

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais
PPGEM

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE REVESTIMENTOS DE HIDROXIAPATITA
SOBRE SUBSTRATOS DE AÇO INOXIDÁVEL 316L UTILIZANDO A TÉCNICA DE
DEPOSIÇÃO QUÍMICA DE VAPOR ASSISTIDA POR CHAMA**

Rafael Mello Trommer

Dissertação para obtenção do título de Mestre
em Engenharia

Porto Alegre
2006

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais
PPGEM

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE REVESTIMENTOS DE HIDROXIAPATITA
SOBRE SUBSTRATOS DE AÇO INOXIDÁVEL 316L UTILIZANDO A TÉCNICA DE
DEPOSIÇÃO QUÍMICA DE VAPOR ASSISTIDA POR CHAMA**

Rafael Mello Trommer
Engenheiro de Materiais

Trabalho realizado no Departamento de Materiais da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais - PPGEM, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Área de Concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais

Porto Alegre
2006

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do título de Mestre em Engenharia, área de concentração Ciência e Tecnologia dos Materiais e aprovada em sua forma final, pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann

Co-Orientador: Prof. Dr. Luís Alberto dos Santos

Banca Examinadora:

Profa. Dra. Ana Helena de Almeida Bressiani

Prof. Dr. Roberto Hübler

Prof. Dr. Alexandre da Silva Rocha

Prof. Dr. Antônio César Faria Vilela
Coordenador do PPGEM

Dedico aos meus pais ...

....Tito Freitas Trommer

....Vera Rejane Mello Trommer

Ao meu irmão...

....Renan Mello Trommer

Às minhas avós....

....Branca Leite Mello

....Rachel Ignez Trommer

“Nunca ande pelo caminho traçado, pois ele conduz somente até onde os outros foram”

(Graham Bell)

AGRADECIMENTOS

A realização deste trabalho só foi possível com o auxílio de inúmeras pessoas, às quais deixo meu profundo e sincero agradecimento:

Ao Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann, pela magnífica orientação nesta dissertação de mestrado, além do aprendizado durante este período, além de toda a confiança e apoio para a realização deste trabalho, bem como ao LACER - Laboratório de Materiais Cerâmicos - da Escola de Engenharia da UFRGS pelo suporte para realização deste trabalho;

Ao Prof. Dr. Luis Alberto dos Santos, pela excelente co-orientação e dedicação para a realização deste trabalho, bem como ao LABIOMAT - Laboratório de Biomateriais - da Escola de Engenharia da UFRGS, pelo auxílio na realização de alguns ensaios;

Em especial à estimada bolsista de iniciação científica Cynthia Thompson por toda a sua dedicação durante a execução deste trabalho, e também pela grande amizade; da mesma forma em que sou grato aos bolsistas Allan Dias, Andrei Locatelli, Bernardo Eltz, Bruna Gruber, Bruno Diehl, Claudir Nodari, Cibele Halmenschlager, Cristine Schmidt, Diego Tarragó, Diogo Topolski, Felipe Alves, Fernando Araújo, Frederico Müller, Gabriela Soter, Gustavo Viana, Juliana Dagnese, Kareline Guerino, Leonardo Taglapietra, Lucas Teixeira, Luciana Stein, Marília Nunes, Mário Prates, Pablo Andrade, Ricardo Bambrila, Ricardo Grubert, Ricardo Thomé, Roberto Morkis e Vanessa Eidelwein pelo auxílio nos diversos momentos da execução deste trabalho; assim como meus agradecimentos a todos os demais bolsistas de iniciação científica que formam a equipe do LACER;

Meus sinceros agradecimentos aos colegas Andrea Pokorny, João Hohemberger, Juliane Vicenzi e Maria Ercília Arruda por toda a amizade, compreensão e bons momentos vividos durante todo este trabalho;

Dedico um especial agradecimento aos colegas e amigos Márcio Lima e Felipe Nobre que foram as pessoas que pioneiramente iniciaram este trabalho e acreditaram no seu potencial;

Aos amigos e colegas de trabalho André Zimmer, Álvaro Lima, Annelise Alves, Antonio Takimi, Caio Marques, Cassiano Scapinelli, Daniela Villanova, Felipe Berutti, Hélio Lengler, José Iserhard, Juliano Toniolo, Leonardo Ladeira, Margarete Golçalves, Mônica Andrade, Renato Bonadiman, Rubens Camaratta, Saulo Bragança, Tania Basegio e a todos os demais colegas, amigos e parceiros não citados, que colaboraram direta ou indiretamente na elaboração desta dissertação, dedico a minha profunda gratidão;

Aos amigos Jéferson Machado e Tiago Volkmer do LABIOMAT por toda a sua cooperação na execução de alguns ensaios, bem como pela grande amizade;

Ao CNPq – Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – pelo suporte financeiro para a realização desta dissertação de mestrado;

A UFRGS - Universidade Federal do Rio Grande do Sul – pelo excelente ensino público e de qualidade.

SUMÁRIO

SUMÁRIO	VIII
LISTA DE FIGURAS	XI
LISTA DE TABELAS	XVI
LISTA DE SÍMBOLOS	XVIII
RESUMO.....	XX
1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS.....	4
2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	4
3. LIMITAÇÕES DO TRABALHO DE PESQUISA	5
4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	6
4.1 BIOMATERIAIS	6
4.1.1 <i>Utilização dos biomateriais</i>	7
4.1.2 <i>Biomateriais e o tecido vivo</i>	8
4.1.2.1 Materiais biotoleráveis	8
4.1.2.2 Materiais bioinertes.....	8
4.1.2.3 Materiais bioativos	9
4.1.2.4 Materiais reabsorvíveis.....	9
4.1.3 <i>Tipos de biomateriais quanto a sua natureza</i>	9
4.1.3.1 Biomateriais Compósitos	9
4.1.3.2 Biomateriais metálicos.....	10
4.1.3.3 Biocerâmicas	12
4.2 FOSFATOS DE CÁLCIO	14
4.3 HIDROXIAPATITA	18
4.3.1 <i>Hidroxiapatita carbonatada</i>	23
4.3.2 <i>Síntese da hidroxiapatita</i>	24
4.3.3 <i>Propriedades químicas</i>	26
4.4 HIDROXIAPATITA COMO REVESTIMENTO	27
4.4.1 <i>Interface revestimento-substrato</i>	33
4.4.2 <i>Adesão dos revestimentos</i>	35

4.4.2.1	Determinação da aderência.....	37
4.4.3	<i>Tensões residuais</i>	39
4.5	DEPOSIÇÃO DE FILMES.....	40
4.5.1	Adsorção sobre o substrato.....	40
4.5.2	Nucleação e crescimento de filmes.....	41
4.6	TÉCNICAS DE DEPOSIÇÃO DE FILMES.....	46
4.6.1	<i>Deposição Física de Vapor</i>	47
4.6.1.1	Evaporação.....	47
4.6.1.2	Recobrimento iônico.....	47
4.6.1.3	<i>Sputtering</i>	47
4.6.2	<i>Deposição Química de Vapor</i>	48
4.6.2.1	Equipamento para Deposição Química de Vapor convencional.....	54
4.7	DEPOSIÇÃO QUÍMICA DE VAPOR ASSISTIDA POR CHAMA.....	55
5.	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	61
5.1	MATERIAIS.....	61
5.1.1	<i>Reagentes</i>	61
5.1.2	<i>Substrato</i>	62
5.2	MÉTODOS.....	62
5.2.1	<i>Obtenção dos filmes</i>	62
5.2.1.1	Aparato de deposição.....	62
5.2.1.2	Parâmetros operacionais.....	65
5.2.1.2	Preparo das formulações.....	66
5.2.1.3	Preparação dos substratos.....	66
5.2.2	<i>Caracterização dos revestimentos</i>	67
5.2.2.1	Composição cristalográfica.....	67
5.2.2.2	Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier.....	67
5.2.2.3	Ensaio de adesão.....	67
5.2.2.4	Microscopia.....	68
5.2.2.5	Medidas de espessura com o software Image Tool.....	68
5.2.2.6	Ensaio de nanoindentação.....	69
5.2.2.7	Biocompatibilidade.....	69
5.3	ERRO DAS MEDIDAS EXPERIMENTAIS.....	70
6.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	72

6.1 DEPOSIÇÃO E FORMAÇÃO DOS REVESTIMENTOS	72
6.1.1 <i>Variação de parâmetros processuais</i>	78
6.2 CARACTERIZAÇÃO DOS REVESTIMENTOS	84
6.2.1 MICROESTRUTURA.....	84
6.2.1.1 Fases cristalinas	87
6.2.1.2 Identificação dos grupos funcionais	93
6.2.1.3 Razão cálcio e fósforo	97
6.2.2 <i>Aderência ao substrato</i>	100
6.2.3 <i>Nanoindentação</i>	102
6.2.4 <i>Biocompatibilidade</i>	107
7. CONCLUSÕES	109
8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	111
9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	112

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1.1. PIRÂMIDES POPULACIONAIS BRASILEIRAS RELATIVAS AOS ANOS DE 1980, 2000 E PREVISÃO PARA 2021 MOSTRANDO A TENDÊNCIA NO CRESCIMENTO DA POPULAÇÃO IDOSA (PINHEIRO <i>ET AL.</i> , 2002).	2
FIGURA 4.1 TIPOS DE BIOMATERIAIS MAIS UTILIZADOS E SEUS EXEMPLOS.	7
FIGURA 4.2. ESTRUTURA CRISTALINA DAS FASES PIROFOSFATO DE CÁLCIO- α E - β (BIAN <i>ET AL.</i> , 2003).....	17
FIGURA 4.3. ANÁLISES POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X DO PIROFOSFATO DE CÁLCIO MOSTRANDO AS FASES α E β DE ACORDO COM A TEMPERATURA DE SINTERIZAÇÃO E CALCINAÇÃO (BIAN <i>ET AL.</i> , 2003).....	18
FIGURA 4.4. ESTRUTURA CRISTALINA HEXAGONAL DA HIDROXIAPATITA MOSTRANDO A POSIÇÃO ESPACIAL DOS ELEMENTOS CÁLCIO, FÓSFORO, OXIGÊNIO E HIDROGÊNIO (VALLET-REGÍ <i>ET AL.</i> , 2004).	19
FIGURA 4.5. DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DOS REVESTIMENTOS DE HIDROXIAPATITA OBTIDOS POR ABLASÃO A LASER, MOSTRANDO O AUMENTO DA INTENSIDADE DOS PICOS EM FUNÇÃO DO NUMERO DE PULSOS DO LASER E CONSEQÜENTEMENTE DA ESPESSURA DO REVESTIMENTO. (A) 0,17MM. (B) 0,35 MM. (C) 0,75 MM. (D) 1,50 MM (FERNANDEZ-PRADAS <i>ET AL.</i> , 2001).....	29
FIGURA 4.6. REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO PROCESSO DE ASPERSÃO TÉRMICA A PLASMA (GORDON ENGLAND, 2005).....	31
FIGURA 4.7. MICROESTRUTURA TÍPICA DE REVESTIMENTOS DE HIDROXIAPATITA OBTIDOS POR PLASMA <i>SPRAY</i> . A) MORFOLOGIA DA SUPERFÍCIE E B) MORFOLOGIA DA SEÇÃO TRANSVERSAL (YANG <i>ET AL.</i> , 2003).....	32
FIGURA 4.8. CAMADA DE APATITA FORMADA APÓS IMERSÃO DOS REVESTIMENTOS EM SBF POR SETE DIAS LIMA <i>ET AL.</i> (2005).....	33
FIGURA 4.9. TIPOS DE INTERFACE ENTRE O FILME E O SUBSTRATO. 1) DISCRETA; 2) COMPOSTA; 3) DIFUSA E 4) MECÂNICA (OHRING, 2001).	34
FIGURA 4.10. FRATURA COESIVA E ADESIVA DOS REVESTIMENTOS DE HIDROXIAPATITA OBTIDOS POR PLASMA <i>SPRAY</i> ONDE (AD) FRATURA ADESIVA E (CO) FRATURA COESIVA (YANG <i>ET AL.</i> , 2003).	38
FIGURA 4.11. TIPO DE FALHA OCORRIDA NO FILME/ REVESTIMENTO DE ACORDO COM A SOLICITAÇÃO EXISTENTE. A) TRAÇÃO E B) COMPRESSÃO (SMITH, 1995).....	40

FIGURA 4.12. CRESCIMENTO E DENSIFICAÇÃO OCORRIDA NOS FILMES E REVESTIMENTOS COM O TEMPO DE DEPOSIÇÃO (TATSCH, 2006).	42
FIGURA 4.13. MODO DE CRESCIMENTO (ILHA, CAMADAS OU STRANSKI-KRASTANOV) DOS FILMES E REVESTIMENTOS. (SMITH, 1995 E OHRING, 2001).....	43
FIGURA 4.14. DESENVOLVIMENTO DOS FILMES DE ACORDO COM A RAZÃO ENTRE A TEMPERATURA DO SUBSTRATO E TEMPERATURA DE FUSÃO DO MATERIAL DEPOSITADO (SMITH, 1995).....	45
FIGURA 4.15. ESQUEMA SIMPLIFICADO DAS ETAPAS DE DEPOSIÇÃO DOS FILMES PELA TÉCNICA DE DEPOSIÇÃO QUÍMICA DE VAPOR.	54
FIGURA 4.16. GRÃOS COLUNARES DE FILMES DE CeO_2 OBTIDOS POR DEPOSIÇÃO QUÍMICA DE VAPOR ASSISTIDA POR CHAMA (CARTER <i>ET AL.</i> , 1999).	58
FIGURA 4.17. GRÃOS DE ÓXIDO TRIPLO DE LANTÂNIO, MANGANÊS E ESTRÔNCIO, USADOS EM CÉLULAS COMBUSTÍVEIS TÍPICOS DA Z_3 OBTIDOS POR DEPOSIÇÃO QUÍMICA DE VAPOR ASSISTIDA POR CHAMA (CHAROJROCHKUL <i>ET AL.</i> , 2004).....	58
FIGURA 4.18. REVESTIMENTOS POROSOS E PULVERULENTOS DE (A) $\text{Ni-Al}_2\text{O}_3$ E (B) ÓXIDO TRIPLO DE LANTÂNIO, MANGANÊS E ESTRÔNCIO, OBTIDOS PELA TÉCNICA DE DEPOSIÇÃO QUÍMICA DE VAPOR ASSISTIDA POR CHAMA (CHOY <i>ET AL.</i> , 2000; CHAROJROCHKUL <i>ET AL.</i> , 2004).	59
FIGURA 4.19. CONFIGURAÇÃO DA CHAMA DE ACORDO COM A RAZÃO ETANOL/ ÁGUA. IDENTIFICAÇÃO DO LOCAL DE MÁXIMA TEMPERATURA (CHAROJROCHKUL <i>ET AL.</i> , 2004).....	59
FIGURA 4.20. IDENTIFICAÇÃO DAS TRÊS REGIÕES DE REAÇÃO POSSÍVEIS DURANTE A DEPOSIÇÃO DE FILMES, CONFORME O POSICIONAMENTO DO SUBSTRATO EM RELAÇÃO AO SISTEMA ATOMIZADOR (CHOY, 2000).....	60
FIGURA 5.1. FLUXOGRAMA RELATIVO AO PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL ADOTADO PARA A OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS REVESTIMENTOS DE HIDROXIAPATITA.....	61
FIGURA 5.2. APARATO EMPREGADO NA DEPOSIÇÃO DE HIDROXIAPATITA SOBRE SUBSTRATOS DE AÇO INOXIDÁVEL. A SOLUÇÃO ATOMIZADA PASSA PELA CHAMA PILOTO E O REVESTIMENTO É FORMADO SOBRE O SUBSTRATO.	63
FIGURA 5.3. DETALHE DO SISTEMA ATOMIZADOR EMPREGADO NAS DEPOSIÇÕES, MOSTRANDO AS DUAS AGULHAS PERPENDICULARES ENTRE SI QUE ATOMIZAVAM A SOLUÇÃO PRECURSORA ANTES DE ATINGIR A CHAMA.....	64
FIGURA 6.1. IMAGEM POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DO REVESTIMENTO DE HIDROXIAPATITA, OBTIDO EM 500°C , COM TEMPO DE DEPOSIÇÃO DE 10 MINUTOS E	

FLUXO DA SOLUÇÃO PRECURSORA DE 12 mL/MIN, MOSTRANDO A POROSIDADE ABERTA. (AUMENTO: 500X).....	72
FIGURA 6.2. IMAGEM OBTIDA POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DO REVESTIMENTO DE HIDROXIAPATITA, OBTIDO EM 500°C, DURANTE 10 MINUTOS E COM FLUXO DA SOLUÇÃO PRECURSORA DE 12 mL/MIN, MOSTRANDO A REDE ABERTA, FORMADA POR POROS INTERCONECTADOS. (AUMENTO: 1000X).....	73
FIGURA 6.3. IMAGEM POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DO REVESTIMENTO DE HIDROXIAPATITA OBTIDO EM 500°C, COM TEMPO DE DEPOSIÇÃO DE 10 MINUTOS E FLUXO DA SOLUÇÃO PRECURSORA DE 12 mL/MIN, APÓS JATEAMENTO COM AR COMPRIMIDO, REVELANDO UMA ESTRUTURA ABERTA E COM PRESENÇA DE POROS MENORES.....	74
FIGURA 6.4. IMAGEM OBTIDA POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DO REVESTIMENTO DE HIDROXIAPATITA DEPOSITADO EM 500°C, DURANTE 10 MINUTOS E COM FLUXO DA SOLUÇÃO PRECURSORA DE 12 mL/MIN MOSTRANDO A ESTRUTURA LAMELAR, COM PRESENÇA DE PARTÍCULAS ESFÉRICAS (FUNDIDAS OU COM ALTA PLASTICIDADE DURANTE O TEMPO DE RESIDÊNCIA NA CHAMA). (AUMENTO: 5000X)....	75
FIGURA 6.5. IMAGEM OBTIDA POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DO REVESTIMENTO DEPOSITADO A 550°C, DURANTE 10 MINUTOS E COM FLUXO DA SOLUÇÃO PRECURSORA DE 4 mL/MIN, MOSTRANDO AS PARTÍCULAS AGLOMERADAS SOBRE O SUBSTRATO. (AUMENTO: 1500X).....	77
FIGURA 6.6. VARIAÇÃO DA ESPESSURA DOS REVESTIMENTOS DE HIDROXIAPATITA EM FUNÇÃO DO TEMPO DE DEPOSIÇÃO PARA AS TEMPERATURAS DE 500 E 550°C, COM FLUXOS DA SOLUÇÃO PRECURSORA DE 8 E 12 mL/MIN.	78
FIGURA 6.7. TAXA DE DEPOSIÇÃO EM FUNÇÃO DO TEMPO DE DEPOSIÇÃO PARA OS REVESTIMENTOS DEPOSITADOS COM FLUXO DE SOLUÇÃO PRECURSORA DE 12 mL/MIN NAS TEMPERATURAS DE 500 E 550°C.....	80
FIGURA 6.8. MICROGRAFIA POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DA SEÇÃO TRANSVERSAL DOS REVESTIMENTOS DE HIDROXIAPATITA OBTIDOS PELA TÉCNICA DE DQVAC. (M) 500°C – 20MIN – 4ML/MIN.....	83
FIGURA 6.9. IMAGEM DA SEÇÃO TRANSVERSAL OBTIDA POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DO REVESTIMENTO DE HIDROXIAPATITA DEPOSITADO EM 550°C, DURANTE 20 MINUTOS E COM FLUXO DA SOLUÇÃO PRECURSORA DE 12 mL/MIN. OBSERVAR A DIFERENÇA EXISTENTE NA ESPESSURA DO REVESTIMENTO, ENTRE O CENTRO E A BORDA. (AUMENTO: 50X).....	84

FIGURA 6.10. MICROGRAFIA DA SEÇÃO TRANSVERSAL OBTIDA POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DO REVESTIMENTO DE HIDROXIAPATITA DEPOSITADO EM 550 °C, DURANTE 20 MINUTOS E COM FLUXO DA SOLUÇÃO PRECURSORA DE 12 ML/MIN EM QUE É POSSÍVEL OBSERVAR OS MACROPOROS OU VAZIOS EXISTENTES PRÓXIMO AO SUBSTRATO. (AUMENTO: 500X).....	85
FIGURA 6.11. MICROSCOPIA ÓTICA DA SEÇÃO TRANSVERSAL DO REVESTIMENTO DE HIDROXIAPATITA COM TEMPERATURA INICIAL DE DEPOSIÇÃO DE 400°C.....	86
FIGURA 6.12. ANÁLISE MINERALÓGICA DO REVESTIMENTO DE HIDROXIAPATITA OBTIDO NA TEMPERATURA DE 500°C, COM FLUXO DA SOLUÇÃO PRECURSORA DE 12ML/MIN E COM TEMPO DE DEPOSIÇÃO DE 10 MINUTOS IDENTIFICANDO A FASE HIDROXIAPATITA, BEM COMO A FASE AUSTENÍTICA DO SUBSTRATO.....	87
FIGURA 6.13. ANÁLISE MINERALÓGICA DOS REVESTIMENTOS OBTIDOS NA TEMPERATURA DE 500°C DURANTE 20 MINUTOS DE DEPOSIÇÃO. A VARIAÇÃO DO FLUXO DA SOLUÇÃO PRECURSORA ACARRETA UMA ALTERAÇÃO DA INTENSIDADE RELATIVA DOS PICOS DA HIDROXIAPATITA E SUBSTRATO.....	88
FIGURA 6.14. ANÁLISE MINERALÓGICA DO REVESTIMENTO DEPOSITADO COM FLUXO DA SOLUÇÃO PRECURSORA DE 8 ML/MIN NA TEMPERATURA DE 500°C DURANTE 20 MINUTOS, MOSTRANDO A PRESENÇA DOS PICOS RELATIVOS À FASE TCP-β QUANDO EMPREGADA A SOLUÇÃO SP1.	90
FIGURA 6.15. ANÁLISE MINERALÓGICA DO REVESTIMENTO DEPOSITADO A 500°C, DURANTE 10 MINUTOS E COM FLUXO DA SOLUÇÃO PRECURSORA DE 12 ML/MIN UTILIZANDO A SOLUÇÃO PRECURSORA COM RAZÃO MOLAR Ca/P DE 1,10 (SP2). PRESENÇA DA FASE MAJORITÁRIA PIROFOSFATO DE CÁLCIO-α.....	92
FIGURA 6.16. ANÁLISE COM INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER DO REVESTIMENTO DEPOSITADO EM 500°C, COM FLUXO DA SOLUÇÃO PRECURSORA DE 8 ML/MIN E COM TEMPO DE DEPOSIÇÃO DE 20 MIN MOSTRANDO AS BANDAS REFERENTES AOS GRUPOS FOSFATO, CARBONATO E HIDROXILA.....	93
FIGURA 6.17. ESPECTRO DE INFRAVERMELHO DO REVESTIMENTO DE α-PIROFOSFATO DE CÁLCIO MOSTRANDO AS BANDAS DE ABSORÇÃO DAS LIGAÇÕES O-H, P-O, ÁGUA ABSORVIDA E KBR.	97
FIGURA 6.18. ANÁLISE COM MICROSSONDA EDS DA REGIÃO 1 IDENTIFICADA NA MICROGRAFIA DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DO REVESTIMENTO DE	

HIDROXIAPATITA (COM RAZÃO MOLAR Ca/P DE 1,66, IDENTIFICANDO OS ELEMENTOS CÁLCIO E FÓSFORO (AUMENTO: 500X)).	98
FIGURA 6.19. ANÁLISE COM MICROSSONDA EDS DO REVESTIMENTO DEPOSITADO COM FLUXO DA SOLUÇÃO PRECURSORA DE 4 ML/MIN DURANTE 10 MINUTOS E NA TEMPERATURA DE 550°C MOSTRANDO OS ELEMENTOS CROMO, MANGANÊS, FERRO E NÍQUEL CARACTERÍSTICOS DO AÇO INOXIDÁVEL UTILIZADO COMO SUBSTRATO.	98
FIGURA 6.20. IMAGEM DOS REVESTIMENTOS APÓS O ENSAIO DE ADESÃO SEGUNDO A NORMA ASTM C 633-79 MOSTRANDO O TIPO DE FRATURA. (S) PARTE DO CORPO-DE-PROVA REFERENTE AO SUBSTRATO. (C) PARTE DO CORPO-DE-PROVA EM CARGA.	100
FIGURA 6.21. IMAGEM OBTIDA POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DO REVESTIMENTO DE HIDROXIAPATITA SUGERINDO UMA PENETRAÇÃO INCIPIENTE DA RESINA EPÓXI DP-460 PARA O INTERIOR DO REVESTIMENTO.	101
FIGURA 6.22. IMAGEM DOS REVESTIMENTOS APÓS O ENSAIO DE ADESÃO SEGUNDO A NORMA ABNT MB-25-II. (A) INCISÕES NO REVESTIMENTO E (B) DETALHE DAS INCISÕES (10 X 10 MM ²).	102
FIGURA 6.23. VARIAÇÃO DO MÓDULO DE ELASTICIDADE DO REVESTIMENTO DE HIDROXIAPATITA DEPOSITADO SOBRE O AÇO INOXIDÁVEL 316L EM FUNÇÃO DA POSIÇÃO DA NANOINDENTAÇÃO NA SEÇÃO TRANSVERSAL DO REVESTIMENTO, DO TEMPO DE DEPOSIÇÃO E FLUXO DA SOLUÇÃO PRECURSORA (A) 8ML/MIN E (B) 12ML/MIN.	103
FIGURA 6.24. VARIAÇÃO DA DUREZA VICKERS DO REVESTIMENTO DE HIDROXIAPATITA EM FUNÇÃO DO TEMPO DE DEPOSIÇÃO, FLUXO DA SOLUÇÃO PRECURSORA E POSIÇÃO DA NANOINDENTAÇÃO NA SEÇÃO TRANSVERSAL. (A) AMOSTRA DEPOSITADA EM 500°C E FLUXO DA SOLUÇÃO PRECURSORA DE 8ML/MIN. (B) AMOSTRA DEPOSITADA EM 500°C E FLUXO DA SOLUÇÃO PRECURSORA DE 12ML/MIN.	106
FIGURA 6.25. ANÁLISE MINERALÓGICA DO REVESTIMENTO DE HIDROXIAPATITA APÓS IMERSÃO EM SOLUÇÃO DE PLASMA SIMULADO DURANTE SETE DIAS A 30±2°C.	107

