, 956, 605, 565 cm^{-1}) em concordância com os resultados de MORAES (1999) e RIBEIRO (1998). A existência de água foi verificada pela presença das bandas em torno de 3300 e 1600 cm^{-1}. O grupamento $(CO_3)^{-2}$ foi detectado pela presença das bandas 1487, 1414 e 864 cm^{-1} características da substituição no sítio do $(PO_4)^{-3}$. O material quando sinterizado apresenta bandas de hidroxiapatita e não foram detectadas bandas referentes a fases encontradas por outros autores (AOKI, 1994; LEGEROS, 1994; WEI *et al*., 1999a) provenientes de decomposição a hidroxiapatita. Uma banda larga apareceu na região de 2100 cm^{-1}, porém não foi encontrada na literatura utilizada nenhuma informação sobre o que poderia absorver nesta região que fosse compatível com o procedimento adotado. A análise deste recobrimento por DRX (figura IV.18) indicou que a camada de hidroxiapatita é de baixa cristalinidade e que outras fases provenientes de decomposição estão ausentes.

O espectro de infravermelho do recobrimento de hidroxiapatita deficiente (figura IV.16c) apresentou um perfil similar ao obtido com a hidroxiapatita estequiométrica, sendo que o recobrimento apresenta bandas mais largas indicando menor cristalinidade do material, em concordância com o difratograma obtido na figura IV.19. Também foi verificada a presença de uma banda larga em torno de 2100 cm^{-1}.

Diferentemente do resultado encontrado com o pó, não foi verificada decomposição da estrutura nos recobrimentos sinterizados da hidroxiapatita deficiente. A decomposição, como mencionado anteriormente (item 2.1.2B), pode estar relacionada a vários fatores, dentre eles a atmosfera de sinterização e a área superficial da HA. Quanto a influência deste último, poder-se-ia supor que a compactação do pó na camada recoberta, teria o efeito de diminuir a área superficial exposta à atmosfera, evitando, assim, a decomposição do recobrimento.

CAPÍTULO 6 – CONCLUSÕES

Neste trabalho de tese estudou-se o recobrimento produzido pela técnica de eletroforese procurando-se estabelecer correlações entre o tratamento superficial do substrato, a hidroxiapatita usada e parâmetros usados no processo de deposição do material cerâmico com as características do recobrimento. Contribuir para melhorar a adesão e a homogeneidade dos recobrimentos foi um dos objetivos centrais do trabalho. A análise dos resultados de caracterização metalúrgica e química obtidos neste trabalho permitiu que se tirassem as seguintes conclusões:

1) A deposição de hidroxiapatita por eletroforese sobre placas de titânio tratadas, aplicando-se 24 V por 2 minutos, com os eletrodos a uma distância de 4 cm e utilizando pré-sedimentação de 1 hora, promoveu a formação de uma camada fina e uniforme sobre a superfície. Quando sinterizada a 800^{o}C possui aproximadamente 4 μm de espessura. O recobrimento mostrou-se mais homogêneo e com maior adesão ao substrato que em outros trabalhos da literatura.

2) O tratamento do substrato com NaOH, muito eficiente quando se produz recobrimento através do método biomimético, não se mostrou eficaz para os recobrimentos pelo método de eletroforese

3) O tratamento de jateamento do substrato com partículas de Al_2O_3, com granulometria média de 65 μm e seguido de ataque com solução de ácido fluorídrico, produz grandes alterações texturais na superfície do mesmo contribuindo para melhorar a adesão mecânica do recobrimento de hidroxiapatita ao titânio.

4) O tratamento eletrolítico do substrato com solução 8% de H_3PO_4 não produziu alterações texturais na superfície do mesmo, mas produziu recobrimentos com boa aderência, indicando que este tratamento induz a ligação química entre a HA e o titânio.

5) Ambos os recobrimentos acima citados apresentaram qualidade equivalentes ou seja: boa uniformidade e aderência.

6) A textura, homogeneidade e espessura do recobrimento dependem das características da HA tais como estequiometria, área superficial e tamanho de cristal. Para tempos de deposição da ordem de 5 minutos atingiu-se uma espessura de cerca de 15 μm nos recobrimentos sinterizados.

7) A decantação da solução de deposição mostrou-se importante para eliminação de partículas grosseiras e pouco aderidas nos recobrimentos efetuados e para a produção de recobrimentos finos e homogêneos. O tempo ótimo de decantação da suspensão depende das características composicionais e estruturais da hidroxiapatita empregada. Este parâmetro deve ser considerado como fundamental para a qualidade do recobrimento.