LISTA DE TABELAS

TABELA 4.1. PRINCIPAIS FUNÇÕES E PROBLEMAS DOS ELEMENTOS DE LIGA ADICIONADOS AOS METAIS (RAVAGLIOLI <i>ET AL.</i> , 1992).	11
TABELA 4.2. RELAÇÃO CA/P, FÓRMULA QUÍMICA E NOMENCLATURA DE DIFERENTES TIPOS DE FOSFATO DE CÁLCIO (AOKI, 1993; LE GEROS, 1993; RATNER <i>ET AL.</i> , 1996; RAVAGLIOLI <i>ET AL.</i> , 2002).	15
TABELA 4.3. PRINCIPAIS APLICAÇÕES MÉDICAS DA HIDROXIAPATITA ASSOCIADAS A SUA MORFOLOGIA (RAVAGLIOLI <i>ET AL.</i> , 1992).	21
TABELA 4.4. PORCENTAGENS DE MATERIAL INORGÂNICO, ORGÂNICO E ÁGUA PRESENTES NOS OSSOS E DENTES HUMANOS (AOKI, 1991).....	22
TABELA 4.5. ELEMENTOS PRESENTES NOS OSSOS E NO ESMALTE DOS DENTES. A RAZÃO CA/P ENCONTRADA EM AMBOS É APROXIMADAMENTE A MESMA DA HIDROXIAPATITA (HENCH, 1993).	23
TABELA 4.6. TÉCNICAS EMPREGADAS NA PRODUÇÃO DE REVESTIMENTOS E FILMES DE HIDROXIAPATITA, BEM COMO SUAS VANTAGENS E DESVANTAGENS (YANG <i>ET AL.</i> , 2003)	30
TABELA 4.7. CARACTERÍSTICAS GERAIS DOS PROCESSOS BÁSICOS DE DEPOSIÇÃO FÍSICA DE VAPOR E DEPOSIÇÃO QUÍMICA DE VAPOR. (BUNSHAH, 2001).	46
TABELA 4.8. MATERIAIS CERÂMICOS PRODUZIDOS POR DEPOSIÇÃO QUÍMICA DE VAPOR E SUA TEMPERATURA DE DEPOSIÇÃO E UTILIZAÇÃO (STINTON <i>ET AL.</i> , 1991; BUNSHAH, 2001).	50
TABELA 5.1. COMPOSIÇÃO QUÍMICA CONFORME NORMA AISI E ABNT DOS SUBSTRATOS METÁLICOS UTILIZADOS PARA A DEPOSIÇÃO DOS FILMES, SEGUNDO FORNECEDOR.....	62
TABELA 5.2. PARÂMETROS ESTUDADOS DURANTE AS DEPOSIÇÕES PARA VERIFICAR A SUA INFLUÊNCIA NA MICROESTRUTURA E FASES PRESENTES.	65
TABELA 5.3. CONCENTRAÇÕES DOS SAIS PRECURSORES E RAZÃO MOLAR CA/ P DAS SOLUÇÕES PRECURSORAS PREPARADAS.....	66
TABELA 5.4. CONCENTRAÇÃO IÔNICA DO PLASMA SANGUÍNEO HUMANO E DA SOLUÇÃO QUE SIMULA O FLUIDO CORPORAL (SBF).....	70
TABELA 6.1. RESUMO DAS BANDAS DE ABSORÇÃO IDENTIFICADAS NO ESPECTRO DE INFRAVERMELHO DOS REVESTIMENTOS DE HIDROXIAPATITA PRODUZIDOS PELA TÉCNICA DE DQVAC COM SEU RESPECTIVO COMPRIMENTO DE ONDA E LIGAÇÃO QUÍMICA.	96

TABELA 6.2. RAZÃO CA/P EM PESO, DETERMINADOS COM A MICROSSONDA EDS, DE REVESTIMENTOS DE HIDROXIAPATITA OBTIDOS NESTE TRABALHO.	99
---	----

LISTA DE SÍMBOLOS

A - área superficial

cm - centímetro

CPP - pirofosfato de cálcio

DFV - deposição física de vapor

DQV - deposição química de vapor

DQVAC - deposição química de vapor assistida por chama

DQVAP - deposição química de vapor assistida por plasma

DRX - difração de raios X;

E - módulo de elasticidade;

E_a - energia de ativação (eV);

EDS - espectrometria de raios X por energia dispersa;

FRX - fluorescência de raios X;

FTIR – espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier

GLP - gás liquefeito de petróleo

GPa - Giga pascal

HA - hidroxiapatita [$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$];

Hv - dureza Vickers

HVOF - *high velocity oxy-fuel*

K - Kelvin;

k – constante de Boltzman

kg - kilograma;

m - número de amostras;

M - molar;

MEV - microscopia eletrônica de varredura;

min - minutos

mL - mililitro;

mm - milímetro;

MPa - mega Pascal;

N - Newton;

P - fração volumétrica de poros;

PMMA - poli-metil-metacrilato;

R - taxa da reação

R_a – rugosidade máxima;

S - desvio padrão das medidas;

SBF - *simulated body fluid* (solução de plasma simulado);

SP - solução precursora;

T_{α/2} - função do nível de confiança

TCP - fosfato tricálcico [Ca₃(PO₄)₂];

TCP-β - fase beta do fosfato tricálcico;

T_s - temperatura do substrato

T_f - temperatura de fusão

μm - micrometro;

σ_c - tensão máxima de compressão [MPa].

W_A – trabalho necessário para criar duas novas superfícies

γ - energia superficial

RESUMO

A Deposição Química de Vapor Assistida por Chama (DQVAC) foi empregada de forma pioneira na obtenção de revestimentos de hidroxiapatita sobre substratos de aço inoxidável 316L. Esta técnica apresenta um grande potencial na deposição de óxidos, principalmente pelo baixo custo de equipamentos e insumos. Para aplicação como biomaterial, é desejável que os revestimentos apresentem cristalinidade, boa aderência, e porosidade, para favorecer a osteointegração.

Neste trabalho, foram empregados como solução precursora acetato de cálcio e fosfato de amônio diluídos em álcool. Foram utilizadas as razões molares de Ca/P de 1,666, equivalente à da hidroxiapatita biológica, e 1,100, no intuito de investigar sua influência na microestrutura dos revestimentos obtidos. A temperatura da chama foi mantida constante, tendo-se variado a temperatura do substrato durante as deposições entre 500 e 550°C, com fluxo da solução precursora de 4, 8 e 12 mL/min. Os tempos de deposição foram de 5, 10 e 20 minutos.

Os revestimentos obtidos apresentaram-se porosos, com boa adesão, variando sua espessura entre 66 e 757 μm , principalmente em função do tempo de deposição. O fluxo da solução precursora e temperatura contribuem de modo discreto na determinação da espessura final. Também foi possível identificar partículas que supostamente fundiram na chama e alcançam o substrato com alta plasticidade. As análises por difração de raios X indicaram que a solução precursora de razão molar Ca/P de 1,666 leva a revestimentos cristalinos, com a fase majoritária hidroxiapatita, e pequenas quantidade de fosfato tricálcico (TCP- β). Com razão molar de 1,100, constatou-se a fase pirofosfato de cálcio- α (CPP). Parâmetros de deposição como tempo, temperatura e fluxo da solução precursora não afetaram a presença da fase hidroxiapatita nos revestimentos. Por espectroscopia de infravermelho foram identificados carbonatos nos revestimentos de hidroxiapatita. Análises por microsonda EDS confirmaram que os revestimentos produzidos são formados por cálcio e fósforo, onde a razão em peso de Ca/P varia entre 2,67 até 3,76. Os resultados do ensaio em solução de plasma simulado (SBF) não foram conclusivos quanto à biocompatibilidade dos revestimentos obtidos, sendo necessários ensaios *in vitro* e *in vivo* em culturas celulares e em animais para uma maior definição de sua biocompatibilidade.

ABSTRACT

Flame Assisted Chemical Vapor Deposition was employed for the first time in this work in order to obtain hydroxyapatite coatings on 316L stainless steel metallic substrates. This is a recent technique that shows enormous potential for oxides deposition, mainly due to the low cost of equipment and precursors. Aiming the application of the hydroxyapatite-stainless steel system as biomaterial, crystalline coatings with good adhesion to the substrate are desired, and porosity can favor the osseointegration

In this work calcium acetate and ammonium phosphate diluted in alcohol were employed as precursor solution. Ca/P ratios of 1.666 (equivalent to biological hydroxyapatite) and 1.100 were tested, with the purpose of investigating its influence in the microstructure of produced films. Flame temperature was kept constant and substrate temperatures were varied in the range between 500 and 550°C. Different solution precursor fluxes - 4, 8 and 12 mL/min - and deposition times - 5, 10 and 20 minutes - were also evaluated.

The coatings obtained were porous, with good adhesion to substrate and thickness varying between 66 and 757µm, mainly in function of time. Precursor solution flux and temperature contribute in a discreet manner in the determination of final thickness. Also it's possible to identify particles that probably melted in the flame and reached the substrate with high plasticity. X-ray diffraction results have indicated that a precursor solution with Ca/P ratio of 1.666 leads to crystalline coatings, with the presence of a major phase hydroxyapatite, and traces of tricalcium phosphate (β -TCP). With a ratio of 1.100, α -calcium pyrophosphate (CPP) phase was present in the coating. Parameters as deposition time, temperature and precursor solution flux don't affect the presence of hydroxyapatite phase in the coatings. By infrared spectroscopy carbonates were identified in the hydroxyapatite coatings. Analysis with EDX confirmed that the produced coatings are formed by calcium and phosphorous, with a Ca/P weight ratio between 2.67 and 3.76. Results of essays by immersion in Simulated Body Fluid (SBF) solution did not permit conclusions about the biocompatibility of the hydroxyapatite coatings. It is necessary to carry out experiments *in vitro* and *in vivo* in cell culture and animals for a conclusive evaluation of their biocompatibility.

1. INTRODUÇÃO

Os recentes avanços da medicina, associados a fatores como qualidade de vida, prática esportiva e preocupação com os hábitos alimentares têm aumentado a expectativa de vida do homem. Segundo Hench (1998), a descoberta de anti-sépticos, penicilina e outros antibióticos, tratamento químico das fontes de água, aumento da higiene e vacinação também contribuíram para o aumento da expectativa de vida.

Um dos grupos sociais que mais se beneficiou destes avanços foi o da população com mais de 60 anos, o que levou a um aumento na sua porcentagem perante os demais grupos, conforme mostram os dados do IBGE relativos às pirâmides populacionais brasileiras (PINHEIRO *et al.*, 2002). Através da análise dos gráficos, percebe-se o estreitamento da base de pirâmide populacional (relativo à população mais jovem) e alargamento do topo (relativo à população mais idosa). Esta tendência vem ocorrendo desde a década de 80, com forte expectativa de consolidar-se e mesmo intensificar-se no futuro, conforme sugere a Figura 1.1.

Ainda segundo Pinheiro *et al.* (2002), o aumento da longevidade da população brasileira e conseqüente aumento da porcentagem de idosos implicará em uma maior pressão sobre determinados setores, tais como Previdência Social, área de saúde (geriatria e doenças degenerativas), planos de saúde, serviços domésticos de acompanhamento de idosos, construção civil e meio de transporte adequados, lazer e serviços de maneira a satisfazer a demanda exigida pelo aumento da população da terceira idade.

Porém, associados a este crescimento da população idosa, também aumentam os problemas ligados à velhice, como por exemplo, osteoporose¹ e perda de massa óssea. Este último diminui sensivelmente a qualidade de vida das pessoas, e não é encontrado somente em idosos, mas em alguns casos na população mais jovem, principalmente devido a acidentes de trânsito. A grande incidência destes problemas de saúde é um dos principais motivos que tem levado pesquisadores de todo o

¹ Doença degenerativa de descalcificação e aumento da porosidade dos ossos.

mundo a estudar novos materiais e desenvolver os já existentes de modo a substituir adequadamente os ossos e tecidos danificados.

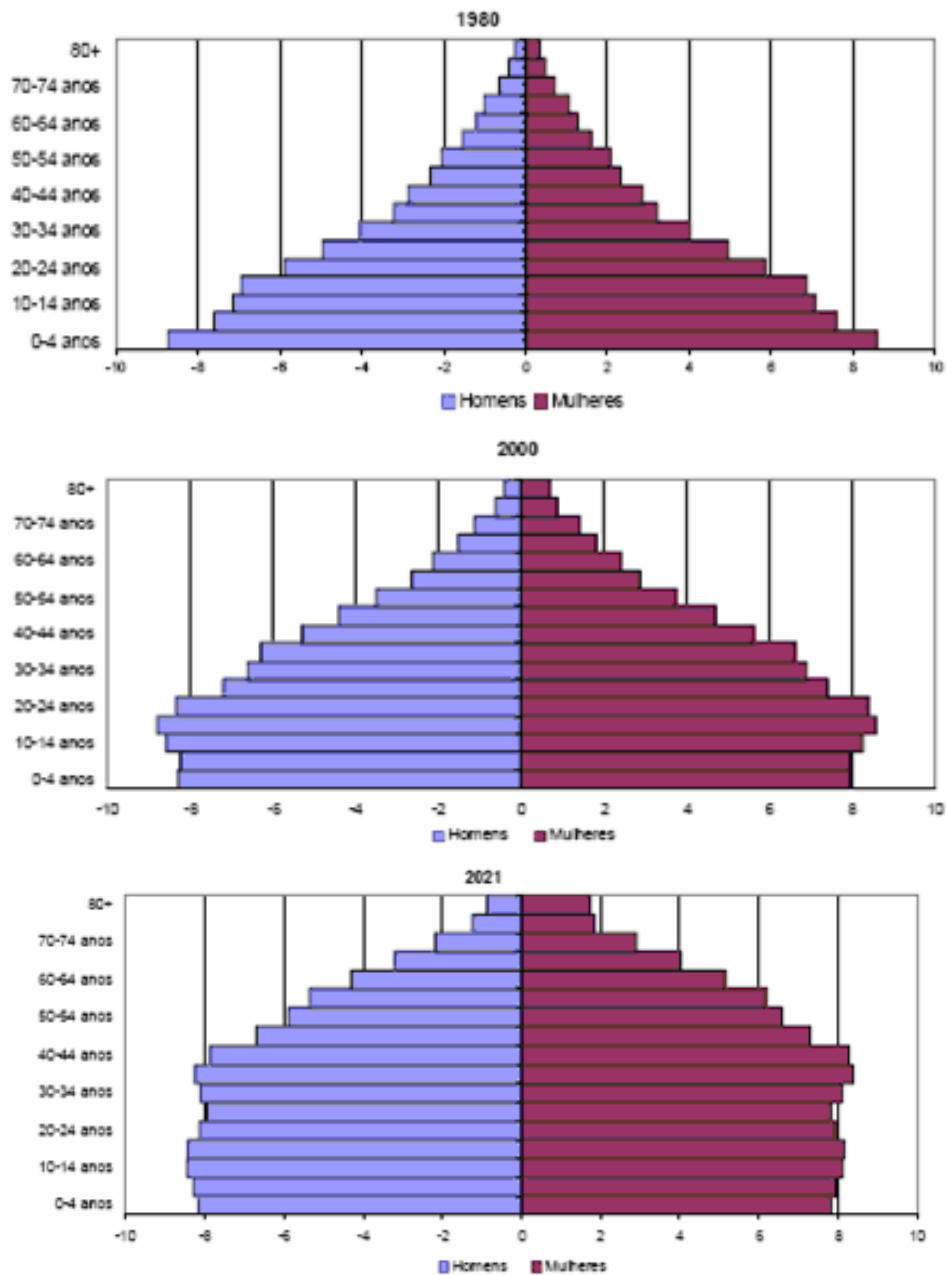


Figura 1.1. Pirâmides populacionais brasileiras relativas aos anos de 1980, 2000 e previsão para 2021 mostrando a tendência no crescimento da população idosa (PINHEIRO *et al.*, 2002).

Os materiais utilizados atualmente para substituir ossos, tecidos e articulações são chamados de biomateriais, os quais podem ser metais, cerâmicas, polímeros e também os compósitos, que são qualquer combinação dos três primeiros.

O amplo espectro de composição química, além da necessidade de formas e morfologias apropriadas para sua utilização, faz da pesquisa em biomateriais uma área do conhecimento de característica eminentemente interdisciplinar, envolvendo fatores que definem o sucesso de suas aplicações, tais como: rotas de síntese, processamento em formas variadas, qualidade e esterilidade clínica e resposta do tecido hospedeiro.

De modo simplificado, pode-se dizer que o corpo humano é constituído de três componentes básicos: água, colágeno e hidroxiapatita. Este último composto representa a fase mineral dos ossos e dos dentes, e tem sido intensamente pesquisado nas últimas décadas devido a sua excelente biocompatibilidade. Porém, este material apresenta certa fragilidade e baixa tenacidade à fratura, o que impossibilita seu uso em locais com elevadas solicitações mecânicas. Desta forma, a hidroxiapatita tem sido largamente utilizada como um revestimento, normalmente sobre um metal como titânio ou aço inoxidável, em implantes e próteses.

Para depositar hidroxiapatita, pode-se empregar diversas técnicas, cada uma com suas vantagens e desvantagens. A técnica de plasma *spray* é a mais empregada comercialmente na produção de revestimentos de hidroxiapatita. Entretanto, é uma técnica que apresenta equipamentos de alto custo e que normalmente produz revestimentos com baixa cristalinidade ou amorfos, sendo necessário um tratamento térmico posterior. Desta forma, novas tecnologias têm sido pesquisadas e desenvolvidas, de modo que a deposição de hidroxiapatita seja otimizada e principalmente tenha seu custo reduzido, viabilizando a produção e disponibilidade de próteses e implantes com preços mais acessíveis.

Assim, este trabalho insere-se nesse escopo ao investigar uma técnica relativamente nova e que emprega equipamentos e precursores de baixo custo, denominada Deposição Química de Vapor Assistida por Chama (DQVAC), como alternativa na obtenção de revestimentos de hidroxiapatita com os custos reduzidos e sem perder as características desejadas para os revestimentos, como cristalinidade, boa aderência e porosidade, para favorecer a osteointegração.

2. OBJETIVOS

O presente trabalho tem como objetivo a obtenção e caracterização de revestimentos de hidroxiapatita sobre substratos metálicos de aço inoxidável através da técnica de Deposição Química de Vapor Assistida por Chama (DQVAC).

2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Visando atingir os objetivos determinados neste trabalho, fez-se necessário atingir os seguintes objetivos específicos:

- Projetar e montar um aparato para o processamento de materiais por DQVAC;
- Desenvolver soluções precursoras que possam ser utilizadas no processo de DQVAC e que promovam a obtenção da fase hidroxiapatita na forma de revestimentos;
- Caracterizar os revestimentos obtidos quanto à microestrutura, espessura, aderência, em função de parâmetros processuais como tempo de deposição, fluxo da solução precursora e temperatura no substrato.
- Avaliar a biocompatibilidade dos revestimentos em ensaios por imersão em solução de plasma simulado (SBF).

3. LIMITAÇÕES DO TRABALHO DE PESQUISA

Para a correta avaliação do alcance dos resultados obtidos, devem ser consideradas as seguintes limitações no trabalho experimental realizado:

- Os parâmetros operacionais praticados estão diretamente associados ao aparato desenvolvido para a obtenção dos revestimentos de hidroxiapatita por Deposição Química de Vapor Assistida por Chama. Os revestimentos de hidroxiapatita obtidos pela mesma técnica, porém com aparatos não similares, não necessariamente responderão à relação entre os parâmetros de processo da mesma forma.
- As propriedades dos revestimentos de hidroxiapatita poderão variar suas propriedades em função do tamanho do corpo-de-prova e da necessidade de movimentá-lo em relação à chama para a deposição de hidroxiapatita sobre toda a superfície do substrato.
- Os revestimentos de hidroxiapatita foram obtidos utilizando como substrato somente o aço inoxidável 316L. Outros substratos, por suas características como natureza química, propriedades térmicas e de superfície (como presença de óxidos e rugosidade) podem influenciar as propriedades finais dos revestimentos de hidroxiapatita obtidos pela técnica de Deposição Química de Vapor Assistida por Chama.

4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1 BIOMATERIAIS

A definição de biomaterial não possui um consenso entre a comunidade científica até o momento. Existem diversos conceitos, cada um com sua visão de biomaterial.

Uma das definições de biomateriais foi dada pela Conferência de Consenso em 1982, que conceituou biomaterial como qualquer substância ou combinação destas, que não sejam drogas ou fármacos, de origem natural ou sintética, que pode ser usado por qualquer intervalo de tempo, aumentando ou substituindo parcial ou totalmente qualquer tecido, órgão ou função do organismo, com a finalidade de manter ou melhorar a qualidade de vida do indivíduo (RAVAGLIOLI *et al.*, 1992). Já a Conferência da Sociedade Européia para Biomateriais em 1986 divergiu completamente desta definição, ao definir biomateriais como um material não disponível na natureza, usado em dispositivos médicos de modo que exista uma interação com sistemas biológicos (WILLIAMS, 1987). De outro ponto de vista, um conceito de biomaterial é como um material não disponível naturalmente usado em propostas médicas e que interage de forma não-adversa com o organismo vivo (RATNER *et al.* 1996).

Kawachi *et al.* (2000) de uma maneira menos ampla descrevem os biomateriais simplesmente como os materiais utilizados na substituição de ossos e que apresentam propriedades físicas e biológicas compatíveis com os tecidos vivos hospedeiros. Assim, quando um biomaterial está em contato com um tecido vivo, ocorre uma resposta adequada dos tecidos hospedeiros, o que caracteriza a biocompatibilidade. Segundo Araújo *et al.* (2004), a biocompatibilidade é definida como “a habilidade de um material cumprir, com uma resposta apropriada, uma aplicação específica”.

Desta forma, pode-se dizer que um material é biocompatível quando o próprio material e seus possíveis produtos de degradação são tolerados pelos tecidos envoltórios e não causam prejuízos ao organismo a curto e longo prazo (Alves, 2005). A biocompatibilidade dos materiais pode ser estudada pelo emprego de uma bateria de testes, seja de natureza hematológica, biológica ou física.

4.1.1 UTILIZAÇÃO DOS BIOMATERIAIS

O uso de certos biomateriais como substitutos de ossos já ocorria na época antes de Cristo. Até mesmo bronze e cobre eram usados, provavelmente em casos que necessitavam a união de partes ósseas fraturadas. Ravaglioli *et al.* (1992) ainda citam que inclusive na civilização Inca quando fragmentos ósseos eram removidos, ocorria a reposição com biomateriais no mesmo local. A Figura 4.1 sumariza os principais biomateriais atualmente utilizados.

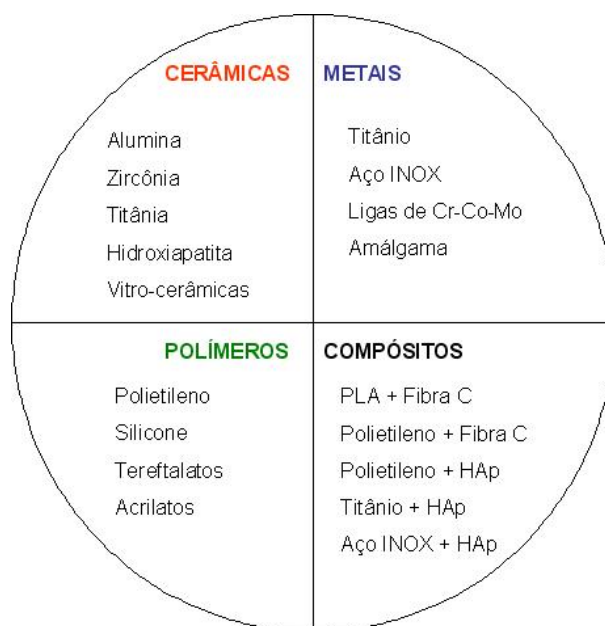


Figura 4.1 Tipos de biomateriais mais utilizados e seus exemplos.