8) Em todos os recobrimentos estudados, a sinterização a 800^{o}C por 2 horas sob atmosfera de nitrogênio melhorou a adesão da camada de hidroxiapatita sobre o substrato mostrando-se imprescindível para elevar a qualidade do recobrimento.

9) Ao contrário do que é colocado na literatura, não se verificou a decomposição em ambas as hidroxiapatitas (E-HA e D-HA) como conseqüência do tratamento de sinterização dos recobrimentos. Este resultado aponta para a possibilidade do uso de HA deficientes em cálcio em recobrimentos tratados em altas temperaturas.

Estes resultados demonstram que a adesão dos recobrimentos produzidos pela técnica de eletroforese pode ser enriquecida quando são utilizadas: técnicas de tratamento do substrato que fortaleçam a adesão mecânica (jateamento) e química (tratamento com ácido fosfórico), hidroxiapatitas com determinadas características químicas e texturais, condições específicas de deposição do material cerâmico sobre o substrato.

Como idéias para futuros trabalhos propomos a produção de recobrimentos a partir de uma combinação simultânea dos parâmetros acima mencionados.

CAPÍTULO 7 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas, 1987, *NB-985: Tintas – Determinação da Aderência*, Rio de Janeiro, Brasil, pp. 1-7.

ANDRADE, M.C., 1999, *Nucleação e Crescimento de Hidroxiapatita em Titânio.* Tese de D.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, Brasil.

AOKI, H., 1994, *Medical Applications of Hydroxyapatite*, 1 ed., Tokyo, Ishiyaku EuroAmerica, Inc.

BARRÈRE, F.; LAYROLLE, P.; BLITTERSWIJK, C. A.; GROOT, K., 1999, "Physical and Chemical Caracteristics of Plasma-Sprayed and Biomimetic Apatite Coating". In: *Bioceramics*, v.12, Proceedings of the 12th International Synposium on Ceramics in Medicine, Japan, pp. 125-128.

BRÅNEMARK, P.-I., 1985, "Introduction to Osseointegration". In: *Tissue-Integrated Protheses – Osseointegration in Clinical Dentistry*, Brånemark, P.-I.; Zarb, G.A. and Albrektson, T., pp. 11-66.

BRETT, C.M.A.; BRETT, A.M.O., 1994, *Electrochemistry: Principles, Methods and Applications*, 2 ed., New York, Oxford University Press.

BROCKRIS, J.O. M.; REDDY, A.K., 1977, *Modern Electrochemistry*, v. 2, 4 ed., New York, Plenum Press.

BROOKS, C.R., 1984, *Heat Treatment, Structure and Properties of Nonferrous Alloys*, ASTM, pp. 329-387.

BROWN, P., 1992, .*Hydroxiapatite Formation*, Earth and Mineral Science.

CHAI, C.S.; BEN-NISSAN, B., 1999, "Bioactive Nanocrystalline Sol-Gel Hydroxyapatite Coatings", *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, v. 10, pp. 465-469.

CHEN, J-S.; JUANG,H-Y.; HON, M-H., 1998, “Calcium Phosphate Coating on Titanium Substrate by a Modified Electrocrystallization Process”, In: *Bioceramics*, v. 11, Proceedings of the 11th International Synposium on Ceramics in Medicine, New York, pp. 41-43.

CIGADA, A.; CABRINI, M.; PEDEFERRI, P., 1992, “Increasing of the Corrosion Resistance of the Ti6Al4V Alloy by High Thickness Anodic Oxidation”, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, v. 3, pp. 408-412.

DE GROOT, K.; WOLKE, J.C.K.; JANSEN, J.A., 1994, “State of Art: Hydroxylapatite Coatings for Dental Implants”, *Journal of Oral Implantology*, pp. 232-234.

DE GROOT, K., 1998, “Calcium Phosphate Coatings: Alternatives To Plasma Spray”. In: *Bioceramics*, v. 11, Proceedings of the 11th International Synposium on Ceramics in Medicine, USA, pp. 41-43.

DINIZ, M.D.; FERNANDES, M.H.;. SOARES; G.A., 2000a, "Influência da Micromorfologia da Superfície de Titânio Sobre o Crescimento In Vitro e a Diferenciação de Osteoblastos da Medula Óssea Humana"; *Anais do XVII Congresso Brasileiro de Engenharia Biomédica*, Florianópolis, Brasil.

DINIZ, M.D.; FERNANDES, M.H;. SOARES; G.A; COELHO, M J; Martins *et al.*; 2000b, "The Morphology of the Human Osteoblastic Bone Marrow Cells Cultured In Vitro on Non-Coated Titanium", *Micromat 2000*, São Pedro, SP, em fase de publicação.

DINIZ, M.D., 2001, *Bioceramics 14*, em fase de publicação.

DUCHEYNE, P.; RAEMDONCK, W.V.; HEUGHEBBAERT, J.C. *et al.*, 1986, “Structure Analysis of Hydroxyapatite on Titanium”, *Biomaterials*, v. 7, pp. 97-103.

DUCHEYNE, P.; KOHN, D.H., 1992, “Materials for Bone and Joint Replacement”, *Materials Science and Technology*, *A Comprehensive Treatment*, v.14, pp. 29-109.

ELLIES, L.G.; NELSON, D.G.A.; FEATHERSTONE, J.D.B., 1992, "Crystallographic Changes in Calcium Phosphates During Plasma-Spraying", *Biomaterials*, v. 13, n. 5, p. 313-316.

ELLINGSEN, J.E., 1998, "Surface Configurations of Dental Implants", *Periodontology 2000*, v. 17, pp. 36-46.

ELLIOT, J.C., 1994, *Structure and Chemistry of the Apatite and Other Calcium Ortophosphates*., 1 ed., Amsterdam, Elsevier.

FILGUEIRAS, M.R.T., 1993, *Produção de Materiais Cerâmicos Bioativos e sua Caracterização como Biomaterial para Implantes Ósseos.* Tese de D.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

HAMPEL, C.A., 1961, *Rare Metals Handbook*, 2 ed., Reinhold Publishing Corporation, London, p. 559-579.

HAN, Y.; XU, K.; LU, J., 1999, "Morphology and Composition of Hydroxyapatite Coating Prepared by Hydrotermal Treatment on Electrodeposited Brushite Coatings", *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, v. 10, pp. 243-248.

HENCH, L.L.; ETHRIDGE, E.C., 1982, "Characterization of Ceramic Surfaces", *Biomaterials, an Interface Approach*, Academic Press, pp. 76-83.

KIM, H.-M.; MIYAJI, F.; KOKUBO, T.; NAKAMURA, T., 1996, "Preparation of Bioactive Ti and Its Alloys Via Simple Chemical Surface Treatment", *Journal of Biomedical Materials Research*, v. 32, pp. 409-417.

KIM, H.M.; MIYAJI, F.; KOKUBO, T.; NAKAMURA, T., 1997, "Effect of Heat Treatment on Apatite-Forming Ability of Ti Metal Induced by Alkali Treatment", *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, v. 8, pp. 341-347.

KIM H.-M.; MIYAJI F.; KOKUBO T.; NISHIGUCHI S. *et al.*, 1999a., "Graded Surface Structure of Bioactive Titanium Prepared by Chemical Treatment", *Journal of Biomedical Materials Research*, v. 45, Issue 2, 1999, pp. 100-107

KIM, H.-M., MIYAJI, F., KOKUBO *et al.*, 1999b, "Bonelike Apatite Formation on Porous Titanium Metal Subjected to NaOH and Heat Treatments". In: *Bioceramics*, v. 12, Proceedings of the 12th International Synposium on Ceramics in Medicine, Japan, pp. 125-128.

LACEFIELD, W.R., 1998, "Current Status of Ceramic Coatings for Dental Implants", *Implant Dentistry*, v. 7, no. 4, pp. 315-321.

LE GEROS, R.Z.; 1994, "Biological and Synthetic Apatites". In: BROWN, P.W.; CONSTANTZ, B., *Hydroxyapatite and Related Materials*, CRC Press, Boca Raton, pp 3-28.

LIU, D.M.; CHOU, H.M.; WU, J.D., 1994, "Plasma-Sprayed Hydroxyapatite Coating: Effect of Different Calcium Phosphate Ceramics", *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, v. 5, pp. 147-153.

LUCAS, L.C.; LACEFIELD, W.R., 1993, "Calcium Phosphate Coating for Medical and Dental Implants", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 77, Elsevier Sci. Publishes, Amsterdam, pp. 141-147.

METALS HANDBOOK PROPERTIES AND SELECTION: NONFERROUS ALLOYS AND PURE METALS, 1987, v. 2, 2 ed., American Society Metals Park.

MEFFERT, R., 1989, Implant Therapy In: *Procedings of the World Workshop in Clinical Periodontics*, The Procter & Gamble Company, Chicago, July, cap. 8, pp. 1-19.