Atualmente, em especial no caso de procedimentos cirúrgicos que envolvem o uso de próteses² de joelho e quadril, os biomateriais mais utilizados são alumina, carbono pirolítico, hidroxiapatita (como revestimento), titânio, aço inoxidável, polietileno e ligas de Co-Cr. Já na oftalmologia, em lentes artificiais e córneas, normalmente é utilizado polietileno, silicone, tereftalatos e em alguns casos hidroxiapatita. Na cirurgia cardiovascular, como no caso de válvulas cardíacas e segmentos arteriais, é comum o uso de carbono pirolítico, polietileno, tereftalatos e titânio. A odontologia, principalmente em implantes³, utiliza alumina, vidro,

² Dispositivo que substitui um membro, órgão ou tecido do corpo.

³ Dispositivo médico feito de um ou mais biomateriais que é intencionalmente inserido dentro do corpo, seja total ou parcialmente, sepultado abaixo da superfície epitelial.

hidroxiapatita (na forma de pó para preenchimento de cavidades ou como revestimento), porcelanas, amálgama, titânio e ligas de Co-Cr. Já a cirurgia plástica utiliza biomateriais como hidroxiapatita e silicone, principalmente como implantes e dispositivos estéticos.

4.1.2 BIOMATERIAIS E O TECIDO VIVO

Quando um material sintético é colocado em contato com o corpo humano, o tecido reage à presença deste material em uma variedade de formas, que dependem desde o tipo de material utilizado até a carga a qual está submetido. A única substância que se adapta completamente ao corpo humano são aquelas produzidas pelo próprio organismo, denominados autógenos. Qualquer outra substância colocada em contato com o organismo é reconhecida como estranha. Isto inicia um processo de reação por parte do organismo, onde o mecanismo de interação tecidual depende da resposta do tecido à superfície do material implantado. Assim, de modo geral, existem quatro termos que definem a resposta de um biomaterial quando em contato com o tecido vivo:

4.1.2.1 Materiais biotoleráveis

Quando estes materiais são colocados em contato com sistemas vivos, é formada uma camada de tecido fibroso que os envolve e assim são isolados do sistema vivo. A espessura desta camada, assim como sua composição, depende do tipo de material empregado. Como exemplo de materiais biotoleráveis, pode-se citar praticamente a maior parte dos polímeros sintéticos bem como a grande maioria dos metais.

4.1.2.2 Materiais bioinertes

Neste tipo de biomaterial, não ocorrem reações químicas de qualquer natureza entre o material e o tecido. Da mesma forma, o material não libera nenhum tipo de subproduto ou, então, em quantidades pequenas de tal maneira que as células não as detectam, e assim não há efeitos sistêmicos. Dentre os materiais bioinertes mais utilizados, destacam-se a alumina, titânio e suas ligas bem como o carbono. Também são considerados materiais bioinertes a zircônia, tântalo, nióbio, nitreto de silício e carbetos de silício (AOKI, 1991).

4.1.2.3 Materiais bioativos

Esta classe de biomaterial possui a propriedade de realizar ligações químicas com o tecido ósseo especificamente, em um fenômeno descrito como osteointegração⁴. Normalmente, este tipo de biomaterial possui certas propriedades mecânicas que não possibilitam seu uso como implantes ou prótese. Devido a isto, na maioria dos casos os materiais bioativos são utilizados como revestimento sobre outros materiais. A principal vantagem de utilizar revestimentos bioativos está no fato de que ocorre uma significativa redução no tempo de recuperação quando comparado com um implante ou prótese não recoberto. Destaca-se nessa classe de biomateriais os vidros e vitro-cerâmicas baseados em fosfatos de cálcio, além do fosfato tricálcico (TCP) e a hidroxiapatita (HA).

4.1.2.4 Materiais reabsorvíveis

Esta classe se refere aos materiais que são colocados em contato com o corpo humano e após um determinado tempo começam a se dissolver ou serem absorvidos. Lentamente, estes materiais são substituídos pelo tecido hospedeiro, como no caso do osso. Como exemplos de materiais reabsorvíveis, têm-se os fosfatos tricálcicos, óxido de cálcio, carbonato de cálcio e copolímeros de ácido polilático-poliglicólico. Ravaglioli *et al.* (1992) citam que os materiais reabsorvíveis não podem ser empregados como revestimentos, pois começam a se dissolver em curtos períodos de tempo, com a reposição por outro material fisiologicamente produzido.

4.1.3 TIPOS DE BIOMATERIAIS QUANTO A SUA NATUREZA

4.1.3.1 Biomateriais Compósitos

As tecnologias modernas exigem que novos materiais tenham um conjunto de propriedades cada vez mais inusitado. Em alguns casos, cerâmicas, polímeros e ligas metálicas não conseguem satisfazer tais especificações. Entretanto, através da combinação de diferentes materiais na mesma estrutura, é possível suprir tais necessidades. Como no caso dos biomateriais, a definição de material compósito ainda não possui uma única convergência.

⁴ Capacidade de ligar-se diretamente ao tecido ósseo.

De maneira ampla, podem-se entender os materiais compósitos como uma mistura física de dois ou mais materiais, combinados para formar um novo material de engenharia útil com propriedades diferentes aos componentes puros, podendo ser obtidos por combinações entre metais, cerâmicas ou polímeros. Callister (1991) define os materiais compósitos como qualquer material multifásico que exiba uma proporção significativa das propriedades de ambas as fases que o constituem, de tal modo que é obtida uma melhor combinação de propriedades, são superiores às propriedades dos seus componentes individuais.

No caso dos materiais compósitos atuarem como biomateriais, existem duas exigências principais para que o seu uso seja possível: cada fase ou constituinte deve ser biocompatível e a área interfacial das fases deve ser estável no meio corporal em que será utilizado o biomaterial compósito.

As principais aplicações dos biomateriais compósitos são como materiais de restauração dental, materiais de implantes ósseos, cimentos acrílicos e de fosfatos de cálcio, elementos articulares e implantes intervertebrais. Os principais problemas associados ao uso de biomateriais compósitos estão no fato de que como são empregados dois ou mais materiais, existe uma maior probabilidade de que ocorram reações teciduais adversas. Além disso, em alguns casos, o reforço utilizado possui o tamanho da célula, o que pode implicar em uma ingestão celular (fagocitose⁵) com posterior transporte para o sistema linfático.

Também é importante destacar que quando é utilizado um biomaterial compósito degradável (absorvível), é necessário considerar a sua taxa de degradação, bem como a ligação matriz – reforço e biocompatibilidade dos produtos de degradação.

4.1.3.2 Biomateriais metálicos

Os metais cristalizam principalmente nos sistemas hexagonal e cúbico (tanto corpo como face centrada), e podem ser utilizados sozinhos ou como ligas. A adição de elementos para formar ligas é em especial para dar algumas características

⁵ Processo no qual partículas estranhas são envolvidas e destruídas por células especializadas ou fagócitos.

específicas ao material. A Tabela 4.1 resume as principais funções dos elementos de liga em metais.

O principal motivo do uso de metais como biomateriais é a sua elevada resistência mecânica bem como a sua ductilidade. Assim, os biomateriais metálicos mais utilizados em procedimentos cirúrgicos na forma de ligas são o aço, cobalto-cromo e titânio.

Aço Inoxidável

Segundo Araújo *et al.* (2004), o uso do aço inoxidável como implante teve início em 1926 quando Strauss desenvolveu e patenteou o aço inoxidável 18Cr-8Ni contendo 2-4% de molibdênio, além de uma pequena percentagem de carbono. Esta composição garantiu a resistência à corrosão suficiente para que este material pudesse ser utilizado como implante no corpo humano. O aço inoxidável austenítico tem como características principais o fato de ser facilmente trabalhado em diversas formas e desenhos, além de ser um bom condutor de calor, ter elevada resistência à corrosão e ser não-magnetizável. Além disso, pode ser facilmente limpo e esterilizado, tanto por métodos químicos quanto térmicos, o que se constitui em uma característica positiva para aplicações como biomaterial.

Tabela 4.1. Principais funções e problemas dos elementos de liga adicionados aos metais (RAVAGLIOLI *et al.*, 1992).

Elemento	Níquel	Cromo	Tungstênio	Titânio, Zircônia, Nióbio e Tântalo	Carbono
Função	Estabilização da fase austenítica	Estabilização da superfície e formador de carbeto	Reforço por solução sólida	Formadores de carbeto	Reforço por solução sólida
Problema	-	Desenvolve fases CCC	Desenvolve fases CCC	Diminui a resistência à oxidação	Diminui a ductibilidade

O aço inoxidável é uma liga de ferro-carbono, onde a adição de cromo, níquel, molibdênio e manganês em determinadas quantidades favorecem a ocorrência - em temperatura ambiente - da estrutura cúbica de face centrada (CFC). Segundo a

norma ASTM F 138-00, o aço inoxidável para implantes deve ter estrutura austenítica, pois esta estrutura oferece maior resistência à corrosão. Uma liga é chamada austenítica quando os componentes da fase matriz (no caso o ferro) assumem a estrutura cúbica de face centrada, denominada fase gama.

As ligas de aço inoxidável que são empregadas em próteses e implantes pertencem à série 300, cuja composição inclui 16 a 20% de cromo, 10 a 15% de níquel, 2 a 4% de molibdênio e no máximo 0,08% de carbono. Na série 300, destacam-se principalmente as ligas dos tipos 316 e 316L. No caso específico do aço inoxidável 316L, a presença do molibdênio em sua composição química aumenta a resistência à corrosão em meios ácidos e o menor teor de carbono aumenta a resistência à corrosão intergranular.

Os aços desta série apresentam os melhores resultados em relação à toxicidade ao sangue humano, deposição e desnaturação de proteínas, redução do fibrinogênio, deposição de plaquetas, hemólise e destruição de leucócitos em comparação com outros metais (ARAÚJO *et al.*, 2004). Além disto, a composição destes aços faz com que esta série tenha elevada resistência à corrosão (devido aos teores de molibdênio e carbono), boa maleabilidade mecânica e flexibilidade. Entretanto, estes aços sofrem corrosão quando situados em meio fisiológico, sendo necessário o controle da sua composição química, através das especificações descritas por organizações de normas técnicas que limitam a porcentagem de seus elementos (ALVES, 2005).

4.1.3.3 Biocerâmicas

As cerâmicas utilizadas como biomateriais são consideradas biocompatíveis e frágeis. Em alguns casos, são duras, com excelente resistência à compressão, alta resistência ao desgaste e pequeno coeficiente de atrito, o que é interessante para aplicação em articulações - principalmente no caso de próteses de quadril. Este baixo coeficiente de atrito está relacionado ao fato de que cerâmicas à base de óxidos são hidrofílicas⁶ e podem ser altamente polidas, o que as permite suportar altos carregamentos, seja em contato consigo mesmo ou com materiais poliméricos em meios fisiológicos (BEN-NISSAN, 2003).

⁶ Composto que apresenta a tendência de ser solvatada por água.

Em termos gerais, as biocerâmicas podem ser classificadas como bioinertes ou bioativas (VALLET-REGÍ *et al.*, 2004). Porém, a Conferência da Sociedade Européia para Biomateriais não considera o termo bioinerte adequado, pois quando um material é posto em contato com o corpo humano, induz algum tipo de resposta, mesmo que mínima (KAWACHI *et al.*, 2000). No entanto, o termo ainda é comumente utilizado por diversos autores, e sua definição mais aceita é de um material que apresenta uma resposta interfacial mínima que não resulta na ligação ou na rejeição do tecido hospedeiro, pela formação, por exemplo, de uma cápsula fibrosa ao redor do material. Já uma biocerâmica bioativa, termo bem aceito na comunidade científica, é conceituada como aquela que induz uma determinada atividade biológica por parte do tecido hospedeiro frente à presença do material.

A utilização de cerâmicas como biomateriais remonta a 1892, quando Dressman relatou o uso de gesso ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$) como um possível substituto para ossos, além de servir para o preenchimento de cavidades ósseas. Como este material possui uma resistência mecânica muito baixa, além de ser completamente reabsorvido pelo organismo, ocorre uma rápida fragmentação e degradação. Devido a estas propriedades pouco atrativas, a utilização do gesso como biocerâmica implantável foi praticamente excluída.

A primeira biocerâmica que teve um uso intenso foi a alumina, a qual é considerada bioinerte. Além da alumina, outras cerâmicas como a zircônia, o dióxido de titânio, os fosfatos de cálcio e as vitrocerâmicas de sílica/fosfato de cálcio, apresentam uso muito difundido atualmente.

As biocerâmicas têm sido empregadas tanto na forma densa quanto na forma porosa, bem como em grânulos. A forma em que a biocerâmica será utilizada depende da finalidade em que esta vai ser empregada. A porosidade é um fator importante e que leva à melhor integração entre o tecido vivo e o implante. Além disto, a porosidade proporciona uma redução no peso do implante ou prótese e também permite o rápido fornecimento de cálcio para o suporte no processo histológico⁷ (PRAMANIK *et al.*, 2006). Apesar do aumento da porosidade diminuir a resistência mecânica do material, a existência de poros com determinadas

⁷ Referente à parte da fisiologia que estuda a formação e destruição dos tecidos orgânicos e sua composição anatômica e química.

dimensões pode favorecer o crescimento de tecido através deles, fazendo com que exista um forte entrelaçamento do tecido com o implante. Com isto, aumenta a resistência e a fixação do material *in vivo*.

Muitos estudos apontam que o tamanho ótimo dos poros esteja entre as dimensões de 100 – 400 μm , o que favorece o crescimento do tecido ósseo através do material (CYSTER *et al.*, 2005). Este tamanho de poro também está relacionado à necessidade de fornecer um suprimento sanguíneo ao tecido conectivo em crescimento, fator que só ocorre em materiais com poros maiores que 100 μm , os quais permitem o desenvolvimento de um sistema de vasos capilares entremeados com a cerâmica porosa (RAVAGLIOLI *et al.*, 1992). Os poros também devem ser interconectados, onde normalmente estas interconexões devem ter dimensões maiores do que 50 μm (BOHNER *et al.*, 2005).

Vallet-Regí *et al.* (2004) destacam que a presença de poros, além de promover o crescimento ósseo, pode ser utilizada para a inserção de drogas, o que torna as peças ou revestimentos porosos candidatos ainda mais fortes à utilização em implantes situados em locais de baixo carregamento. A reduzida resistência mecânica em alguns casos e, principalmente, a sua fragilidade continuam sendo os principais empecilhos no emprego de biocerâmicas, o que restringe seu uso a regiões que não sofram esforços mecânicos elevados. Também se pode destacar a densidade de algumas biocerâmicas, como, por exemplo, a da alumina ($3,99 \text{ g/cm}^3$) como algo que poderia ser melhorado, como, por exemplo, em uso de implantes ósseos. Uma das formas de contornar tais adversidades mecânicas é a utilização de metais, com menor densidade, revestidos com biocerâmicas.

4.2 FOSFATOS DE CÁLCIO

As cerâmicas de fosfato de cálcio têm merecido um grande destaque entre as biocerâmicas principalmente por apresentarem ausência de toxicidade local ou sistêmica⁸, ausência de inflamações ou respostas a corpos estranhos, e aparente habilidade em se ligar ao tecido hospedeiro. Tais características favoráveis podem ser explicadas pela natureza química destes materiais, visto que são formados basicamente por íons cálcio e fosfato, os quais participam ativamente do equilíbrio iônico entre o fluido biológico e a cerâmica implantada.

⁸ Relativo ao corpo humano como um todo.

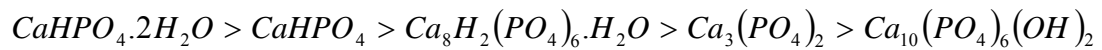
O modo mais utilizado para classificar os compostos de fosfato de cálcio é através da sua razão molar Ca/P, que pode variar desde 0,5 até 2. A Tabela 4.2 mostra os diferentes tipos de fosfatos de cálcio quanto às suas razões molares Ca/P.

O comportamento *in vivo* das cerâmicas de fosfato de cálcio depende de uma variedade de fatores, dentre os quais merecem destaque a relação entre cálcio e fósforo (Ca/P), composição, micro e macroestrutura, impurezas como F^{-1} e Mg^{+2} , estrutura cristalográfica e porosidade.

Tabela 4.2. Relação Ca/P, fórmula química e nomenclatura de diferentes tipos de fosfato de cálcio (AOKI, 1991; LE GEROS, 1993; RATNER *et al.*, 1996; RAVAGLIOLI *et al.*, 2002).

Ca/P	Fórmula	Nome	Abreviação
2,0	$Ca_4O(PO_4)_2$	Fosfato tetracálcico	TeCP
1,67	$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ $Ca_{10-x}H_{2x}(PO_4)_6(OH)_2$	Hidroxiapatita Fosfato de cálcio amorfo	HA ACP
1,50	$Ca_3(PO_4)_2$	Fosfato tricálcico (α e β)	TCP
1,33	$Ca_8H_2(PO_4)_6.H_2O$	Fosfato octacálcico	OCP
1,0	$CaHPO_4.2H_2O$	Fosfato dicálcico dihidratado	DCPD
1,0	$CaHPO_4$	Fosfato dicálcico	DCP
1,0	$Ca_2P_2O_7$	Pirofosfato de cálcio	CPP
1,0	$Ca_2P_2O_7.2H_2O$	Pirofosfato de cálcio dihidratado	CPPD
0,7	$Ca_7(P_5O_{16})_2$	Fosfato heptacálcico	HCP
0,67	$Ca_4H_2P_6O_{20}$	Fosfato tetracálcico dihidrogenado	TDHP
0,50	$Ca(H_2PO_4)_2.H_2O$	Fosfato monocálcico monohidratado	MCPM
0,50	$Ca(PO_3)_2$	Metafosfato de cálcio (α , β e γ)	CMP

De forma geral, as cerâmicas de fosfato de cálcio degradam, de acordo com a seqüência de reações:



A reabsorção do material originado devido à degradação está associada à sua dissolução. Esta por sua vez depende do produto de solubilidade do material, do pH local no meio fisiológico e da desintegração física em partículas menores. Ainda devem ser considerados fatores biológicos, tais como fagocitose, presença de leucócitos⁹ e de mediadores químicos que causam a redução do pH local. A velocidade de reabsorção pode aumentar de acordo com os seguintes fatores: i) aumento da área superficial ($A_{pó} > A_{sólido\ poroso} > A_{sólido\ denso}$); ii) decréscimo da cristalinidade e iii) no caso da hidroxiapatita, substituição de CO_3^{-2} nos sítios de fosfato e Mg^{+2} , Sr^{+2} nos sítios de cálcio.

A estrutura dos fosfatos cerâmicos permite que seus constituintes sejam substituídos facilmente por uma grande variedade de complexos e metais, como chumbo (Pb^{+2}), cádmio (Cd^{+2}), cobre (Cu^{+2}), zinco (Zn^{+2}), estrôncio (Sr^{+2}), cobalto (Co^{+2}), ferro (Fe^{+2}), flúor (F^-), cloro (Cl^-), bem como grupos carbonatos (CO_3^{-2}) e vanadatos (VO_4^{-2}).

Dentre as cerâmicas de fosfato de cálcio, a hidroxiapatita é sem dúvida a mais estudada e a mais utilizada para finalidades clínicas, principalmente por se tratar do componente majoritário presente na fase mineral dos ossos e dentes. Entretanto, em alguns casos, o uso clínico da hidroxiapatita é limitado devido à sua lenta biodegradação, principalmente em situações onde se deseja a substituição do implante por tecido ósseo com o decorrer do tempo. Estudos efetuados por longos períodos de tempo têm mostrado que a hidroxiapatita começa a ser reabsorvida gradualmente após quatro ou cinco anos de implante (HENCH, 1998).

O fosfato tricálcico ($Ca_3(PO_4)_2$) é outra biocerâmica de grande uso em procedimentos cirúrgicos, sendo encontrado em duas fases, vitoclita- α e - β . Em altas temperaturas, normalmente superiores a 1000°C, prevalece a existência da fase mais estável vitoclita- β .

⁹ Também conhecidos por glóbulos brancos, são células sanguíneas com a função de defender o organismo de agressões externas através da fagocitose.

Já os pirofosfatos de cálcio (CPP) são compostos com estrutura de dicromato, onde são aplicados principalmente nos campos de luminescência e biomateriais (BIAN *et al.*, 2003). As duas fases mais conhecidas do pirofosfato de cálcio na literatura são a α e β , apresentando estruturas cristalinas do tipo monoclínica e tetragonal respectivamente. As estruturas cristalinas das fases α e β são mostradas na Figura 4.2.

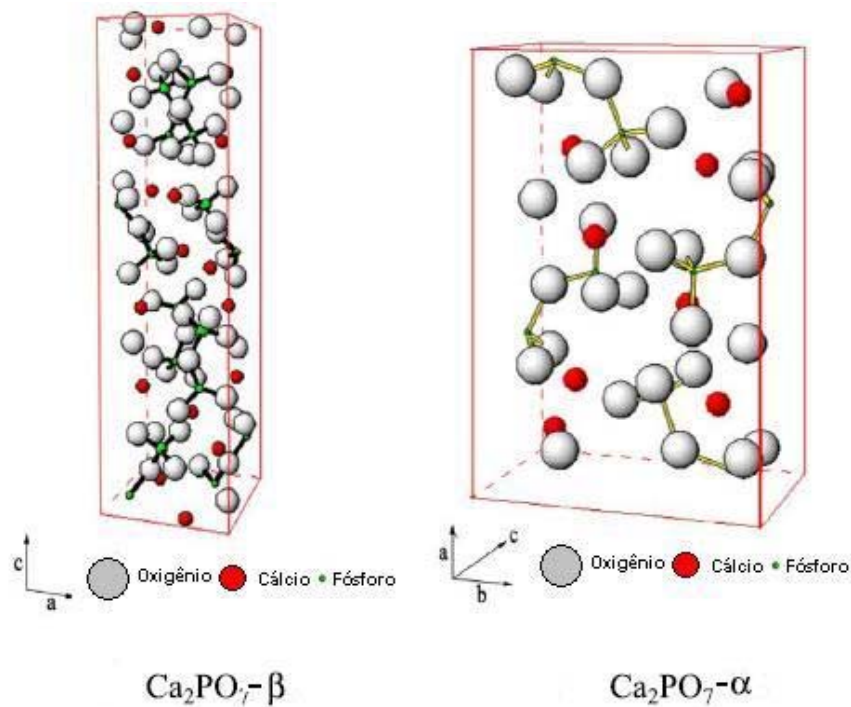


Figura 4.2. Estrutura cristalina das fases pirofosfato de cálcio- α e - β (BIAN *et al.*, 2003).

A transformação do pirofosfato de cálcio- β em pirofosfato de cálcio- α pode ser obtida através de tratamentos térmicos em diferentes temperaturas, conforme apresentado por Bian *et al.* (2003) na Figura 4.3.

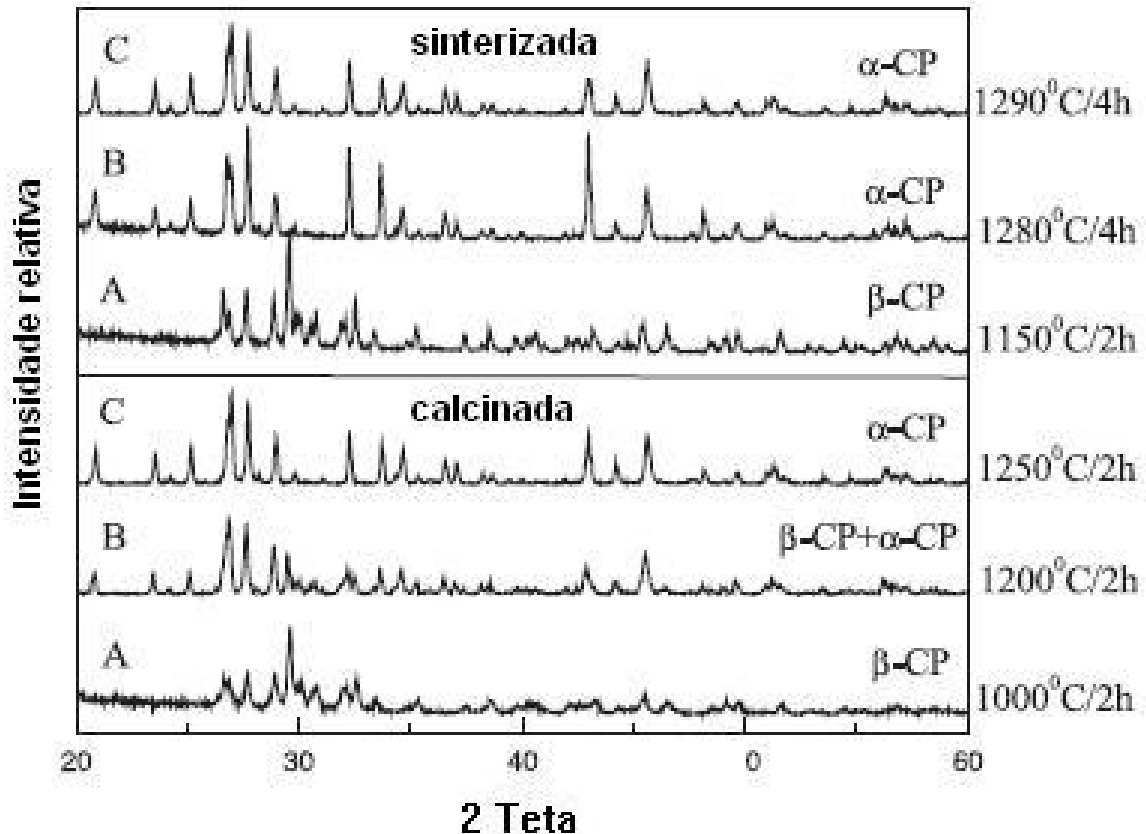


Figura 4.3. Análises por difração de raios X do pirofosfato de cálcio mostrando as fases α e β de acordo com a temperatura de sinterização e calcinação (BIAN *et al.*, 2003).

4.3 HIDROXIAPATITA

A hidroxiapatita (HA) é o principal componente mineral dos ossos e dentes (cerca de 95%). Porém, em sua forma padrão é considerada frágil e relativamente pouco resistente, quando comparada a outras biocerâmicas como, por exemplo, zircônia e alumina. O nome apatita foi dado em 1970 pelo mineralogista Werner por causa da palavra grega *apato*, o qual significa engano. Isto por que as apatitas eram confundidas com os minerais turmalina e olivina.

A hidroxiapatita é um fosfato de cálcio que inclui em sua estrutura um hidróxido, onde sua fórmula química é dada por $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$. Pertence ao grupo mineral das apatitas, apresentando um sistema hexagonal com grupo espacial $P6_3/m$ (Figura 4.4). O termo apatita designa uma família de compostos que possuem estruturas similares, mas que não apresentam necessariamente a mesma composição (LE GEROS, 1993). Aoki (1991) e Hench (1993) citam um termo geral

para descrever as apatitas cristalinas, em que a composição pode ser dada por $M_{10}(ZO_4)_6X_2$. Os elementos que normalmente ocupam os sítios M, Z e X são:

M: Ca, Sr, Ba, Cd e Pb.

Z: P, V, As, S, Si, Ge e CO_3 .

X: F, Cl, OH, O, Br, CO_3 e até vacâncias.

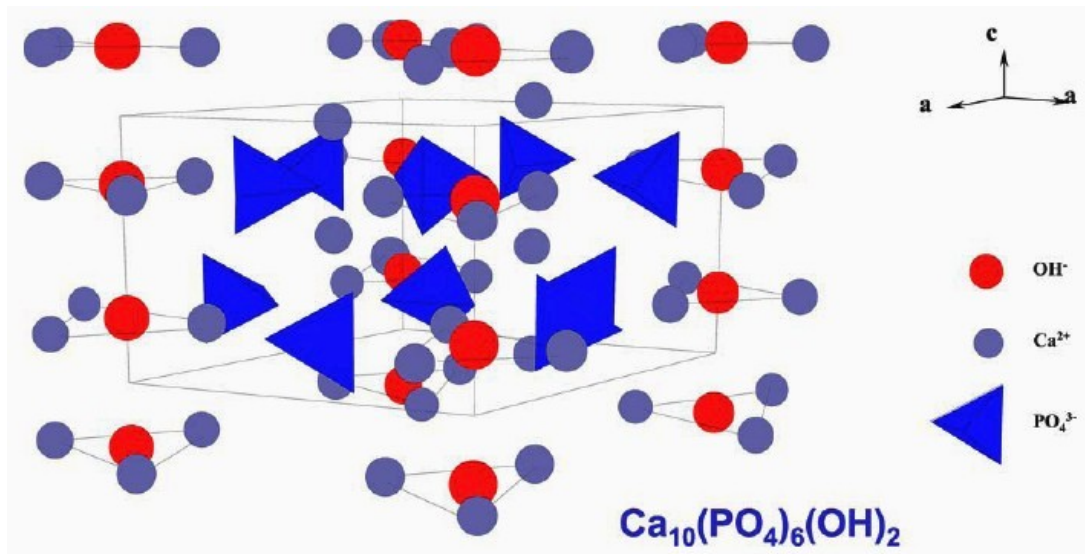


Figura 4.4. Estrutura cristalina hexagonal da hidroxiapatita mostrando a posição espacial dos elementos cálcio, fósforo, oxigênio e hidrogênio (VALLET-REGÍ *et al.*, 2004).

O fósforo forma com o oxigênio o grupo fosfato, enquanto que a ligação entre o oxigênio e o hidrogênio é denominada de grupo hidroxila. Esses grupos, juntamente com o cálcio, distribuem-se espacialmente segundo um arranjo em forma hexagonal. Uma das características interessantes dessa estrutura é que ela permite que os grupos hidroxila sejam retirados com relativa facilidade, o que gera canais vazios entre os hexágonos, formados pelos íons de cálcio, por onde podem ser conduzidos, para dentro da estrutura do material cerâmico, outros íons e moléculas.

Segundo Hench (1993), a composição teórica em peso da hidroxiapatita é 39,68% de cálcio e 18,45% de fósforo, e daí sua razão Ca/P em peso ser de 2,151. Entretanto, a razão mais descrita na literatura se refere à razão molar da hidroxiapatita, o qual é 1,667 sendo justificada pela razão entre os 10 elementos de cálcio e os 6 elementos de fósforo.

Uma das razões para o emprego de cerâmicas de hidroxiapatita é a possibilidade de fornecer um local para o crescimento do tecido ósseo (osteocondução). Isto permite a fixação biológica do implante, uma vez que para as células não ocorre distinção entre a hidroxiapatita e a superfície óssea, o que indica grande similaridade química superficial entre eles. Esta similaridade com o tecido ósseo permite a proliferação de fibroblastos¹⁰, osteoblastos¹¹ e outras células ósseas. Além disto, a superfície da hidroxiapatita ainda permite a interação de ligações do tipo dipolo, fazendo com que moléculas de água e, também, proteínas e colágeno¹² sejam adsorvidos na superfície, induzindo, assim, a regeneração tecidual.

Do ponto de vista biológico, a hidroxiapatita é o material utilizado pelos vertebrados para compor o esqueleto, principalmente devido à sua capacidade de atuar como reserva de cálcio e fósforo. Além disso, a hidroxiapatita biológica é ainda composta por íons em concentrações diversas, tais como: Ca^{+2} , Mg^{+2} , Na^{+1} , CO_3^{-2} , entre outros, permitindo o controle desses importantes íons nos líquidos corporais através da sua liberação ou armazenamento.

Nas aplicações tecnológicas, a hidroxiapatita é usada principalmente no caso da odontologia e traumatologia como preenchimento de cavidades, seja na forma de grãos densos ou porosos, bem como revestimento em implantes metálicos, estes geralmente feitos com o metal titânio ou aço inoxidável.

A hidroxiapatita denominada densa também pode ser descrita como microporosa (HENCH, 1993). Isto porque a microporosidade é introduzida no material de forma não-intencional, e não depende da temperatura e tempo de sinterização. Assim, a hidroxiapatita densa é mencionada como aquela que possui porosidade menor do que 5% em volume. Em relação à macroporosidade, esta pode ser introduzida de forma intencional através de adição de certos materiais voláteis ao pó de hidroxiapatita antes da conformação e sinterização. Estes materiais voláteis podem ser peróxido de hidrogênio ou naftaleno. Além disso, a macroporosidade

¹⁰ Célula constituinte das fibras estruturais e da substância fundamental dos tecidos conjuntivos.

¹¹ Célula de formação de tecido ósseo.

¹² Proteína de importância fundamental na constituição da matriz extracelular do tecido conjuntivo, sendo responsável por grande parte de suas propriedades físicas.

pode ser uma característica do material como no caso da hidroxiapatita oriunda de corais.

A hidroxiapatita tem sido utilizada em aplicações consideradas menos nobres, tais como fertilizante, substância fluorescente, absorvente e catalisador. Entretanto, os materiais baseados em hidroxiapatita têm suas maiores aplicações em usos odontológicos (implantes e enxertos) e médicos (próteses revestidas e enxertos). Algumas das aplicações médicas da hidroxiapatita, bem como sua morfologia, estão sumarizadas na Tabela 4.3.

Tabela 4.3. Principais aplicações médicas da hidroxiapatita associadas a sua morfologia (RAVAGLIOLI *et al.*, 1992).

Aplicação	Morfologia
Ossos artificiais	Porosa, grânulos, densa
Cimento ósseo	Em pó ou grânulos com PMMA
Junta artificial	Revestimento sobre metal
Artéria sanguínea artificial	Densa (cilíndrica)
Traquéia artificial	Porosa ou densa
Terminal percutâneo	Densa
Suporte para a distribuição de fármacos	Pó, grânulos e porosa
Materiais clínicos	Pó, grânulos e porosa

Para implantes ósseos ou dentários, utiliza-se um material pouco solúvel, constituído por hidroxiapatita pura a fim de evitar a degradação do implante. Quando se deseja que o implante seja reabsorvido pelo corpo, cedendo lugar ao tecido ósseo novo, usa-se uma cerâmica mais solúvel, geralmente constituída por uma mistura de hidroxiapatita com outros fosfatos. Blind *et al.* (2005) mencionam que uma das principais razões para a dissolução de revestimentos de hidroxiapatita é a estrutura amorfa ou então pouco cristalina. Isto acarreta em perda de aderência com o substrato e posteriormente leva ao colapso do implante. Outra característica da hidroxiapatita é sua capacidade de adsorção, isto é, de fixar em sua superfície moléculas de outras substâncias. Essa propriedade torna sua aplicação em implantes ainda mais interessante, pois atuaria como suporte para antibióticos e

drogas anticancerígenas, além da possibilidade de poder ser empregada também em tratamentos prolongados de infecções e doenças ósseas – neste último caso, liberando aos poucos, na região afetada, a medicação necessária. Podem-se citar como principais aplicações usuais da hidroxiapatita: i) reparo de defeitos ósseos em aplicações odontológicas e ortopédicas; ii) aumento de rebordo alveolar; iii) coadjuvante na colocação de implantes metálicos; iv) regeneração guiada de tecidos ósseos; v) reconstrução buco-maxilo-facial; vi) equipamentos percutâneos; vi) reparo e substituição de paredes orbitais; vii) substituição do globo-ocular e viii) recobrimento de implantes metálicos.

A hidroxiapatita de origem biológica compreende as fases minerais de tecidos animais calcificados, tais como ossos e dentes. Hench (1999) cita que apatitas biológicas ainda podem ser encontradas em calcificações patológicas, como no exemplo de cálculos odontológicos, salivares e renais. As quantidades de material inorgânico nos ossos, dentina e esmalte são 55%, 70% e 96% respectivamente (AOKI, 1991). As apatitas biológicas presentes no esmalte dos dentes, dentina e ossos diferem entre si em termos de cristalinidade e concentração de elementos minoritários, principalmente no caso do CO_3^{-2} e Mg^{+2} . As porcentagens de água, material orgânico e material orgânico presentes nos ossos e dentes são mostrados na Tabela 4.4.

Tabela 4.4. Porcentagens de material inorgânico, orgânico e água presentes nos ossos e dentes humanos (AOKI, 1991).

	Ossos (%)	Dentes (%)	
		Dentina	Esmalte dos dentes
Inorgânico	55	70	96
Orgânico	30	17	2
Água	15	13	2

As porcentagens de elementos presentes nos ossos e esmalte dos dentes são mostradas na Tabela 4.5. A razão entre cálcio e fósforo encontrado nos ossos humanos e esmaltes dos dentes é aproximadamente a mesma da hidroxiapatita, o

que mostra que a fase inorgânica dos ossos, bem como esmalte dos dentes, é composta basicamente deste mineral.

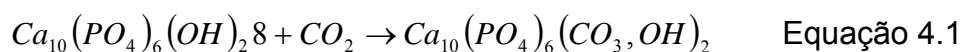
Tabela 4.5. Elementos presentes nos ossos e no esmalte dos dentes. A razão Ca/P encontrada em ambos é aproximadamente a mesma da hidroxiapatita (HENCH, 1993).

	Ossos (%)	Esmalte dos dentes (%)
Ca²⁺	24,5	36,0
P⁵⁺	15	17,7
Mg²⁺	0,5	0,44
Na⁺	0,8	0,5
K⁺	0,2	0,08
Cl⁻	1,6	0,30
F⁻	0,2	0,01
CO₃²⁺	5,8	3,2
Ca/P	1,65	1,62
orgânico	25,0	1,0

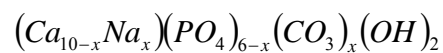
4.3.1 HIDROXIAPATITA CARBONATADA

A maioria das apatitas biológicas não são estequiométricas, são pouco cristalinas e, além disto, ainda contém diversos íons incorporados (MURUGAN *et al.*, 2006). Desta forma, uma hidroxiapatita sintética que seja ionicamente substituída apresenta uma composição química similar à apatita biológica em relação a uma hidroxiapatita pura.

Segundo Le Geros (1993), as apatitas podem ser classificadas em tipo A ou B, de acordo com o modo de substituição do carbonato. A apatita do tipo-A esta associada à substituição do grupo OH por carbonato, sendo que estas normalmente são preparadas em altas temperaturas e com presença de CO₂. Estas apatitas ainda se caracterizam por uma dimensão maior no eixo *a* e menor no eixo *c*. A expansão no eixo *a* se deve ao maior tamanho do grupo CO₃ que substitui o grupo OH. A substituição do tipo-A pode ser descrita pela Equação 4.1:



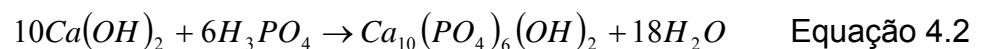
Já as apatitas do tipo-B ocorrem quando o carbonato substitui o grupo PO_4^{-3} e ainda o sódio substitui o cálcio. A apatita do tipo-B é a substituição preferencial de carbonato em algumas espécies, em uma razão A/ B aproximadamente de 0,7 – 0,9 (LANDI *et al.*, 2003). Contrariamente à anterior, a substituição do tipo-B causa uma contração no eixo *a* e expansão no eixo *c*. Novamente, a contração no eixo *a* está associada à substituição do grupo PO_4^{-3} por um grupo CO_3^{-2} menor. Estas apatitas carbonatadas podem ser obtidas quando são preparadas em sistemas aquosos pelos métodos de precipitação ou hidrólise. A fórmula de apatitas substituídas do tipo-B pode ser dada por:



Le Geros (1993) ainda cita que a substituição por carbonato muda a morfologia das apatitas, passando de cristais aciculares para lamelas hexagonais.

4.3.2 SÍNTESE DA HIDROXIAPATITA

A síntese de hidroxiapatita mais comumente empregada está baseada no método de Rathje, mas também, é utilizado o método de Hayek e Newesely. O primeiro consiste na adição lenta de ácido fosfórico (H_3PO_4) em uma suspensão de hidróxido de cálcio ($Ca(OH)_2$) em água e sobre agitação, conforme a reação ácido-base apresentada na Equação 4.2.



O método Hayek e Newesely utiliza a reação entre nitrato de cálcio ($Ca(NO_3)_2$) e fosfato de amônia ($(NH_4)_2HPO_4$) com a adição de hidróxido de amônia (NH_4OH), conforme a reação apresentada na Equação 4.3.



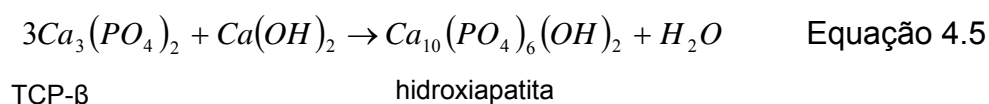
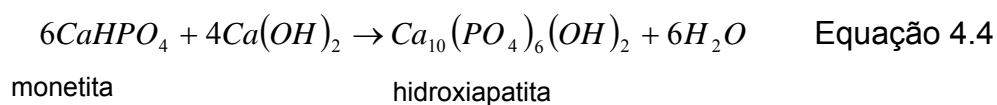
A concentração de cada reagente bem como o pH da reação são fatores que afetam a formação da hidroxiapatita após a sua preparação (HENCH, 1993). A utilização do termo apatita ao invés de hidroxiapatita na equação que representa o método de Hayek e Newesely significa que o produto obtido por este método não é puro, pois normalmente também está presente a fase TCP-β.

Para ambos os métodos, a temperatura de precipitação pode ser a temperatura ambiente ou então uma temperatura próxima a de ebulição. Pode-se ajustar a concentração de cálcio através da substituição por estrôncio, magnésio ou manganês. Já a concentração de fosfato pode ser alterada pela substituição por carbonato, se a presença deste for desejada, ou então por boratos, vanadatos, entre outros.

Outro método de preparação de pós de hidroxiapatita é a hidrólise, que utiliza fosfatos de cálcio ácidos, como por exemplo, dicálcio fosfato dihidratado ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), fosfato octacálcio ($\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), monetita, entre outros.

Os reagentes comerciais de hidroxiapatita pura ou então misturas com outros fosfatos de cálcio são usados na forma de pós e podem ter a adição de certas quantidades de CaCO_3 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ou CaO . Estes aditivos têm a função de tornar o reagente menos deficiente em cálcio, de modo a evitar a formação de TCP-β após a sinterização (HENCH, 1993).

A preparação de hidroxiapatita a partir de reações em estado sólido pode ser efetuada através da seguinte seqüência:



Após a preparação dos pós de hidroxiapatita a partir de um dos métodos citados acima, ocorre a compactação e conformação, que conferem forma ao material. Podem ser preparados corpos de hidroxiapatita densos ou macroporosos. O pó é compactado em pressões que variam normalmente entre 60 a 80MPa. A

temperatura de sinterização fica entre 950 a 1300°C, onde normalmente são usadas taxas de aquecimento de 100°C por hora, com patamar de algumas horas (HENCH, 1993). O aumento da temperatura de sinterização aumenta a densidade, tamanho de grão, resistência à compressão, resistência à flexão, resistência à torção e módulo de elasticidade.

A técnica de prensagem a quente é uma das mais empregadas para produzir corpos densos de hidroxiapatita. Nesta técnica, pressão e temperatura são continuamente aplicados, o que leva a uma maior densificação, mesmo em temperaturas menores do que a sinterização normal. Além disto, a menor temperatura de sinterização desta técnica evita a formação de outras fases, como TCP-β e TTCP que normalmente estão presentes quando a hidroxiapatita é sinterizada em temperaturas superiores a 900°C. Podem-se citar como grandes desvantagens desta técnica, o custo elevado dos equipamentos empregados e a limitação das formas obtidas.

É importante destacar que a pureza, composição e tamanho de partícula da apatita antes da sinterização, bem como as temperaturas de sinterização afetam o tipo e a quantidade das fases de fosfato de cálcio e outros compostos de cálcio presentes conjuntamente com a fase hidroxiapatita (AOKI, 1991).

4.3.3 PROPRIEDADES QUÍMICAS

A hidroxiapatita é insolúvel em solução alcalina, enquanto que em solução ácida apresenta-se solúvel e em água destilada levemente solúvel (AOKI, 1991). A solubilidade da hidroxiapatita é alterada na presença de aminoácidos, proteínas, enzimas e outros compostos orgânicos. Entretanto, a taxa de solubilidade depende de diferenças na forma, porosidade, tamanho do cristal e outras fases presentes. O produto de solubilidade (pK_s) da hidroxiapatita pode ser definido pela Equação 4.6:

$$pK_s = -\log\left([Ca]^{10}[PO_4]^6[OH]^2\right) \quad \text{Equação 4.6}$$

Fulmer *et al.* (2002) destacam que o método de preparação, densidade e substituições iônicas também afetam a solubilidade do material. Além disto, a cristalinidade é fundamental na solubilização das apatitas, em especial no caso da

hidroxiapatita. Apatitas altamente cristalinas tendem a ser menos solúveis do que apatitas pouco cristalinas.

De acordo com as designações da ASTM F 1185–88, a pureza - obtida através de difração de raios X - aceitável para a hidroxiapatita comercial é de no mínimo 95%. A concentração de elementos traços é limitada, sendo o máximo aceitado de: As = 3 ppm; Cd = 5 ppm; Hg = 5 ppm; Pb = 30 ppm. O total de metais pesados aceito é de 50 ppm.

Uma forma de avaliar a bioatividade de revestimentos de hidroxiapatita é através do ensaio de imersão em solução de plasma simulado (SBF - *simulated body fluid*) que apresenta uma concentração de íons equivalente ao do plasma humano, onde se avalia a formação de apatitas na superfície do material após um determinado tempo de imersão (KOKUBO *et al.*, 2006).

O SBF é uma solução acelular, livre de proteínas e que apresenta um pH de 7,40. Esta solução também é utilizada em um método químico denominado biomimético, que se baseia em imitar as condições biológicas para obter depósitos de fosfatos de cálcio (VERCIK *et al.*, 2003; KIM, 2003; PRAMATAROVA *et al.*, 2004). Os parâmetros utilizados (composição química, temperatura e pH) são semelhantes ao plasma humano.

4.4 HIDROXIAPATITA COMO REVESTIMENTO

Segundo Hench (1998), a vida útil das próteses de quadril revestidas com materiais bioinertes é de aproximadamente 15 anos, porém limitações mecânicas são introduzidas, normalmente devido à fragilidade destes materiais bioinertes. Em alguns casos, o implante ou prótese deve permanecer no corpo humano o maior tempo possível, dentro do seu limite de segurança. Porém, em outros casos, deseja-se que a prótese ou implante seja gradualmente absorvido pelo organismo e que um novo tecido o substitua. Corpos densos de hidroxiapatita possuem áreas superficiais menores, e com isto a taxa de degradação é lenta. Por outro lado, corpos de hidroxiapatita porosos podem apresentar significantes taxas de degradação por apresentarem uma área superficial maior do que corpos densos.

Assim, embora a hidroxiapatita sinterizada apresente uma excelente biocompatibilidade, sua resistência mecânica e tenacidade à fratura são baixas. Por causa disto, a hidroxiapatita não pode ser utilizada em locais que exigem altos esforços mecânicos, tais como juntas de quadril, raízes dentárias e prótese do fêmur. Já os metais possuem excelente tenacidade e resistência mecânica. Deste modo, é possível associar a excelente biocompatibilidade da hidroxiapatita com a tenacidade à fratura dos metais, quando sobre estes são aplicados revestimentos de hidroxiapatita.

Os revestimentos de hidroxiapatita têm sido intensamente utilizados sobre os mais diversos substratos de modo a ativar certas propriedades desejáveis ou então para ativar novas propriedades que o substrato não possui. Ohring (2001) descreve a tecnologia de filmes e revestimentos como uma das artes mais antigas e ao mesmo tempo uma ciência recente.

Uma das razões para o uso de hidroxiapatita revestida sobre metais, além da biocompatibilidade, é a estabilização mais rápida da prótese ou implante no tecido ósseo hospedeiro. Outro motivo é o aumento da vida funcional do implante ou prótese, devido a sua melhor osteointegração, como nos casos de próteses de quadril que não utilizam cimentos de polimetilmetacrilato (PMMA).

Segundo Johnson *et al.* (2005), a falha de revestimentos de hidroxiapatita pode ocorrer em três locais: na interface entre a hidroxiapatita e o substrato, no próprio revestimento e também na interface entre a hidroxiapatita e o osso.

Diferentes tipos de metais têm sido utilizados como substrato para revestimentos e filmes de hidroxiapatita, onde principalmente se destacam o titânio e suas ligas (6Al-4V), ligas de Co-Cr e o aço inoxidável 316L.

Os revestimentos de hidroxiapatita podem ser aplicados na forma de filmes espessos ou filmes finos, tendo, portanto, como critério a espessura do revestimento. Existem inúmeras técnicas para revestir metais com hidroxiapatita. As mais conhecidas e utilizadas são plasma *spray*, HVOF, deposição eletroforética, *sputtering* por feixe de íons e prensagem isostática a quente (ONOKI *et al.*, 2006).

Smith (1995) diferencia filmes finos de filmes espessos ou revestimentos pelo fato de que os primeiros são formados pela deposição individual das moléculas, enquanto o segundo envolve a deposição de partículas. Já Kern *et al.* (2002)

menciona que os filmes finos cobrem uma faixa de aproximadamente 1 nm até alguns micrômetros, não tendo uma espessura determinada. Normalmente, pode-se associar a intensidade dos picos na análise por difração de raios X das fases mineralógicas que constituem os filmes finos ou filmes espessos com a espessura destes, conforme descrevem Fernández-Pradas *et al.* (2001).