MORAES, S.V.M., 1999, *Revestimento de Nióbio com Hidroxiapatita por Eletroforese*. Tese de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

NISHIGUCHI, S.; NAKAMURA, T.; KOBAYASHI, M.; KIM, H-M *et al*., 1999, "The Effect of Heat Treatment on Bone-Bonding Ability of Alkali-Treated Titanium", *Biomaterials*, v. 20, pp. 491-500.

PALKA, V.; IVAN, J.; POŠTROVÁ; V., KOLENCIAK, V. *et al.*, 1998, "The Effect of Biological Environment on the Surface of Titanium and Plasma-Sprayed Layer of Hydroxyapatite", *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, v. 9, pp. 369-373.

PIMENTA, J.; CASTRO, F., 1999, "Chemical Modification of Pure Titanium Surfaces for Oral Implants", *Implant Dentistry*, v. 8, n. 1, pp. 86-88.

PIVETEAU, L.D.; GIRONA, M.I.; SCHLAPBACH, L. *et al*., 1999, "Thin Films of Calcium Phosphate and Titanium Dioxide by a Sol-Gel Route: A New Method for Coating Medical Implants", *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, v. 10, pp. 161-167.

RIBEIRO, K.M., 1998, *Nucleação de Titânio com Hidroxiapatita por Eletroforese*, Projeto Final de Curso, PEMM/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

SARKAR, P.; NICHOLSON, P.S., 1996, "Electrophoretic Deposition (EPD): Mechanism, Kinetics, and Application to Ceramics", *Journal of American Ceramic Society*, v. 79, no. 8, pp. 1987-2002.

SAW, D.J., 1975, *Introdução à Química dos Colóides e de Superfícies*; tradução: Juergen Heinrich Maar, São Paulo, Universidade de São Paulo.

SHIKHANZADEH, M., 1995, "Calcium Phosphate Coatings Prepared By Electrocrystallization from Aqueous Electrolytes", *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, v. 6, pp. 90-93.

SILVA, M.H.P., 1999, *Recobrimento de Titânio com Hidroxiapatita: Desenvolvimento do Processo de Deposição Eletrolítica e Caracterização Biológica in Vivo*. Tese de D.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, Brasil.

SINGH, R.K.; QIAN, F.; NAGABUSHNAM, V. *et al.*, 1994, "Excimer Laser Deposition of Hydroxyapatite Thin Films", *Biomaterials*, v. 15, n. 7, pp.522-528.

SITTIG, C.; HÄHNER, G.; MARTI, A. *et al*., 1999a, "The Implant Material, Ti6Al7Nb: Surface Microstructure, Composition and Properties", *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, v. 10, pp. 191-198.

SITTIG, C.; TEXTOR, M.; SPENCER, N.D. *et al*., 1999b, "Surface Characterization of Implant Materials c.p. Ti, Ti-6Al-7Nb and Ti-6Al-4V with Diferent Pretreatments", *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, v. 10, pp. 35-46.

SUCHANEK, W.L.; YOSHIMURA, M., 1998, "Processing and Properties of Hydroxyapatite-Based Biomaterials for use as Hard Tissue Replacement Implants", *Journal of American Ceramic Society*, v. 13, no. 1, pp. 94-117.

WEI, M.; RUYS, A.J.; SWAIN, M.V. *et al*., 1999a, "Interfacial Bond Streng of Electrophoretically Deposited Hydroxyapatite Coatings on Metals", *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, v. 10, pp. 401-409.

WEI, M.; RUYS; A. J.; MILTHORPE, B. K.; SORRELL, C. C., 1999b, "Mechanical Testing of Electrophoretically Deposited Hydroxyapatite". In: *Bioceramics*, v. 12, Proceedings of the 12th International Synposium on Ceramics in Medicine, Japan, pp. 463-466.

WEN, H.B.; LIU, Q.; DE WIJN, J.R.; DE GROOT, K., 1998, "Preparation of Bioative Microporous Titanium Surface by a New Two-Step Chemical Treatment", *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, v. 9, pp. 121-128.

WENNERBERGER, A., 1996, *On Roughness and Implant Incorporation.* Ph.D. dissertation, University of Gothenburg, Gothenburg, Sweden.

WILLMANN, G., 1999, “Coating of Implant with Hydroxyapatite – an Option for the Establishement of Positive Material Connections between Bone and Metal”, (Translation of the paper published in *Mat wiss u Werkstofftechnik*, 30, pp. 317-325).

ZHITOMIRSKY, I.; GAL-OR, L., 1997, “Eletrophoretic Deposition of Hydroxyapatite”, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, v. 8, pp. 213-219.