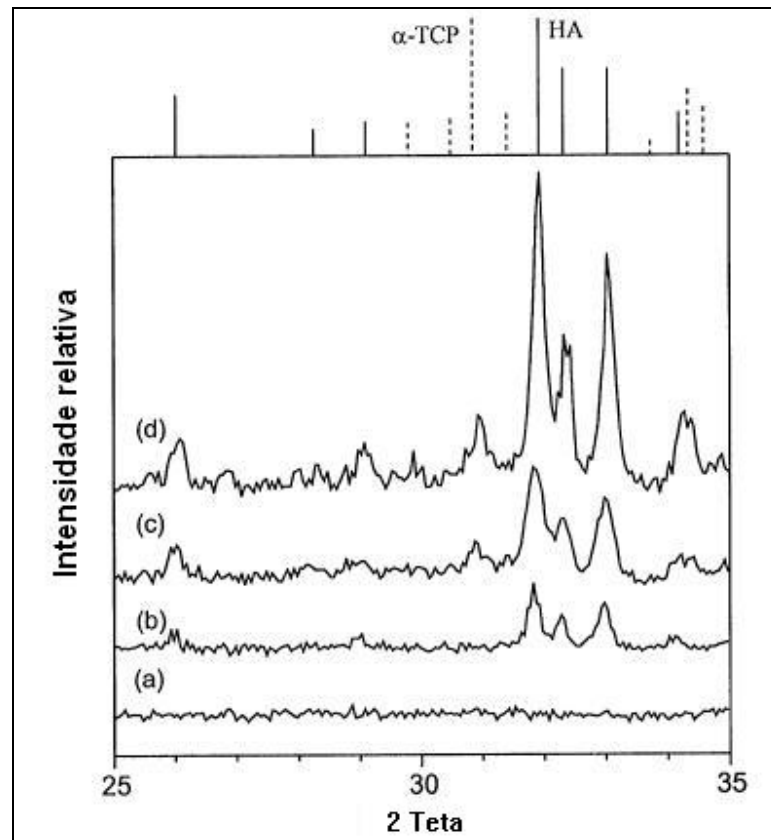


Figura 4.5. Difratograma de raios X dos revestimentos de hidroxiapatita obtidos por ablação a laser, mostrando o aumento da intensidade dos picos em função do número de pulsos do laser e conseqüentemente da espessura do revestimento. (a) 0,17 μ m. (b) 0,35 μ m. (c) 0,75 μ m. (d) 1,50 μ m (FERNANDEZ-PRADAS *et al.*, 2001).

A Tabela 4.6 apresenta algumas técnicas, e sua faixa de espessura, utilizadas para a obtenção dos revestimentos. A escolha da técnica utilizada deve considerar o quanto a composição e propriedades dos revestimentos produzidos são alterados durante o processamento, de modo que possam comprometer ou não seu desempenho *in vivo*. Além disso, na produção de revestimentos de hidroxiapatita podem ocorrer problemas como contaminação, mudanças na microestrutura em relação ao material original, mudanças na estrutura química por causa das elevadas temperaturas em alguns processos. Também merecem destaque as mudanças que

podem ocorrer no substrato quando estes são submetidos a altas temperaturas por longos períodos de tempo.

Tabela 4.6. Técnicas empregadas na produção de revestimentos e filmes de hidroxiapatita, bem como suas vantagens e desvantagens (YANG *et al.*, 2003)

Técnica	Espessura	Vantagens	Desvantagens
Aspersão térmica	30 – 200 μm	Altas taxas de deposição	Altas temperaturas
Sputtering	0,5 – 3 μm	Revestimento denso e espessura uniforme	Elevado tempo de deposição
Dip coating	0,05 – 0,5 mm	Revestimento em substratos de geometria complexa	Alta temperatura de sinterização
Sol-gel	< 1 μm	Temperatura de deposição baixa	Materiais precursores de custo elevado
Deposição eletroforética	0,1 – 2,0 mm	Boas taxas de deposição e revestimentos de espessura uniforme	Dificuldade em produzir revestimentos livres de trincas
Deposição a laser	0,05 – 5 μm	Revestimentos densos ou porosos e cristalinos e amorfos	Técnica com limitação <i>line-of-sight</i>

A principal técnica empregada para a obtenção de revestimentos espessos de hidroxiapatita é a técnica de plasma *spray* (ALMEIDA *et al.*, 2002). Esta técnica utiliza uma chama de plasma ou gás ionizado para depositar grânulos cerâmicos parcialmente fundidos na superfície de um substrato metálico, normalmente sob pressão atmosférica. Como os particulados cerâmicos permanecem na zona de plasma por apenas uma fração de segundos, normalmente uma pequena parte deste particulado está em estado fundido quando atinge o substrato. A Figura 4.6 apresenta esquematicamente a pistola de aspersão a plasma e o processo de formação do revestimento sobre o substrato.

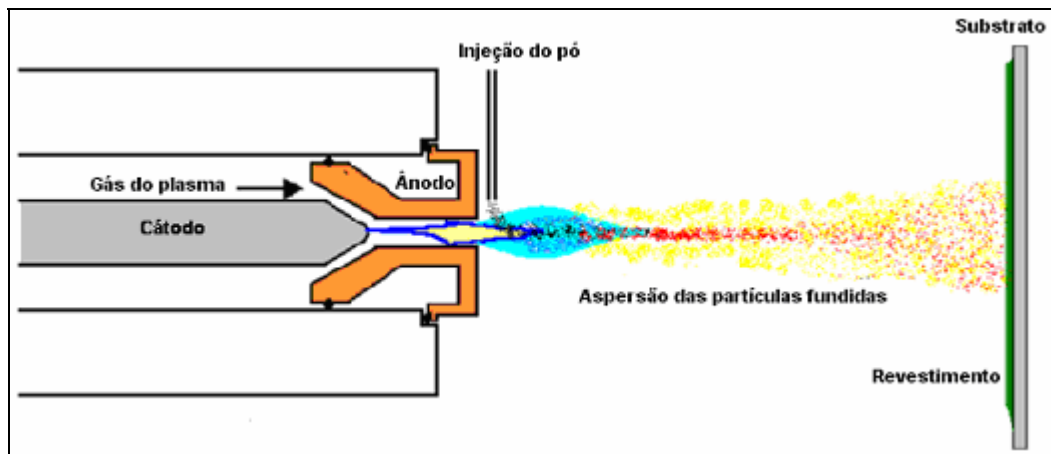


Figura 4.6. Representação esquemática do processo de aspersão térmica a plasma (GORDON ENGLAND, 2005).

Li *et al.* (2002) mencionam como fatores importantes na formação de poros durante a deposição de hidroxiapatita por aspersão térmica a velocidade com que as partículas incidentes atingem a superfície do substrato, o estado de fusão destas partículas e estrutura inicial (porosidade) das partículas. A distância entre o substrato e plasma é um fator importante e que controla o grau de partículas fundidas, e conseqüentemente a formação de um revestimento denso ou não. A Figura 4.7 apresenta a microestrutura típica de revestimentos de hidroxiapatita obtidos por plasma *spray*, respectivamente, (a) sua morfologia de superfície e (b) morfologia da seção transversal, segundo trabalho de Yang *et al.*, 2003.

Uma taxa de fusão maior resulta em uma melhor adesão da hidroxiapatita ao substrato. Outro fator que influencia na taxa de partículas fundidas é a temperatura do plasma, que pode ser controlada através da distância entre ânodo e cátodo, corrente e mistura de gases. Usualmente, é utilizado argônio puro como gás de transporte, porém uma adição de 10% de H₂ aumenta a temperatura do plasma.

Uma das vantagens de usar a técnica de plasma *spray* é que durante a deposição, o substrato permanece em uma temperatura relativamente baixa. Isto garante que as propriedades dos materiais usados como substrato não sejam alteradas no processo.

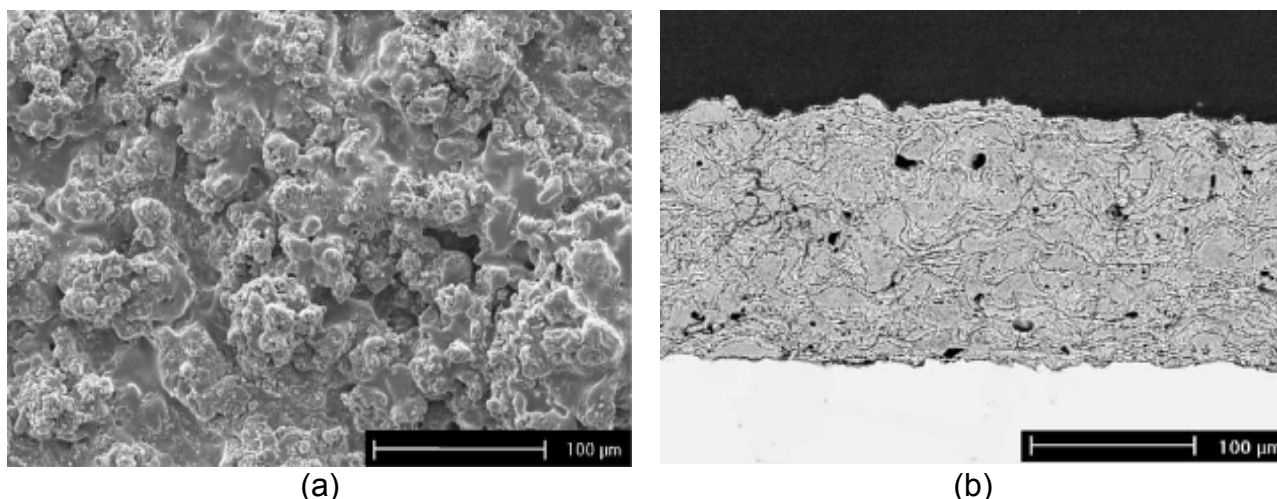


Figura 4.7. Microestrutura típica de revestimentos de hidroxiapatita obtidos por plasma *spray*. a) morfologia da superfície e b) morfologia da seção transversal (YANG *et al.*, 2003).

Durante o processo, o rápido aquecimento pelo plasma e rápido resfriamento no substrato metálico provocam a formação de várias fases metaestáveis de fosfatos de cálcio a partir do pó cristalino de hidroxiapatita (YAN *et al.*, 2003). Assim, os revestimentos de hidroxiapatita produzidos por esta técnica apresentam uma composição heterogênea, onde a camada próxima ao substrato metálico tende a formar uma fase amorfa de fosfato de cálcio. Como as fases de fosfatos de cálcio possuem diferentes solubilidades, a estabilidade do revestimento e, conseqüentemente do implante, depende da composição do revestimento obtido pela técnica de plasma *spray* (HENCH, 1993). Assim, um tratamento térmico após a deposição aumenta a cristalinidade e, em alguns casos, a adesão dos revestimentos.

Aoki (1991) cita em seu trabalho que grânulos pequenos quando submetidos a um fluxo de gás baixo e grandes quantidades de hidrogênio resultam em uma decomposição da hidroxiapatita em fosfato tricálcico, fosfato tetracálcico e óxido de cálcio. Porém, quando são utilizados grânulos maiores, não ocorre decomposição nas condições de alto fluxo de gás e pequenas quantidades de hidrogênio.

Goto (2005) menciona que os processos de fabricação de revestimentos espessos ainda não estão completamente maduros, principalmente para biomateriais, onde a espessura dos revestimentos varia desde alguns micrômetros até mais de 100 µm.

Quando revestimentos de hidroxiapatita são imersos em SBF, tanto a dissolução quanto a precipitação acontece, mas a cinética destes é diferente. A dissolução é controlada pela troca de íons, e a precipitação é governada pela concentração iônica e pela solubilidade das partículas (ZHANG *et al.*, 2006). Lima *et al.* (2005) avaliaram os revestimentos de hidroxiapatita depositados por HVOF (*high velocity oxy-fuel*) após imersão em SBF e verificaram que após sete dias uma camada de 35 μm de apatita havia se formado na superfície do revestimento (Figura 4.8).

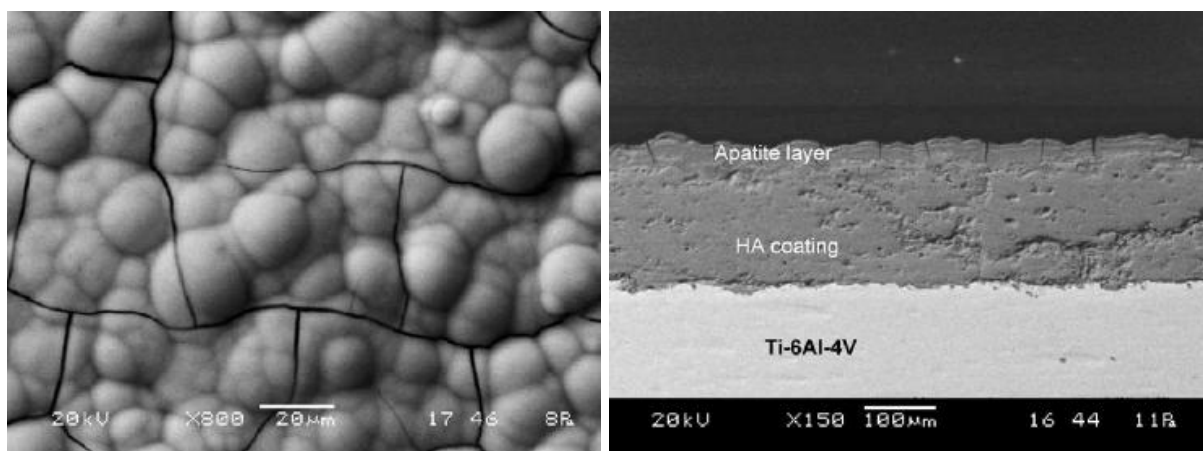


Figura 4.8. Camada de apatita formada após imersão dos revestimentos em SBF por sete dias (LIMA *et al.*, 2005).

4.4.1 INTERFACE REVESTIMENTO-SUBSTRATO

As condições da superfície e/ ou interface do substrato podem influenciar significativamente as características do revestimento. Deste modo, contaminações na superfície, mobilidade superficial, reações químicas na superfície, gases adsorvidos, efeitos catalíticos ou inibidores no crescimento da espessura do revestimento, topografia da superfície do substrato, cristalinidade e orientação cristalográfica bem como tensões residuais devido à expansão térmica são aspectos de grande importância na tecnologia utilizada.

Segundo Ohring (2001), o tipo de interface formada entre o substrato e o revestimento durante a deposição de filmes e revestimentos depende da morfologia do substrato, interações químicas, taxa de difusão e processos de nucleação. Assim, podem ser distinguidos quatro tipos de interface, conforme mostra a Figura 4.9.

A Interface discreta é caracterizada por uma rápida mudança do revestimento para o substrato. A existência deste tipo de interface está associada à falta de interação entre os átomos do filme e substrato, além de baixas taxas de interdifusão. A adesão neste tipo de interface é baixa, por causa da facilidade de fratura. Um modo de elevar a adesão é aumentar a rugosidade do substrato.

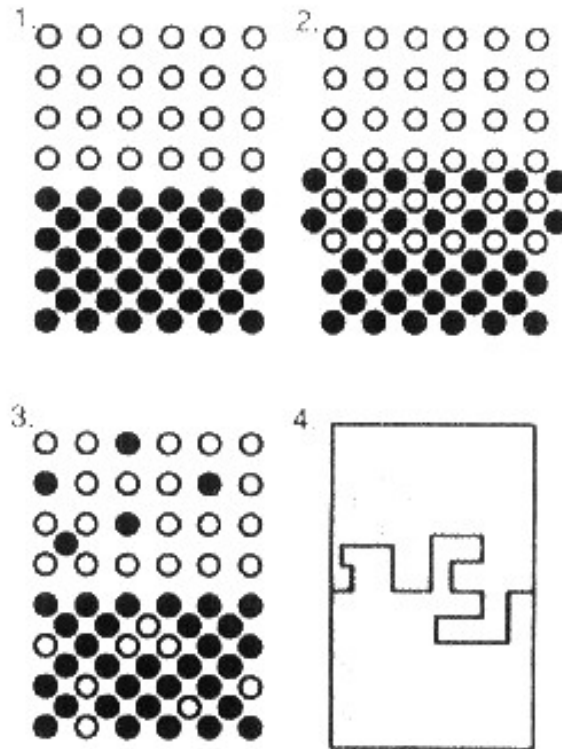


Figura 4.9. Tipos de interface entre o filme e o substrato. 1) discreta; 2) composta; 3) difusa e 4) mecânica (OHRING, 2001).

A Interface composta é caracterizada por uma ou mais camadas de dimensão atômica originadas pela reação química e difusão entre os átomos do filme/revestimento e do substrato. A extensão da camada composta formada determina se a adesão será forte ou fraca. Assim, camadas finas tendem a ter uma adesão mais forte, enquanto que camadas espessas tendem a uma adesão fraca.

A interface difusa é caracterizada por uma mudança gradual na composição entre o revestimento e o substrato, geralmente aumentando a adesão. A solubilidade entre o revestimento e o substrato evita a formação de uma interface composta.

A interface mecânica é caracterizada pelo ancoramento do material que está sendo depositado em um substrato com certa rugosidade. As propriedades mecânicas do revestimento e do substrato, bem como a geometria desta interface determinam a adesão do revestimento.

4.4.2 ADESÃO DOS REVESTIMENTOS

A aderência é um critério de qualidade dos revestimentos, independentemente da técnica utilizada para sua obtenção. Adesão do revestimento ao substrato pode ser definida como a interação entre duas superfícies intimamente próximas de dois corpos diferentes (OHRING, 2001). Almeida *et al.* (2002) citam que a adesão pode ser determinada em termos da força necessária para romper a ligação revestimento-substrato ou a ligação das partículas que compõem o revestimento.

Termodinamicamente, o trabalho necessário para criar duas novas superfícies ou uma interface com determinada área pode ser dado por:

$$W_A = \gamma_f + \gamma_s + \gamma_i \quad \text{Equação 4.7}$$

O termo γ representa a energia superficial, sendo γ_f a energia superficial do revestimento, γ_s a do substrato e γ_i a da interface. Quando o termo W_A é positivo, tem-se atração e a adesão é forte; e para valores negativos ocorre a repulsão e com posterior desprendimento. Smith (1995) menciona que os maiores valores de W_A - conseqüente adesão mais forte - são atingidos quando materiais de alta energia superficial são colocados em contato. Analogamente, quando dois materiais de baixa energia superficial são colocados em contato, o termo W_A é menor e a adesão é fraca.

Os mecanismos de adesão de revestimentos podem atuar isoladamente ou conjuntamente, e são divididos em três categorias: ancoramento mecânico, ligação física e ligação química (WEISS, 1995). As ligações físicas normalmente são fracas, enquanto que as ligações químicas são relativamente fortes. Já o ancoramento mecânico depende do tamanho e forma dos locais que ancoram os revestimentos.

As principais ligações físicas citadas na literatura são as ligações de van der Waals e pontes de hidrogênio. Já as ligações químicas mais importantes são as ligações iônicas, ligações covalentes e ligações metálicas.

Segundo Smith (1995), a perda de aderência do revestimento só ocorre quando uma alta tensão e uma fraca ligação estão presentes na interface entre revestimento e substrato. Assim, a ligação interfacial vai falhar seja por descascamento ou então flambagem. Stinton *et al.* (1991) citam que o coeficiente de expansão térmica do revestimento deve ser próximo ao do substrato, a fim de evitar trincas ou lascamento do mesmo quando submetidos a altas temperaturas.

A contaminação da superfície do substrato também pode levar a perda de aderência, visto que as forças da ligação química interfacial revestimento-substrato se estendem por algumas dezenas de nanômetros. Assim, uma pequena camada de impurezas como óleo, água e sais podem levar a falha do revestimento. Para evitar esta contaminação, usualmente é feito o desengraxe da superfície com solventes, com posterior enxágüe em água deionizada.

Um modo de aumentar a adesão é através de rugosidade superficial, seja por meios químicos ou mecânicos. A rugosidade aumenta a área superficial disponível para que ocorra ligação entre o revestimento e o substrato, além da interconexão mecânica entre eles. Wang *et al.* (2005) citam que revestimentos de WC-Co produzidos por HVOF têm sua adesão ao substrato elevada com o aumento da rugosidade do substrato.

Almeida *et al.* (2002) citam que a grande disparidade nos resultados encontrados nos diversos ensaios de adesão de seus revestimentos de hidroxiapatita pode estar associada à penetração da resina, o que gera resultados falsos. Assim, ensaios segundo normas específicas podem apenas funcionar como testes qualitativos ou no máximo semiquantitativos. É o caso quando, por exemplo, a ruptura do corpo-de-prova não ocorre na interface entre o revestimento e o substrato e sim, no próprio revestimento, ou misto, no revestimento, e/ou no adesivo e/ou no substrato. Khor *et al.* (2003) mencionam que os revestimentos de hidroxiapatita obtidos por plasma *spray* apresentam predominantemente fratura coesiva (caracterizada pela ruptura no próprio revestimento) devido à alta porosidade das camadas de hidroxiapatita.

4.4.2.1 Determinação da aderência

A adesão de filmes e revestimentos é considerada um assunto complexo e que ainda carece de estudos mais profundos, já que não há um método preciso e ideal para medir quantitativamente a adesão. Além disto, os resultados obtidos são altamente dependentes do tipo de ensaio realizado, e geralmente não permitem uma verdadeira quantificação da adesão. Ashcroft *et al.* (2003) utilizaram cinco métodos diferentes para medir a adesão de revestimentos cerâmicos sobre substratos metálicos e concluíram que nenhum destes ensaios forneceu uma completa medida quantitativa da adesão.

A falta de um método com sustentação teórica no fenômeno da aderência entre o revestimento e o substrato, e que tenha precisão para medir quantitativamente a adesão torna os valores obtidos unicamente empíricos. Os métodos utilizados podem ser classificados em três categorias: testes diretos que envolvem tração e cisalhamento, testes indiretos que usam indentação e risco, além de testes envolvendo a nucleação e crescimento de trinca (WEISS, 1995).

Almeida *et al.* (2002) mencionam um ensaio qualitativo de adesão para revestimentos de hidroxiapatita produzidos por eletroforese, em que estes são submetidos a um jato com suspensão aquosa de bicarbonato de sódio de acordo com procedimentos padronizados, onde a adesão é avaliada pela maior ou menor retirada do material de recobrimento.

Volinsky *et al.* (2002) mencionam que existem mais de 200 tipos de métodos para medir adesão, onde são levados em conta aspectos como material testado, geometria e a alguns casos ocorrem adaptações de cunho industrial.

Dentre as normas técnicas existentes, merecem destaque as normas:

- ASTM C633-79 (*Test Method for Adhesion of Cohesive Strength of Flame-Sprayed Coatings*). Esta norma prevê a junção do corpo de prova com uma contraparte de mesmas dimensões em aço 1020. Para a junção, é utilizado um adesivo epóxi. Após a cura do adesivo, o conjunto montado é tracionado até que ocorra a separação. Avalia-se, então, a adesão do revestimento e a região da fratura.

- ASTM D3359 (*Standard Methods for Measuring Adhesion by Tape Test*). Esse método consiste na marcação de um padrão com corte em “X” sobre o revestimento, sobreposto por uma fita adesiva posteriormente “arrancada” com um único golpe. Dependendo da área do material de revestimento destacada pela fita, a adesão é avaliada de forma qualitativa e feita de acordo com a norma, usando um estereoscópio com aumento de 10 vezes.

Segundo Zhang *et al.* (2006), o fato de revestimentos de hidroxiapatita normalmente possuírem poros e alta rugosidade superficial faz do ensaio por risco uma melhor aproximação devido a influências que podem ocorrer no ensaio de *pull-out* pela infiltração da resina. Yang *et al.* (2003) também mencionam que a porosidade é um dos princípios responsáveis pela fratura coesiva dos revestimentos de hidroxiapatita produzidos pela técnica de plasma *spray*. Os autores identificaram em seu trabalho regiões em que ocorreu fratura coesiva e outras em que ocorreu fratura adesiva (caracterizada pela ruptura na interface entre o revestimento e substrato), utilizando a norma ASTM C 633 conforme mostra a Figura 4.10.

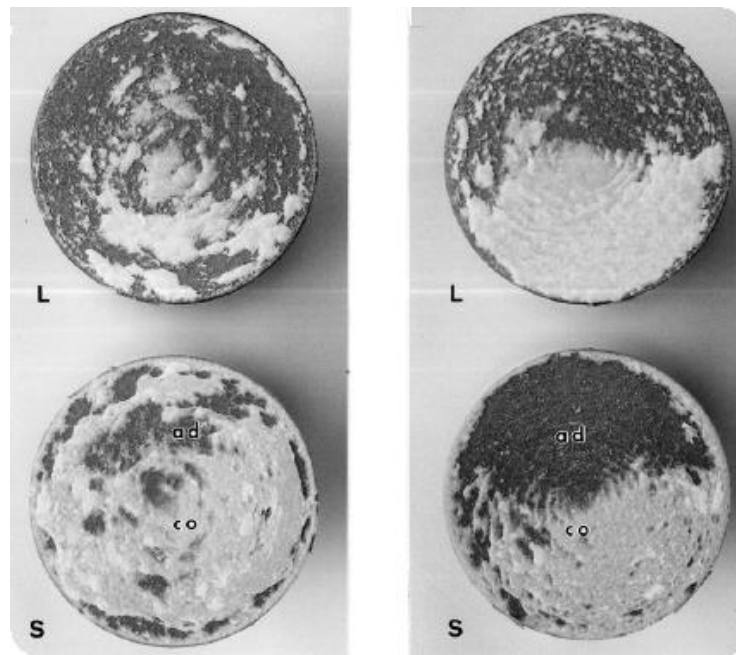


Figura 4.10. Fratura coesiva e adesiva dos revestimentos de hidroxiapatita obtidos por plasma *spray* onde (ad) fratura adesiva e (co) fratura coesiva (YANG *et al.*, 2003).

4.4.3 TENSÕES RESIDUAIS

Tensões residuais estão presentes na maioria dos revestimentos, e de uma forma geral podem causar graves problemas a estes, prejudicando o seu desempenho em trabalho. Em outros casos, dependendo da circunstância, uma tensão de compressão pode fortalecer o revestimento, pois as chances de o mesmo fraturar devido à tensão trativa são diminuídas. Isto porque quando o filme ou revestimento está submetido a tensões trativas, mas possui tensões residuais compressivas, é necessário que esta tensão compressiva seja totalmente superada para que o revestimento frature por tensão trativa.

Clyne (2001) menciona que as tensões são resultado principalmente do estado inicial de não-equilíbrio do material depositado e também da contração devido a diferença térmica que existe entre o revestimento e o substrato, seja durante ou após as deposições. Desta forma, estes dois mecanismos podem gerar tanto tensões compressivas quanto tensões trativas nos filmes ou revestimentos. Vandembulcke *et al.* (2001) mostram que o principal motivo das tensões residuais em revestimentos de diamante obtidos por Deposição Química de Vapor Assistida por Plasma é a diferença térmica existente entre o revestimento de diamante e o substrato de uma liga de titânio.

Uma alternativa para minimizar a tensão residual é utilizar um revestimento intermediário entre o substrato e o revestimento. Para tanto, o valor do coeficiente de expansão térmica do material da camada introduzida deve estar entre os valores de coeficiente de expansão térmica do substrato e do revestimento.

A fratura catastrófica do revestimento devido às tensões ocorre quando o limite superior de resistência é atingido. A fratura do filme/ revestimento por causa das tensões é caracterizada pelo surgimento de trincas, o que leva a um descascamento ou descolamento do filme/ revestimento do substrato. A falha devido à tensão compressiva é caracterizada, segundo Smith (1995), por uma perda de aderência e flambagem. Já a falha por causa de tensões trativas também leva ao descascamento do revestimento e empenamento, conforme mostra a Figura 4.11.

As reações químicas durante a deposição também podem gerar tensões, uma vez que estas continuam a ocorrer em uma extensão abaixo da superfície de crescimento do filme. As reações que adicionam material a estrutura do revestimento

produzem tensões compressivas. E aquelas que removem material do revestimento produzem tensões trativas.

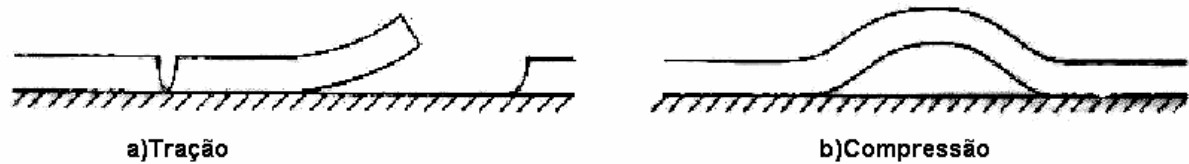


Figura 4.11. Tipo de falha ocorrida no filme/ revestimento de acordo com a solicitação existente. a) tração e b) compressão (SMITH, 1995).

4.5 DEPOSIÇÃO DE FILMES

As tecnologias de produção de filmes em geral diferem amplamente entre si em termos de princípios químicos e físicos de operação, bem como nos tipos de equipamento comercial disponíveis. Assim, cada processo tem sido empregado e desenvolvido de acordo com sua característica, que acarretam em vantagens em relação a outras técnicas de deposição existentes. Entretanto, cada técnica também possui a sua limitação, o que contribuiu para a pesquisa e desenvolvimento de novas tecnologias.

4.5.1 Adsorção sobre o substrato

Durante o processo de deposição de filmes, o primeiro fenômeno que ocorre é a adsorção superficial (CHEN *et al.*, 1999). A adsorção pode ser descrita como um átomo ou molécula que se aproxima de uma superfície, a partir de uma fase vapor, e que sente uma força de atração devido à interação com os átomos da superfície. Kajikawa *et al.* (2004) denominam as espécies adsorvidas na superfície de *adatoms*.

As forças que atraem o adsorvido podem ser de origem físicas ou químicas, o que conseqüentemente leva a dois tipos de adsorção: adsorção física ou adsorção química. A primeira compreende espécies que são “esticadas” ou “curvadas”, mas que ainda mantêm sua identidade, ficando ligadas à superfície por forças de van der Waals. Já a adsorção química envolve átomos ou moléculas que alteram a sua identidade devido à ligações iônicas ou covalentes com átomos do substrato.

Segundo Smith (1995), adsorção física ocorre porque as moléculas que se aproximam agem como dipolos oscilantes. Isto cria um dipolo induzido, conhecido como forças de van der Waals ou forças dispersiva de London. Se uma certa parte do momento da molécula é dissipada na superfície durante esta interação, a molécula não vai poder escapar do potencial e ser repelida, aprisionando-se à superfície. No entanto, a molécula adsorvida fisicamente pode se mover na superfície, através da difusão, movimentando-se entre sítios atômicos disponíveis.

A espécie adsorvida fisicamente pode ser desorvida por um instante devido ao fato de ganhar energia térmica, ou então pode interagir através de ligações químicas com os átomos da superfície, onde passa a uma adsorção química ao invés de adsorção física. Quando ambos os estados existem, pode-se dizer que o estado de adsorção física é precursor do estado de adsorção química. A adsorção química é muito mais forte do que a adsorção física porque envolve ligações de caráter iônico ou por compartilhamento de elétrons em novos orbitais moleculares, enquanto que adsorção física somente envolve interações do tipo dipolo.

4.5.2 Nucleação e crescimento de filmes

Smith (1995) define nucleação como o processo inicial de agregação do filme. Posteriormente, ocorre o aumento da espessura, e com isto os filmes desenvolvem estrutura, morfologia, rugosidade e cristalinidade. Segundo Chen *et al.* (1999), o crescimento de filmes a partir da DQV é um processo complexo e que envolve fenômenos simultâneos de adsorção, desorção, difusão superficial, nucleação e crescimento de *clusters* ou ilhas.

De um modo geral, pode-se dizer que os filmes/ revestimentos são formados pela condensação de átomos ou moléculas a partir de uma fase vapor sobre o substrato. Este processo de condensação tem início através da formação de pequenos aglomerados de material, os quais são denominados núcleos ou *clusters*, e que estão espalhados de forma aleatória sobre a superfície do substrato. Forças de atração eletrostáticas são as responsáveis pela fixação dos átomos à superfície, num processo denominado adsorção física. Átomos adsorvidos migram sobre a superfície do substrato interagindo com outros átomos para formar os núcleos. À medida que mais átomos interagem, os *clusters* crescem. Quando os núcleos

entram em contato uns com os outros ocorre a coalescência que resulta no desenvolvimento do filme/ revestimento.

Segundo Ohring (2001), a fronteira entre o fim da nucleação e o começo do crescimento dos núcleos não é bem definida, mesmo que hoje em dia, técnicas como microscopia eletrônica de varredura e de transmissão sejam empregadas para melhor entendimento desta etapa. Assim, acredita-se que logo nos primeiros instantes da exposição do substrato à fase vapor, exista uma distribuição uniforme de pequenos *clusters* ou ilhas de alta mobilidade. Os primeiros núcleos incorporam átomos impingentes e *clusters* subcríticos, o que leva ao seu crescimento enquanto a densidade de *clusters* rapidamente satura. O próximo passo compreende a fusão das ilhas através de um fenômeno conhecido por coalescência (KAJIKAWA *et al.*, 2004).

A coalescência diminui a densidade de ilhas, o que resulta em regiões livres da superfície do substrato que novamente podem nuclear. A continuidade da coalescência provoca o surgimento de uma rede conectada, porém com canais vazios em seu interior. Com o passar da deposição, estes canais são preenchidos e ocorre o espessamento, levando à formação de poros no interior do filme/ revestimento, conforme mostra a Figura 4.12.

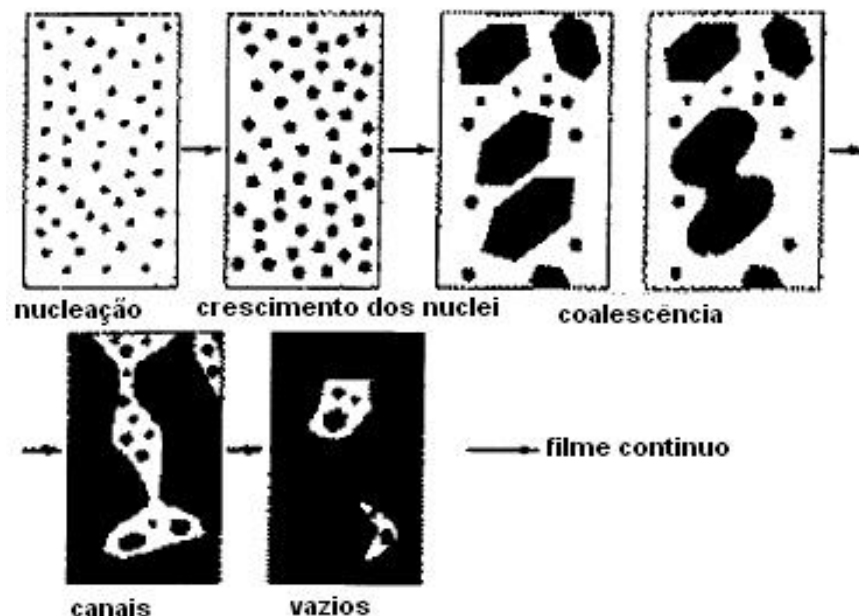


Figura 4.12. Crescimento e densificação ocorrida nos filmes e revestimentos com o tempo de deposição (TATSCH, 2006).

Normalmente, após certo tempo de deposição, estes poros também são preenchidos e o filme/ revestimento pode ser considerado contínuo e homogêneo. Segundo Ohring (2001), este processo ocorre logo nos primeiros instantes da deposição, dependendo da técnica escolhida e do material depositado.

No primeiro tipo de modo de crescimento, não existe uma ligação suficientemente forte entre o filme e substrato, onde:

$$\gamma_i = \gamma_f + \gamma_s \quad \text{Equação 4.8}$$

Isto leva a um aumento da energia superficial total conforme o filme/ revestimento vai se espalhando ao longo do substrato. Assim, com uma ligação insuficiente, o filme/ revestimento não se espalha ao longo do substrato, mas forma ilhas em três dimensões, num modo de crescimento conhecido como Volmer-Weber ou Ilha. Segundo Ohring (2001), este processo é preferencial quando átomos ou moléculas são ligados mais fortemente entre si do que com o substrato.

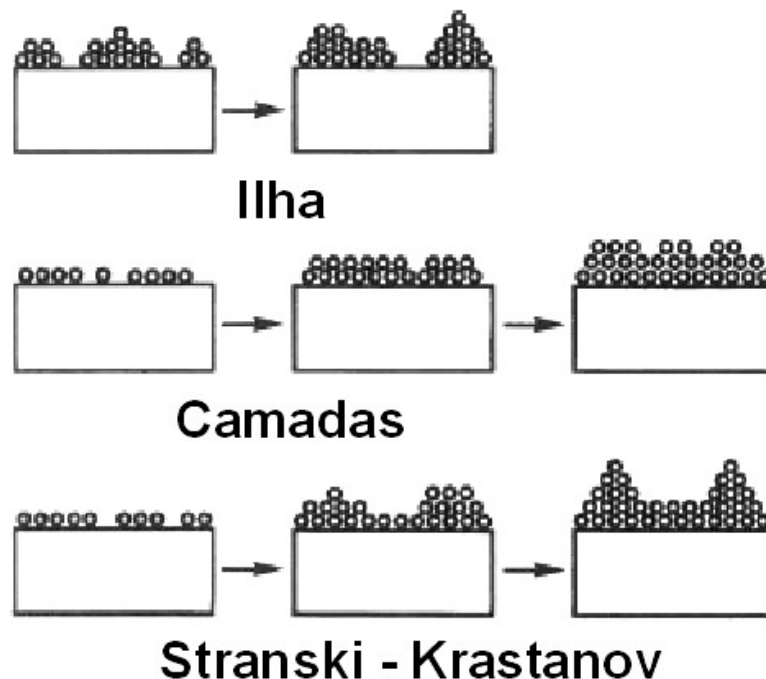


Figura 4.13. Modo de crescimento (Ilha, Camadas ou Stranski-Krastanov) dos filmes e revestimentos. (SMITH, 1995 e OHRING, 2001).

No segundo tipo de crescimento, o filme se espalha ou molha o substrato porque:

$$\gamma_f + \gamma_i < \gamma_s \quad \text{Equação 4.9}$$

A energia superficial total é menor para o substrato molhado do que quando está exposto. Isto leva a um crescimento suave do filme ou revestimento, ocorrendo camada por camada. Este processo normalmente é referido como Frank-van der Merwe ou Camadas. Este modo de crescimento só ocorre quando existe uma ligação forte entre o filme/ revestimento e o substrato, de maneira a reduzir a γ_i . Neste modo de crescimento, os átomos são mais fortemente ligados ao substrato do que entre si. O desenvolvimento do filme por este modo é sustentado pela diminuição da energia de ligação com o contínuo crescimento do filme.

Existe um terceiro modo de crescimento, conhecido como Stranski-Krastanov, onde o crescimento alterna entre camada (Frank-van der Merwe) e ilha (Volmer-Weber), devido à mudança na situação da energia superficial durante o próprio crescimento. Neste caso, após a formação da primeira ou demais camadas, o crescimento de outra camada pode ser desfavorável em termos de diminuição de energia. Deste modo, ao invés de outra camada, o crescimento através de ilhas é mais favorável.

Nos processos de deposição a partir da fase vapor, o crescimento pelo modo Volmer-Weber ou Stranski-Krastanov nem sempre é desejado, uma vez que levam a filmes/ revestimentos rugosos e não uniformes.

Conforme ocorre a coalescência dos núcleos, o revestimento por DQV desenvolve sua estrutura. Smith (1995) e Ohring (2001) mencionam que a estrutura do filme é afetada de acordo com a quantidade de energia térmica fornecida ao sistema durante a deposição, através de razão entre a temperatura do substrato e temperatura de fusão do material depositado (T_s/T_f). Esta razão é denominada temperatura reduzida ou homóloga. Movchan e Demchishin em 1969 foram os primeiros a citar a possibilidade da existência de três zonas estruturais (Z_1 , Z_2 e Z_3), durante observações em deposições de metais e óxidos como Ti, Ni, ZrO_2 e Al_2O_3 .

Polley *et al.* (1999) também mencionam a existência de outra zona, denominada zona de transição (Z_t) situada entre a Z_1 e Z_2 , e inicialmente identificada na deposição por *sputtering*. Smith (1995) ainda cita a possibilidade da existência de uma estrutura anômala, com morfologia de *whiskers*, e que tem sido observada principalmente na deposição de titânio. A existência desta estrutura anômala está ligada a uma orientação preferencial durante o crescimento na direção vertical. As zonas Z_1 , Z_2 , Z_3 e Z_t mencionadas são ilustradas na Figura 4.14.

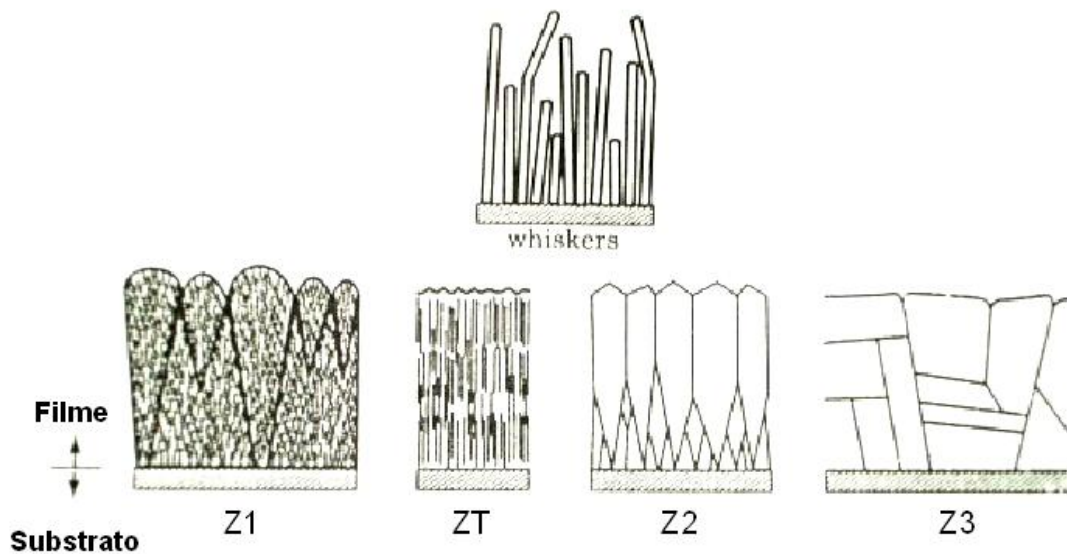


Figura 4.14. Desenvolvimento dos filmes de acordo com a razão entre a temperatura do substrato e temperatura de fusão do material depositado (SMITH, 1995).

A zona Z_1 ocorre em uma razão T_s/T_f muito baixa, onde a difusão superficial pode ser desconsiderada, ou seja, a extensão da difusão é muito menor do que o espaçamento atômico ($\Lambda < a$). Ohring (2001) descreve esta zona como aquela situada entre uma razão $T_s/T_f < 0,3$. Basicamente, esta zona consiste de uma estrutura colunar, com unidades do tipo cones invertidos, separadas por vazios de alguns nanômetros. As colunas normalmente possuem baixa cristalinidade ou são amorfas.

A zona de transição (Z_t) também ocorre quando $\Lambda < a$, e contém colunas similares às da Z_1 . Porém, os vazios e pontas não estão presentes. A Z_2 também consiste de estruturas colunares, porém com contornos de grão mais alongados, de aproximadamente 0,5nm. Nesta zona, a difusão superficial já começa a se tornar

importante. Ohring (2001) e Smith (1995) descrevem esta zona como aquela situada entre $0,3 < T_s/T_f < 0,45$. As colunas nesta zona são cristalinas e normalmente facetadas na superfície, além de serem menos defeituosas. A Z_3 ocorre quando a razão T_s/T_f é maior do que 0,5 de forma que ocorre um certo recozimento do filme durante sua deposição. Nesta zona, os grãos são mais isotrópicos e equiaxiais.

Em alguns casos, não é possível claramente identificar as zonas, além da transição entre elas não ser abrupta. A topografia de superfície para cada zona é típica, mas pode variar consideravelmente com fatores como ângulo de incidência do vapor e anisotropia da superfície.

4.6 TÉCNICAS DE DEPOSIÇÃO DE FILMES

Bunshah (2001) classifica os processos de deposição de vapor em dois grandes grupos: Deposição Física de Vapor (DFV) e Deposição Química de Vapor (DQV). O primeiro envolve a criação de vapor do material a ser depositado e a sua posterior condensação no substrato para formar o filme; enquanto que o segundo é definido como a deposição de um material sólido sobre um substrato normalmente aquecido a partir da fase vapor. Diversos são os fatores que influenciam o processo de deposição, e a sua compreensão e controle são importantes.

A Tabela 4.7 resume as principais características dos processos de deposição física e química de vapor.

Tabela 4.7. Características gerais dos processos básicos de deposição Física de Vapor e Deposição Química de Vapor. (BUNSHAH, 2001).

	Deposição Física de Vapor		Deposição Química de Vapor
	Evaporação	<i>Sputtering</i>	
Mecanismo de produção das espécies depositadas	Energia térmica	Transferência de momento	Reações químicas
Taxa de deposição	Alta	Baixa	Moderada
Espécies depositadas	Átomos e íons	Átomos e íons	Átomos
Aquecimento do substrato	Na maioria dos casos	Geralmente não	Sim

4.6.1 DEPOSIÇÃO FÍSICA DE VAPOR

A Deposição Física de Vapor (DFV) tem por base a deposição, normalmente sob vácuo, de um material vaporizado por evaporação diretamente sobre um substrato, obtendo-se um filme sólido (STINTON *et al.*, 1991). Esta técnica é utilizada basicamente para depositar metais e ligas, mas pode ser modificada para a deposição de cerâmicas. Os processos de DFV podem ser diferenciados em termos do modo como a fase vapor é gerada. Assim, três processos básicos de DFV são possíveis:

4.6.1.1 Evaporação

É uma técnica consolidada e versátil onde o material a ser depositado é aquecido, em vácuo, até que atinja uma pressão de vapor suficientemente alta para passar para a fase vapor e posteriormente condense em um substrato a uma taxa de deposição razoável (OHRING, 2001; STINTON *et al.*, 1991).

As fontes de evaporação são classificadas de acordo com o modo em que o calor é usado para converter a fonte sólida ou líquida em fase vapor. Diversos métodos são empregados para aquecer a fonte de material, onde se destacam: resistência elétrica, radiação, indução, arcos e irradiação de elétrons (Bunshah, 2001).

4.6.1.2 Recobrimento iônico

É uma técnica semelhante à de evaporação, entretanto, a fase vapor é transportada através de uma descarga incandescente antes de chegar até o substrato. Bunshah (2001) descreve este método como um processo híbrido de DFV, pois envolve evaporação e fluxo de partículas com alta energia. Quando o vapor é exposto à descarga incandescente, uma fração sua é ionizada, depositando-se na seqüência sobre a superfície do substrato, acarretando na formação de um filme. A vantagem inicial do recobrimento iônico é o aumento da aderência, quando comparada com as outras técnicas de DFV (*sputtering* e evaporação).

4.6.1.3 Sputtering

Esta é a técnica de DFV mais utilizada, e envolve o bombardeamento do material a ser depositado com íons energéticos, não necessitando de calor para

vaporizar o material. Para Bunshah (2001), *sputtering* é o fenômeno de transferência de momento de um projétil energético incidente até um alvo sólido, o que resulta na ejeção de átomos ou moléculas da superfície. Já Ohring (2001) descreve o *sputtering* como o fenômeno em que os átomos são retirados da superfície de um alvo, normalmente a temperatura ambiente, pelo impacto de gases ionizados.

Nesta técnica de DFV, a fonte de íons pode ser uma pistola de íons ou então os íons positivos de um plasma que são atraídos ao alvo carregado negativamente. O princípio desta técnica consiste em transferir rapidamente a energia dos íons através de colisões com o alvo, formando uma “cascata” secundária de átomos. Quando esta cascata encontra a superfície do alvo, o material é removido, ou seja, ocorre o *sputtering*. O material removido então é depositado sobre o substrato situado próximo. Esta técnica de DFV é considerada um processo *line-of-sight*, ou seja, as espécies da fase vapor são transportadas até o substrato somente em uma direção.

Segundo Dahlgren *et al.* (1978), é possível taxas de deposição de até 1 $\mu\text{m}/\text{min}$ com equipamentos modernos. A maior vantagem da DFV em relação à Deposição Química de Vapor (DQV) é que o substrato pode ser mantido a temperaturas baixas durante a deposição, o que minimiza as reações com o substrato. Isto permite depositar filmes sobre metais de baixo custo e até polímeros. Além disso, a diferença de expansão térmica entre o substrato e revestimento também é minimizada pelo fato de a deposição ocorrer em temperatura ambiente. Como desvantagens desta técnica, Stinton *et al.* (1991) citam que os átomos do gás usados para manter o plasma podem ser incorporados no revestimento.

A DFV por *sputtering* é empregada na deposição de revestimentos contra desgaste e erosão, como TiC, TiN e $\text{TiC}_x\text{N}_{1-x}$ em ferramentas de corte. Materiais depositados por DFV também são usados frequentemente em dispositivos eletrônicos, tais como cermetos de Cr-SiO, Au-SiO e Au-Ti₂O₅ que possuem elevadas resistividades.

4.6.2 DEPOSIÇÃO QUÍMICA DE VAPOR

Um dos exemplos mais antigos da utilização da Deposição Química de Vapor (DQV), mesmo que indiretamente, é a formação de uma fuligem devido à oxidação incompleta da madeira desde os tempos pré-históricos. Um século atrás, a DQV foi

empregada na deposição de um revestimento protetor de tungstênio em filamentos de carbono para aumentar a vida útil de lâmpadas incandescentes.

No começo dos anos 70, a DQV atingiu um sucesso significativo na manufatura de semicondutores eletrônicos, bem como na produção de filmes protetores de circuitos eletrônicos. Isso permitiu a rápida expansão desta técnica em outras áreas do processamento cerâmico, com especial atenção para as cerâmicas avançadas. Assim, a fabricação de paletas de turbinas, fibras cerâmicas, compósitos reforçados por fibras e células solares de alta eficiência foi possível com o desenvolvimento da DQV.

A DQV tem sido muito empregada nos últimos 20 anos na fabricação de dispositivos microeletrônicos de SiC, Si₃N₄, SiO_x e BN (BEAN, 1981). Choy (2003) ainda cita o uso de Si, Ge, Si_{1-x}, Ge_x em semicondutores; SiO₂, AlN e Si₃N₄ em dielétricos para microeletrônica; além de SiC, TiN, TiB₂, Al₂O₃, BN e ZrO₂ como materiais cerâmicos refratários. Já Stinton *et al.* (1991) citam a indústria de ferramentas de corte como o principal mercado de revestimentos (como por exemplo, TiC, TiN e WC-Co) devido ao aumento da vida útil destas ferramentas em aproximadamente cinco vezes por causa do aumento da dureza e resistência ao desgaste com a utilização destes revestimentos. Óxidos como Al₂O₃ e SiO₂ têm sido empregados como dielétricos em transistores semicondutores e capacitores, além de barreiras contra difusão e revestimentos protetores em sistemas optoeletrônicos.

Soler *et al.* (2003), depositando filmes de sílica dopados através de técnica de Deposição Química de Vapor Catalítica, observaram uma forte influência das propriedades do substrato nas propriedades estruturais e principalmente elétricas dos filmes/ revestimentos.

Tönshoff *et al.* (1997) destacam que filmes de TiN, obtidos por Deposição Química de Vapor Assistida por Plasma (DQVAP), podem ter sua vida útil aumentada em 1,5 vezes somente pela mudança das condições da superfície do substrato. Além disto, foram observadas diferenças na microestrutura dos revestimentos de acordo com a topografia da superfície do substrato.

A DQV é um processo de síntese de materiais no qual os constituintes da fase vapor reagem quimicamente próximo ou na superfície do substrato de modo a formar um produto sólido (SESHAN, 2002). Stinton *et al.* (1991) referem a DQV

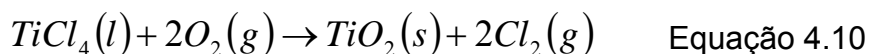
como uma técnica em que um material sólido é depositado sobre a superfície de um substrato aquecido como resultado de reações químicas na fase gasosa. Para Bunshah (2001), a DQV é um processo em que os reagentes gasosos são transportados a uma câmara de reação, ativados termicamente ou por outros meios nas proximidades do substrato e então reagem do modo a formar um depósito sólido na superfície do substrato. Para Ohring (2001), a DQV é o processo de reação química entre um composto volátil do material a ser depositado, com outros gases, de modo a produzir um sólido não-volátil que é depositado atomisticamente em um substrato. A Tabela 4.8 resume alguns exemplos de materiais cerâmicos produzidos pela DQV, segundo Stinton *et al.* (1991) e Bunshah (2001).

Tabela 4.8. Materiais cerâmicos produzidos por deposição química de vapor e sua temperatura de deposição e utilização (STINTON *et al.*, 1991; BUNSHAH, 2001).

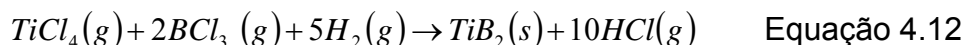
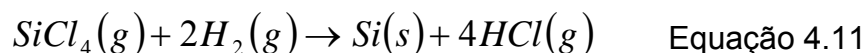
Revestimento	Precursor-gás	Temperatura de deposição	Aplicação
Carbetos			
TiC	TiCl ₄ – CH ₄ – H ₂ TiCl ₄ – CH ₄ (C ₂ H ₂) – H ₂	900 – 1000 °C 400 – 600 °C	- Revestimentos contra desgaste - Eletrônica
SiC	CH ₃ SiCl ₃ – H ₂ SiH ₄ - C _x H _x	1000 – 1400 °C 200 – 500 °C	-Revestimentos contra desgaste e corrosão - Eletrônica
Nitretos			
TiN	TiCl ₄ – N ₂ – H ₂ TiCl ₄ – N ₂ – H ₂	900 – 1000 °C 250 – 1000 °C	- Revestimentos contra desgaste - Eletrônica
BN	BCl ₃ – NH ₃ – H ₂ BCl ₃ – NH ₃ – H ₂	1000 – 1400 °C 25 – 1000 °C	- Revestimentos contra desgaste - Eletrônica
Óxidos			
Al ₂ O ₃	AlCl ₃ – CO ₂ – H ₂	900 – 1100 °C	- Revestimentos contra desgaste e corrosão - Revestimentos contra corrosão e Eletrônica
	Al(CH ₃) ₃ – O ₂	300 – 500 °C	
SiO ₂	SiH ₄ – CO ₂ – H ₂	200 – 600 °C	- Eletrônica e Revestimentos contra corrosão - Eletrônica
	SiH ₄ – N ₂ O	200 – 600 °C	
TiO ₂	TiCl ₄ – H ₂ O	800 – 1000 °C	- Revestimentos contra desgaste e corrosão - Eletrônica
	TiCl ₄ – O ₂	25 – 700 °C	

Os tipos de reação na DQV podem ser: oxidação, redução, hidrólise, síntese, decomposição térmica (pirólise) e deslocamento (OHRING, 2001; STINTON *et al.*, 1991; SESHAN, 2002).

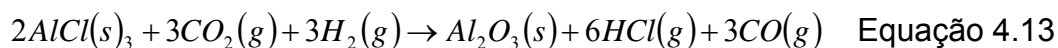
As reações de oxidação são utilizadas para depositar óxidos, onde o gás oxidante para temperaturas inferiores a 500°C é oxigênio e para temperaturas superiores, NO₂, NO ou N₂O. Como exemplos deste tipo de reação têm-se:



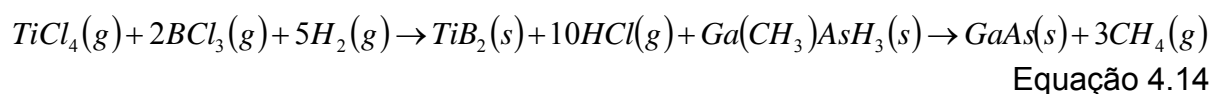
A redução é normalmente utilizada para cloretos e fluoretos, tendo o hidrogênio como principal agente redutor. Neste tipo de reação, são exigidas altas temperaturas. Exemplos deste tipo de reação são dados pelas Equações 4.11 e 4.12:



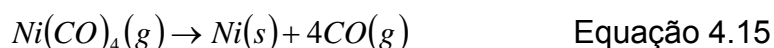
A reação de hidrólise também é empregada para depositar óxidos. Os agentes hidrolisantes mais comuns são H₂+O₂, CO₂+H₂ e NO+H₂. Como exemplo de reações de hidrólise tem-se:



A reação de síntese usa dois ou mais precursores gasosos, de modo a produzir compostos binários. Como exemplo destas reações, tem-se a Equação 4.14:



A decomposição térmica ou pirólise envolve precursores como hálidos ou organometálicos que se decompõem na ausência de hidrogênio sobre substratos aquecidos. Estas reações ocorrem em temperaturas mais baixas do que as de redução e não atacam quimicamente o substrato. Como exemplos deste tipo de reação têm-se:



A reação de deslocamento, também conhecida como reação de troca, envolve a mudança de um elemento do composto inicial por outro a fim de formar o produto sólido. A Equação 4.17 mostra um exemplo deste tipo de reação:



Uma grande vantagem da DQV é o fato de ser uma técnica versátil para obtenção de compostos simples ou complexos em temperaturas relativamente baixas. Já Stinton *et al.* (1991) citam como vantagem da técnica de DQV o fato de ser possível obter altas taxas de deposição ($\approx 10 \mu\text{m/h}$), o que só é superado por técnicas de aspersão térmica.

Como desvantagem da DQV, tem-se o fato de que são exigidas temperaturas que normalmente excedem a temperatura de trabalho de substratos metálicos. Outro aspecto desfavorável é a necessidade de usar ou gerar reagentes e subprodutos corrosivos, tóxicos e inflamáveis. Alguns precursores, bem como os equipamentos utilizados também podem ter um alto custo.

Bunshah (2001) e Seshan (2002) resumem o processo de deposição de vapor em apenas três etapas: i) criação das espécies na fase vapor; ii) transporte da fonte até o substrato e iii) crescimento do filme no substrato. A **fonte** ou precursor é responsável pela constituição do filme, e pode estar na forma líquida, sólida, vapor ou gás. Na etapa de **transporte**, o principal cuidado é a uniformidade da taxa de chegada dos precursores no substrato. Os fatores que afetam esta uniformidade são

diversos, e dependem do meio em que são transportados, ou seja, em vácuo ou em um fluido. No vácuo, a uniformidade da taxa de chegada dos precursores até o substrato é determinada pela geometria, enquanto que no fluido é determinada pelo fluxo do gás e pela difusão das moléculas precursoras através dos outros gases do fluido.

A **deposição** do filme/ revestimento sobre o substrato é determinada pelos precursores e pelo transporte, além das condições da superfície do substrato. Segundo Smith (1995), existem três fatores principais que determinam a condição de deposição. Estes fatores são: i) condição da superfície do substrato; ii) reatividades das moléculas ou partículas na chegada ao substrato e iii) a energia fornecida ao sistema. A condição da superfície do substrato inclui a rugosidade, nível de contaminação, grau de ligação do substrato com as partículas que chegam ao substrato, além de parâmetros cristalográficos no caso de crescimento epitaxial. Os fatores ligados à reatividade se referem à probabilidade de moléculas que chegam à superfície reagirem com as que já estão presentes e então serem incorporadas ao filme. O terceiro fator de influência no processo de deposição é a energia fornecida ao sistema, que pode se dar de diversas formas e tem uma profunda influência sobre a reatividade das moléculas que chegam ao substrato, bem como na composição e estrutura do filme formado.

Ohring (2001) menciona que a etapa de deposição, propriamente dita, pode ser dividida em outras etapas: i) transporte convectivo e difusivo dos reagentes até a zona de reação; ii) reações químicas na fase gasosa que produzem novas espécies reativas e subprodutos; iii) transporte dos reagentes iniciais e novas espécies reativas até a superfície do substrato; iv) adsorção (química e física); v) difusão destas espécies reativas na superfície do substrato; vi) dissociação das espécies reativas; vii) reações heterogêneas catalisadas pela superfície (nucleação) levando à formação do filme; viii) desorção dos subprodutos voláteis da superfície; ix) transporte convectivo dos subprodutos das reações para fora da zona de reação. As etapas de deposição dos filmes são resumidas na Figura 4.15.

Já Smith (1995) considera que a deposição se dá em etapas subseqüentes: os átomos ou moléculas adsorvem na superfície, posteriormente a isso ocorre a difusão até a sua incorporação ao filme. Esta incorporação envolve as reações das espécies

adsorvidas entre elas e com a superfície de modo a formar ligações que originam o filme.

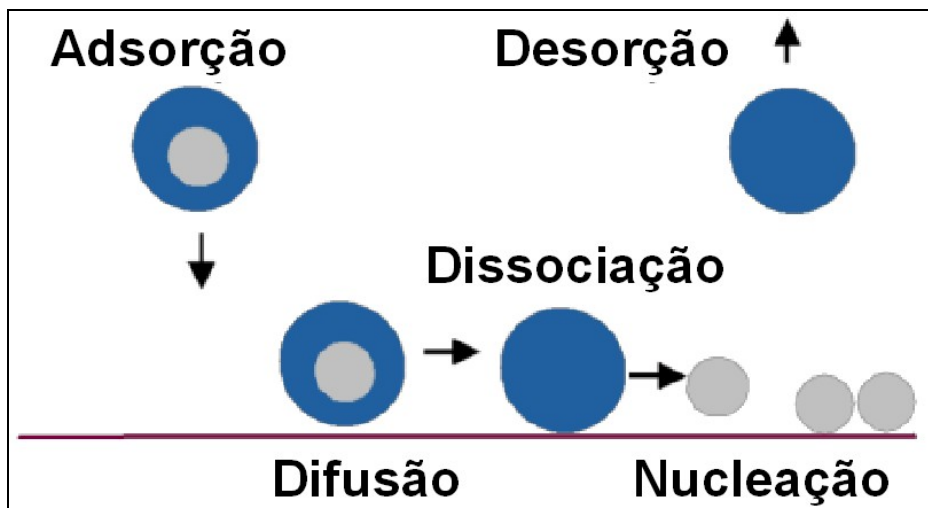


Figura 4.15. Esquema simplificado das etapas de deposição dos filmes pela técnica de Deposição Química de Vapor.

4.6.2.1 Equipamento para Deposição Química de Vapor convencional

O processo convencional de DQV basicamente emprega os seguintes equipamentos: sistema de fornecimento dos reagentes, reator ou forno e um sistema de captação dos efluentes. Dependendo da variante de DQV utilizada, em alguns casos estes componentes são modificados, excluídos ou então adicionados novos componentes, de acordo com os requisitos da técnica.

O **sistema de fornecimento de reagentes** tem como principal função gerar e posteriormente transportar os vapores produzidos a partir dos precursores até o reator. Segundo Choy (2003), o modelo de reator utilizado depende do precursor escolhido, ou seja, se o seu estado inicial é sólido, líquido ou gasoso. Precursores líquidos e sólidos normalmente necessitam serem aquecidos a fim de elevar sua pressão de vapor para que o gás de arraste possa transportá-los até o reator. De outro modo, precursores líquidos também podem ser vaporizados com o auxílio de um borbulhador. Os precursores empregados na DQV normalmente são hálidos, mas como alguns metais não formam vapores hálidos, tem-se desenvolvido novas técnicas de DQV com precursores organometálicos.

O **reator** pode ser descrito como uma câmara de reações equipada com um suporte para o substrato e um sistema de aquecimento com controle de temperatura. O substrato pode ser suspenso por um fio, colocado sobre uma plataforma ou então imerso em um leito fluidizado (CHOY, 2003). A principal função do reator é aquecer o substrato até a temperatura de deposição. No processo de DQV convencional, existem dois tipos de reatores (BUNSHAH, 2001; SESHAN, 2002): i) reator de paredes quentes e ii) reator de paredes frias.

Em um reator de paredes quentes, o substrato é aquecido indiretamente, o que permite um bom controle da temperatura. Entretanto, o interior do reator também é revestido e isto pode causar problemas na manutenção, bem como taxas de deposição baixas. Este tipo de reator é recomendado quando as reações de deposição são exotérmicas. Em um reator de paredes frias, somente o substrato é aquecido, normalmente por indução, por radiação ou por resistências. Assim, é possível um bom controle do processo de deposição, com mínima deposição nas paredes do reator. Como desvantagem, tem-se que a convecção térmica gerada no reator pode criar um gradiente dos precursores e ocasionar um filme não uniforme.

O **sistema de captação e efluentes** tem como principal função neutralizar ou remover subprodutos tóxicos da deposição, tais como o gás de arraste, precursores parcialmente decompostos bem como vapores de HCl e HF. O grau de reciclagem ou descarte dos reagentes é influenciado pela eficiência da deposição.

4.7 DEPOSIÇÃO QUÍMICA DE VAPOR ASSISTIDA POR CHAMA

Hunt *et al.* (1993) foram os primeiros a citar o uso de uma chama na deposição de filmes de ZrO_2 , $BaTiO_3$, $YBa_2Cu_2O_x$ e Y_2BaCuO_5 . Neste tipo de DQV, a energia necessária para que as reações ocorram durante a deposição é fornecida pela combustão da solução precursora e combustíveis usados na chama. A chama também tem função de aquecer o substrato, permitindo as reações na superfície do substrato, difusão, nucleação e crescimento do revestimento. Hunt *et al.* (1993) denominaram esta nova técnica de Deposição Química de Vapor por Combustão (DQVC). Hampikian *et al.* (1999), Carter *et al.* (1999) e Schinkinger *et al.* (2001) também utilizam este termo para designar o processo utilizado para obter filmes ou revestimentos de Al_2O_3 , CeO_2 , SiO_2 , entre outros. Kavitha *et al.* (2003) ainda

designam outra nomenclatura para esta técnica, chamando-a de pirólise-combustão, pois uma solução precursora atomizada é injetada em uma chama e ocorre a sua decomposição.

Entretanto, outros autores denominam esta técnica de Deposição Química de Vapor Assistida por Chama (DQVAC), pois a chama é a responsável por fornecer energia ao sistema. Assim, Choy (2003) define a DQVAC como o processo que envolve a combustão de precursores líquidos ou gasosos em uma chama, onde o precursor é vaporizado e decompõe, ocasionando reações químicas. A diferença entre as duas denominações está no fato de que Hunt (1993) usou um tipo especial de atomizador, desenvolvido e patenteado por ele e chamado Nanomiser[®]. Neste sistema, a solução precursora é atomizada em gotas menores do que 1 μ m e com distribuição de tamanho bem estreito e sem o auxílio de um gás atomizador, e então carregadas por um gás oxidante até a chama.

A partir da combustão da solução precursora na chama, dois tipos de reação podem ocorrer. Um tipo de reação é denominada homogênea, onde as reações químicas ocorrem já na chama, levando à formação de um revestimento poroso e pulverulento, composto de pequenos agregados ou aglomerados. O outro tipo de reação é denominada heterogênea, onde as reações químicas ocorrem próximo ou na superfície do substrato, levando à formação de um revestimento denso.

O combustível utilizado na chama pode ser hidrogênio ou hidrocarbonetos. A utilização de hidrocarbonetos leva à formação de uma fuligem, enquanto que a combustão do hidrogênio é mais rápida e não produz espécies condensadas. Dentre os combustíveis de hidrocarbonetos, destaca-se o propano. Já Carter *et al.* (1999) e Xu *et al.* (2004) utilizaram metano na deposição de filmes de CeO₂ e zircônia estabilizada com ítria. Rozbicki *et al.* (1998), Schermer *et al.* (1993) e Doi *et al.* (1999) utilizaram a chama oxi-acetilênica, que permite a obtenção de temperaturas de até 3100°C, para a deposição filmes de diamante.

Para Choy (2003), que trabalhou com temperaturas na chama entre 1727 e 2727°C, essa faixa de temperatura da chama causa o favorecimento de reações homogêneas ocasionando a deposição de revestimentos pulverulentos, sendo umas das características desta técnica. Já Charojrochkul *et al.* (2004) mencionam que a máxima temperatura obtida por eles no fim da chama é de 1200°C. Xu *et al.* (2004) mostram em seu trabalho que a temperatura na chama varia de acordo com a

distância entre o substrato e sistema atomizador bem como em função do fluxo de oxigênio, desde aproximadamente 1100 até 2400°C.

A maioria dos processos convencionais de DQV exige que os constituintes do filme ou revestimento a ser depositado sejam introduzidos em uma câmara ou reator, normalmente sob a forma de gases ou vapores. Em muitos casos, é necessário aquecer os precursores para que passem à fase vapor. Na DQVAC, não há necessidade de uma câmara ou reator, pois as reações ocorrem em atmosfera aberta, o que representa uma significativa vantagem, em termos de custo de equipamento. Entretanto, como a deposição se dá em atmosfera aberta, existe a necessidade de um sistema de coleta dos subprodutos tóxicos da reação e que não são incorporados ao revestimento.

Outra grande vantagem é a utilização de soluções precursoras de baixo custo, além dos constituintes do filme/ revestimento a ser depositado estarem em concentrações baixas. O uso de solventes inflamáveis ajuda a aumentar a temperatura na chama devido a sua combustão, favorecendo as reações químicas, difusão superficial, nucleação, entre outras. As soluções precursoras são compostas normalmente de solventes orgânicos inflamáveis como etanol (Polley *et al.*, 1999) ou tolueno (XU *et al.*, 2004), e contém dissolvidos os cátions e ânions constituintes do filme ou revestimento desejado.

A grande desvantagem da DQVAC está na flutuação da temperatura na chama durante a deposição, principalmente devido ao gás da atomização. Choy (2003) destaca o esforço que tem sido empregado para evitar esta flutuação na chama, para o quê estão sendo pesquisados e desenvolvidos novos queimadores.

A microestrutura dos filmes ou revestimentos obtidos pode ser variada pela técnica DQVAC. Carter *et al.* (1999) obtiveram filmes de CeO₂, utilizando a técnica de DQVAC, em que esses apresentaram estrutura colunares, conforme mostra a Figura 4.16.

Stollberg *et al.* (1997) citam como fatores importantes a serem controlados durante a deposição: i) temperatura do substrato; ii) concentração e composição da solução precursora; iii) fluxo da solução precursora e iv) configuração do sistema atomizador. Charojrochkul *et al.* (2004) ainda citam a concentração da solução

precursora (razão etanol/ água) e distância entre o sistema atomizador - substrato como fatores a serem considerados.

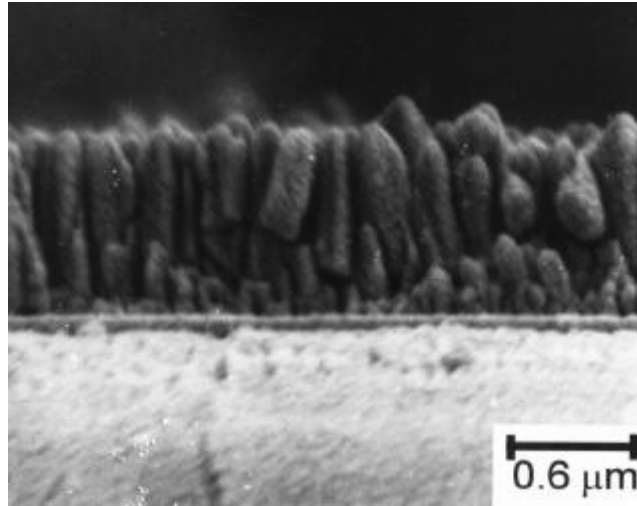


Figura 4.16. Grãos colunares de filmes de CeO₂ obtidos por Deposição Química de Vapor Assistida por Chama (CARTER *et al.*, 1999).

Já Charojrochkul *et al.* (2004) produziram células combustíveis sólidas de óxido triplo de lantânio, manganês e estrôncio, também utilizando a técnica de DQVAC, em que os grãos observados através da seção transversal apresentavam uma estrutura de grãos mais isotrópicos e equiaxiais, típica da zona Z₃ (Figura 4.17).

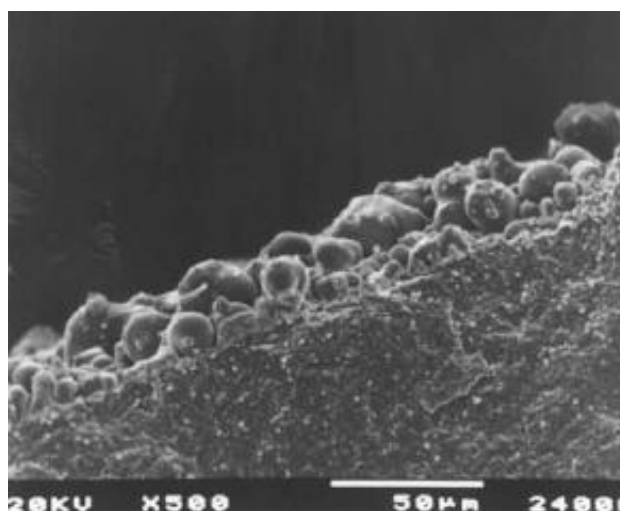


Figura 4.17. Grãos de óxido triplo de lantânio, manganês e estrôncio, usados em células combustíveis típicos da Z₃ obtidos por Deposição Química de Vapor Assistida por Chama (CHAROJROCHKUL *et al.*, 2004).

Uma imagem de topo de revestimentos obtidos por DQVAC é oferecida pela Figura 4.18. Os revestimentos de Ni-Al₂O₃ (Figura 4.18a) e óxido triplo de lantânio, manganês e estrôncio (Figura 4.18b) apresentam-se porosos e pulverulentos, e foram obtidos respectivamente por Choy *et al.* (2000) e Charojrochkul *et al.* (2004).

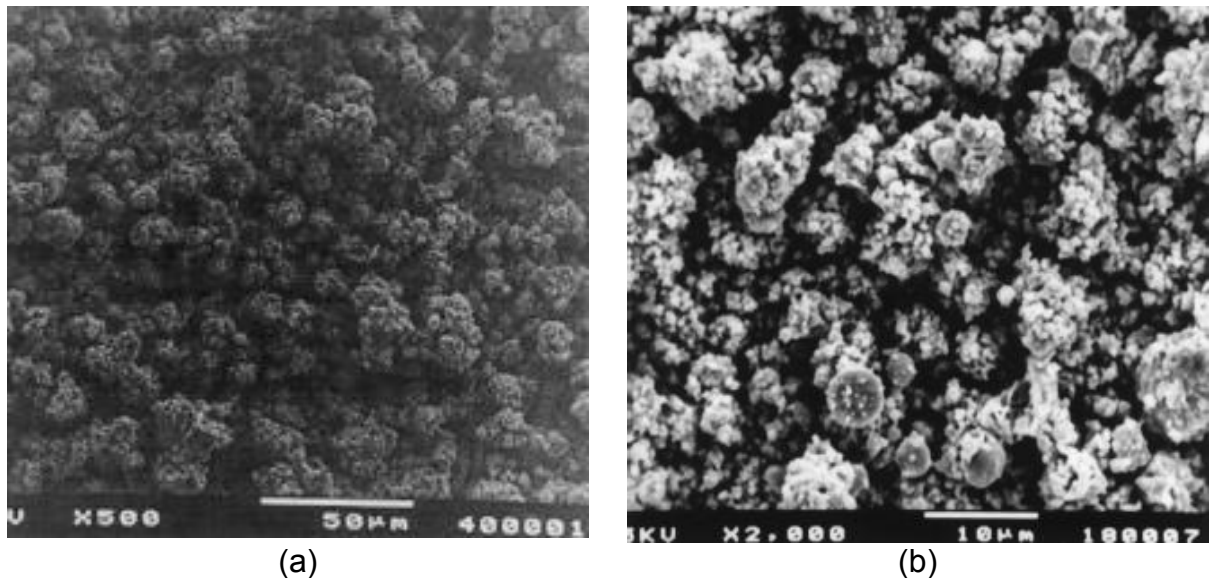


Figura 4.18. Revestimentos porosos e pulverulentos de (a) Ni-Al₂O₃ e (b) óxido triplo de lantânio, manganês e estrôncio, obtidos pela técnica de Deposição Química de Vapor Assistida por Chama (CHOY *et al.*, 2000; CHAROJROCHKUL *et al.*,2004).

É possível diferenciar três diferentes configurações para a chama, de acordo com a razão etanol / água. As configurações são ilustradas esquematicamente na Figura 4.19.

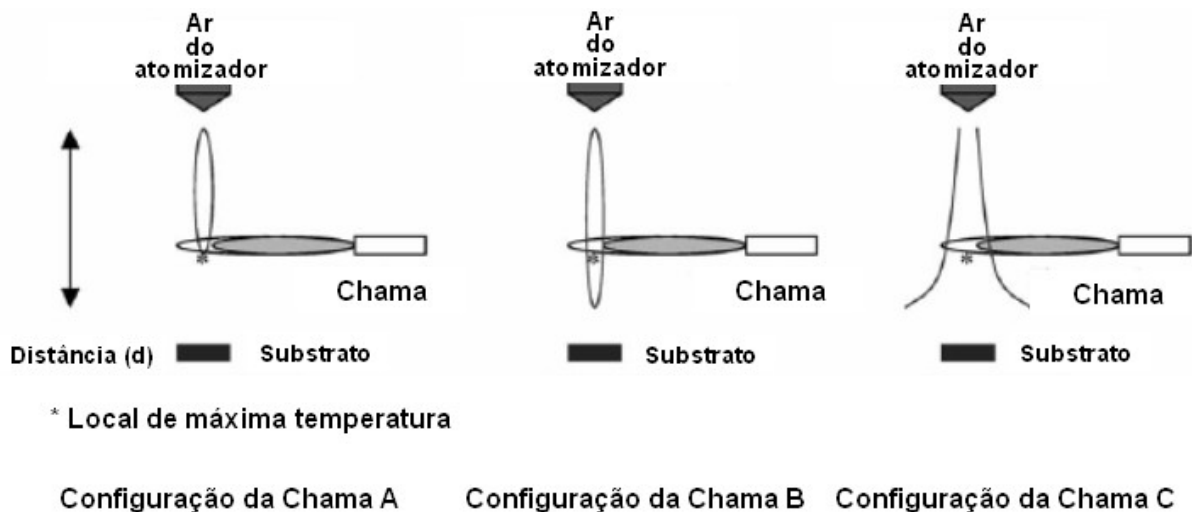


Figura 4.19. Configuração da chama de acordo com a razão etanol/ água. Identificação do local de máxima temperatura (CHAROJROCHKUL *et al.*, 2004).

Da mesma forma, três regiões de reação são identificadas durante a deposição, de acordo com o posicionamento do substrato em relação ao sistema atomizador-substrato. As regiões são identificadas na Figura 4.20.

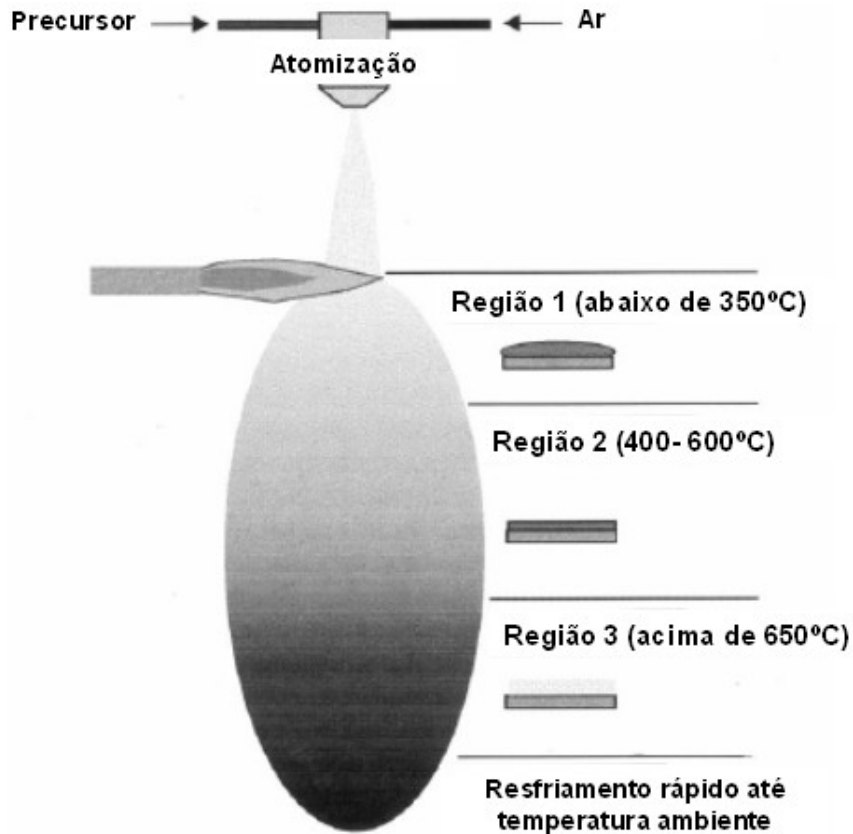


Figura 4.20. Identificação das três regiões de reação possíveis durante a deposição de filmes, conforme o posicionamento do substrato em relação ao sistema atomizador (CHOY, 2000).

A região 1 compreende o início das reações químicas, como decomposição e reações de combustão. A temperatura nesta região é relativamente baixa, e os precursores são rapidamente aquecidos até o seu ponto de combustão. Choy (2000) menciona que pode ocorrer uma oxidação parcial, levando à formação de espécies intermediárias antes da obtenção do filme/ revestimento. Quando o substrato é posicionado nesta região, existe a possibilidade da solução precursora atingir a superfície e com isto será preciso fornecer mais energia para que a decomposição e/ ou reações químicas ocorram. Isto faz com que os revestimentos sejam pulverulentos e porosos, pelo fato destas reações químicas/ decomposição ocorrerem na superfície do substrato.

5. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

A Figura 5.1 apresenta o fluxograma relativo ao procedimento experimental adotado para a obtenção e caracterização dos revestimentos de hidroxiapatita depositados sobre os substratos metálicos de aço inoxidável 316L. Todas as deposições foram realizadas no Laboratório de Materiais Cerâmicos (LACER) e no Laboratório de Biomateriais (LABIOMAT) do Departamento de Materiais da Escola de Engenharia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

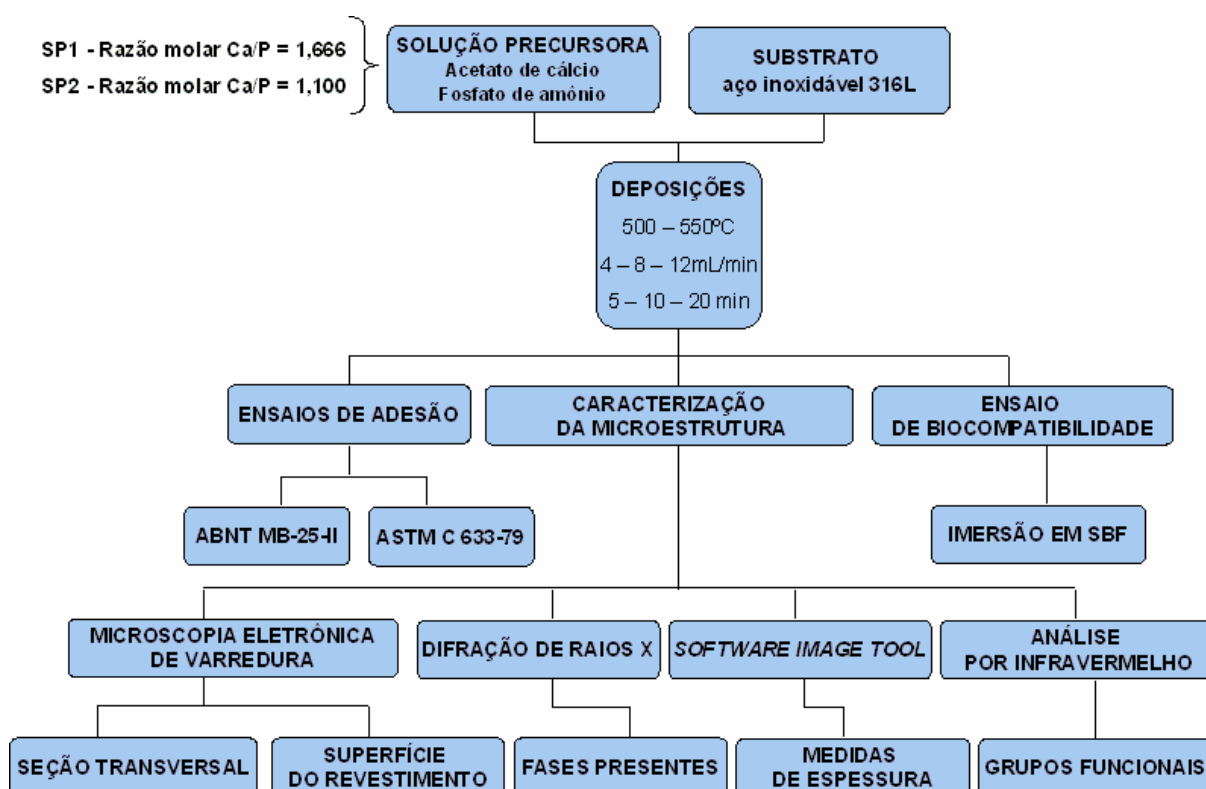


Figura 5.1. Fluxograma relativo ao procedimento experimental adotado para a obtenção e caracterização dos revestimentos de hidroxiapatita.

5.1 MATERIAIS

5.1.1 REAGENTES

Para a obtenção de revestimentos de hidroxiapatita pela técnica de Deposição Química de Vapor Assistida por Chama (DQVAC), foram empregados como sais precursores acetato de cálcio ($\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), fornecido por Synth[®]

e fosfato de amônio bibásico ((NH₄)₂HPO₄), também fornecido por Synth[®]. Foram utilizados ainda: ácido nítrico (HNO₃), fornecido por Synth[®], a fim de evitar a precipitação do fosfato de cálcio na solução; e álcool etílico comercial (95%), fornecido por Quimex[®], como combustível na chama.

5.1.2 SUBSTRATO

Como substrato, foi empregado aço inoxidável 316L, fornecido pela FAVORIT. A composição do substrato, segundo o fornecedor, é apresentada na Tabela 5.1. O substrato de aço inoxidável foi escolhido porque é considerado um biomaterial, utilizado com ou sem revestimento como prótese ou implante. Além disso, o aço 316L suporta as temperaturas de deposição praticadas neste trabalho sem oxidar.

Tabela 5.1. Composição química conforme norma AISI e ABNT dos substratos metálicos utilizados para a deposição dos filmes, segundo fornecedor.

C_{máx.}	Mn_{máx.}	P_{máx.}	S_{máx.}	Si_{máx.}	Ni	Cr	Mo
0,03	2,00	0,045	0,030	1,00	10,00 – 14,00	16,00 – 18,00	2,00 – 3,00

5.2 MÉTODOS

5.2.1 OBTENÇÃO DOS FILMES

5.2.1.1 Aparato de deposição

A obtenção de revestimentos de hidroxiapatita pelo processo de DQVAC foi realizada pelo aparato apresentado na Figura 5.2. Este aparato tem um suporte para o substrato sobre o qual os filmes são obtidos, que serve como sistema de refrigeração para manter a temperatura objetivada durante a deposição. O controle da temperatura foi feito com o auxílio de um termopar tipo-K, nivelado com a superfície do substrato. A solução precursora, formulada com a razão molar entre cálcio e fósforo desejada, é processada em um sistema atomizador composto de duas agulhas perpendiculares, sendo conduzida até a chama piloto. Quando a solução atomizada atravessa a chama piloto, alcança uma outra chama, a chama

principal. A partir disto, tem-se a formação de um depósito sobre a superfície do substrato. Deve-se destacar o fato de que a maioria dos componentes empregados no equipamento tem baixo custo.

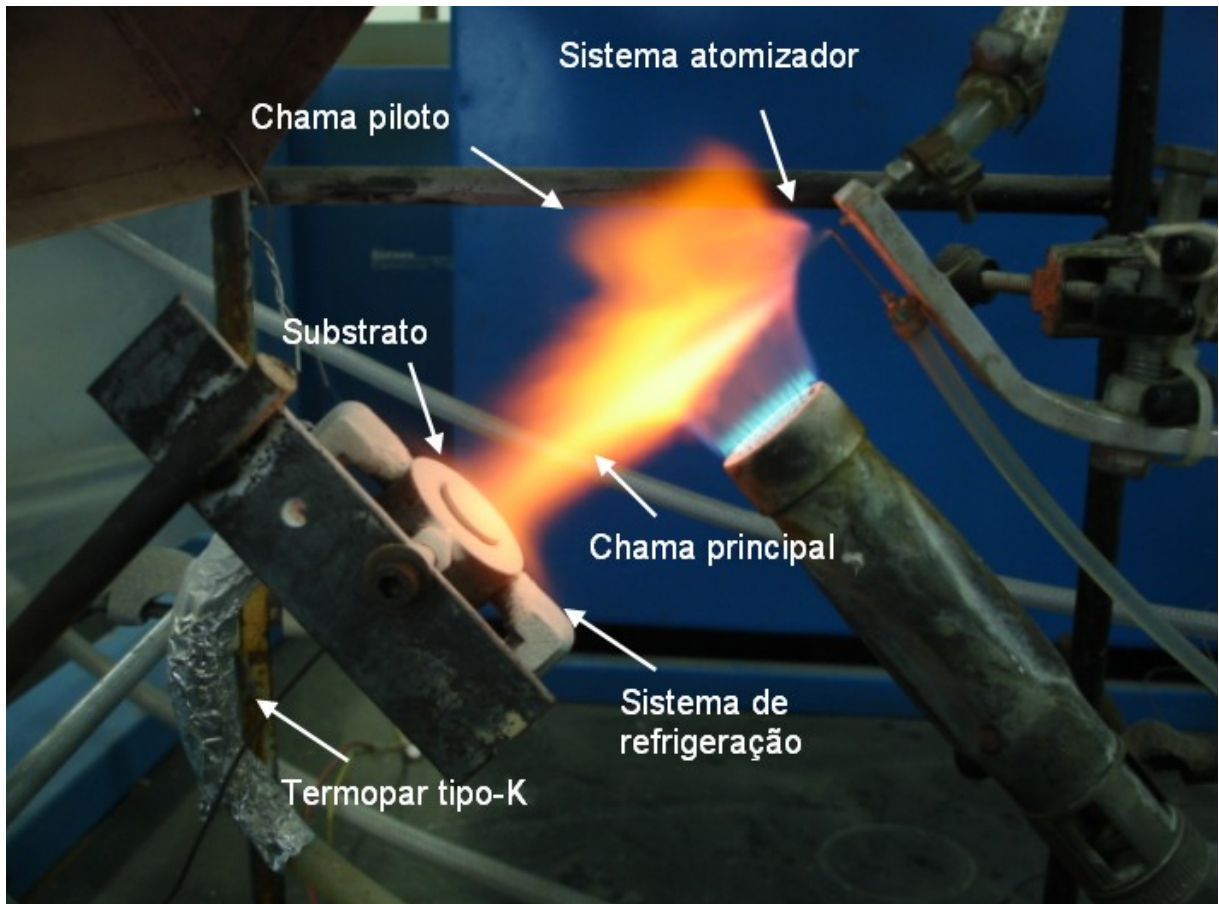


Figura 5.2. Aparato empregado na deposição de hidroxiapatita sobre substratos de aço inoxidável. A solução atomizada passa pela chama piloto e o revestimento é formado sobre o substrato.

Nos primeiros instantes da deposição, a temperatura é relativamente baixa ($\sim 100^{\circ}\text{C}$). Em poucos instantes, devido à combustão da solução precursora, a temperatura no substrato é elevada até atingir a temperatura objetivada para as deposições, isto é, 500 ou 550°C .

Para monitorar e controlar a temperatura no substrato durante as deposições, foi empregado um termopar tipo-K ligado a um sistema de aquisição de dados. O termopar tipo-K foi colocado na parte de trás, no centro do disco de aço inoxidável, encaixado em um orifício de 1,5 mm. Este orifício tinha sua extremidade nivelada

com a superfície do substrato. Desta forma, foi possível estimar a temperatura na superfície de deposição do substrato.

Devido a oscilações da chama, foi necessário intervir na temperatura dos substratos, durante o processo de deposição, através de um sistema de refrigeração com ar comprimido. Conforme a temperatura ultrapassava a desejada, aumentava-se manualmente o fluxo de ar comprimido. De maneira semelhante, quando a temperatura decaía, diminuiu-se o fluxo de ar comprimido. Após certo tempo, atingia-se um equilíbrio, com pequenas variações de temperatura no substrato ($\pm 5^{\circ}\text{C}$).

A aspersão da solução precursora na chama foi feita através de um sistema atomizador, composto de duas agulhas dispostas perpendicularmente entre si. Através da agulha menor (diâmetro interno de 0,6mm) passava a solução precursora, e o gás atomizador (ar comprimido à pressão de 4MPa) fluía através da agulha maior (diâmetro interno de 1,5mm). O sistema de atomização é mostrado em detalhe na Figura 5.3.

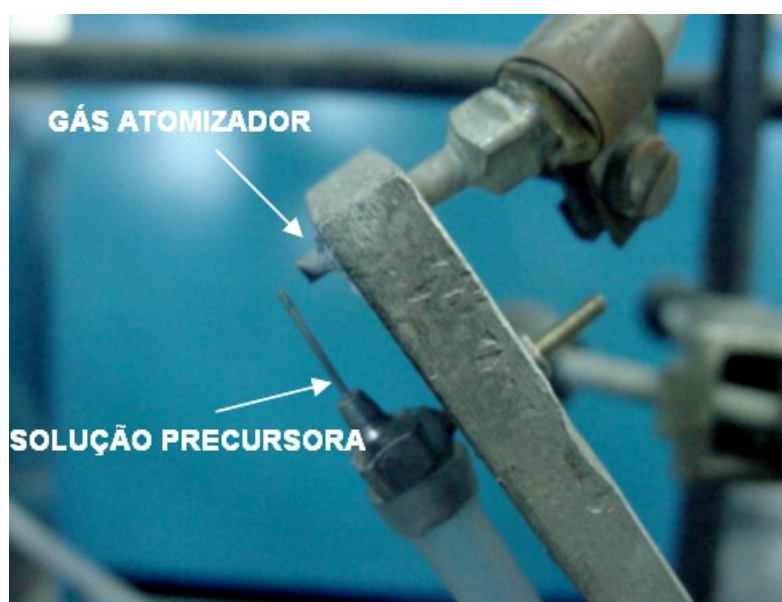


Figura 5.3. Detalhe do sistema atomizador empregado nas deposições, mostrando as duas agulhas perpendiculares entre si que atomizavam a solução precursora antes de atingir a chama.

Para o controle do fluxo da solução precursora, foi utilizada uma bomba peristáltica marca Masterflex L/S, fabricada pela COLE-PARMER INSTRUMENT COMPANY. Um bico de Bunsen foi empregado como chama piloto, tendo como

combustível GLP, e como comburente, o oxigênio do ar atmosférico. A chama principal é formada quando a solução precursora, após ser atomizada, atravessa a chama piloto. O gás atomizador faz com que a solução precursora seja desviada para a chama piloto. Como a solução precursora é diluída em etanol, ocorre sua combustão quando entra em contato com a chama piloto. Isto provoca a formação da chama principal. A função da chama principal foi a de fornecer a energia necessária para que ocorram as reações químicas que levam à formação do filme, além de aquecer o substrato.

5.2.1.2 Parâmetros operacionais

Dois parâmetros operacionais foram mantidos constantes nos experimentos de deposição realizados: i) a temperatura da chama e ii) a distância entre o sistema atomizador e o substrato. A distância foi fixada em 140mm e foi definida em pré-testes, de modo que não fosse demasiada, o que diminuiria a temperatura no substrato, nem tão reduzida, de modo que impedisse a combustão completa da solução precursora na chama.

Três parâmetros de deposição foram investigados quanto a sua influência sobre a obtenção dos filmes de hidroxiapatita, sua microestrutura, fases e morfologia, e espessura final: i) a concentração relativa de reagentes na solução precursora; ii) o tempo de deposição e iii) o fluxo da solução precursora. Embora a concentração de acetato de cálcio na solução precursora tenha sido mantida constante durante as deposições, a concentração de fosfato de amônio foi alterada, de modo a investigar a formação de fases nos filmes durante a deposição. A Tabela 5.2 resume os parâmetros de deposição investigados neste trabalho.

Tabela 5.2. Parâmetros estudados durante as deposições para verificar a sua influência na microestrutura e fases presentes.

Distância substrato-sistema atomizador	140 mm
Tempo de deposição	5 – 10 – 20 min
Fluxo da solução precursora	4 – 8 - 12 mL/min
Temperatura do substrato	500 - 550°C

Pressão do gás atomizador	4 MPa
----------------------------------	--------------

5.2.1.2 Preparo das formulações

Foram formuladas duas soluções, denominadas SP1 e SP2. A formulação SP1 possui acetato de cálcio em uma concentração de 0,0833 M; enquanto que a concentração de fosfato de amônio foi de 0,0500 M. Estas concentrações representam uma razão molar entre cálcio e fósforo na solução precursora de 1,666, que é a razão molar entre cálcio e fósforo da hidroxiapatita biológica. A solução precursora SP2 tem a concentração de fosfato de amônio 0,0760M, apresentando uma razão molar Ca/P de 1,100. As concentrações de acetato de cálcio e fosfato de amônio das soluções precursoras são mostradas na Tabela 5.3.

Em todas as soluções precursoras preparadas, foi adicionado 32mL de ácido nítrico (HNO₃), a fim de evitar a precipitação do fosfato de cálcio na solução. Posteriormente, 200 mL de água foram adicionados de modo a melhorar a dissolução dos sais e prevenir a fase TCP-β, que é uma fase indesejada neste tipo de revestimento. Após, os sais foram dissolvidos em álcool etílico (até atingir a concentração desejada, para ambas as soluções SP1 e SP2), que foi utilizado por ser combustível na chama.

Tabela 5.3. Concentrações dos sais precursores e razão molar Ca/ P das soluções precursoras preparadas.

Solução	Concentração		Razão Ca/P
	Acetato de cálcio	Fosfato de amônio	
SP1	0,0833 M	0,0500 M	1,666
SP2	0,0833 M	0,0760 M	1,100

5.2.1.3 Preparação dos substratos

Discos de aço inoxidável 316L com diâmetro de 19 mm, espessura de 2 mm foram polidos até atingirem uma rugosidade R_a menor do que $0,1\mu\text{m}$. Para tal, os substratos foram polidos em um seqüência de lixas (#80, #180, #320 e #600) até atingirem a rugosidade considerada satisfatória. Antes da deposição, foram limpos com álcool etílico, de modo que não ocorresse nenhuma contaminação na superfície do substrato metálico e que posteriormente levasse à falha do revestimento.

5.2.2 CARACTERIZAÇÃO DOS REVESTIMENTOS

5.2.2.1 Composição cristalográfica

A análise das fases presentes nos revestimentos produzidos foi realizada através da difração de raios X, com o auxílio de um difratômetro Philips (modelo X'Pert MPD), equipado com um monocromador de grafite e um ânodo rotativo de cobre, operando a 40KV e 40 mA. A análise foi realizada em uma faixa 2θ de 20 – 60°, com passo de 0,05° e 4s por passo. Todas as análises foram feitas usando a radiação $\text{Cu K}\alpha$.

5.2.2.2 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier

A espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foi utilizada na identificação dos grupos funcionais fosfato, carbonato e hidroxila presentes nos revestimentos através das suas ligações químicas, onde é gerado um espectro do infravermelho com bandas de absorção características para cada tipo de ligação.

A análise por infravermelho foi realizada em uma faixa de 400 a 4000cm^{-1} , com um equipamento Spectrum 1000, fabricado pela PERKIN ELMER. Para a execução desta análise, foi primeiramente necessário a remoção do revestimento para que após isto as amostras fossem preparadas para análise com KBr, na forma de pastilhas.

5.2.2.3 Ensaios de adesão

De modo a avaliar qualitativamente a adesão dos revestimentos de hidroxiapatita depositados sobre um substrato de aço inoxidável, foram realizados ensaios segundo as normas ASTM C 633-79 e ABNT MB-25-II. A primeira norma se

refere ao grau de adesão (resistência da ligação) de um revestimento a um substrato, ou a resistência coesiva de um revestimento sob uma tensão normal a sua superfície. Este ensaio consiste em fixar o revestimento e face não revestida do substrato a um suporte através de uma resina e submeter estes a uma tensão normal ao plano do revestimento. A fixação do revestimento e substrato ao suporte foi feita com o uso de um adesivo epóxi DP-460 fornecido por 3M SCOTCH WELD®. A norma menciona que o grau de adesão ou resistência coesiva pode ser calculado pela Equação 5.1:

$$\text{adesão} = \text{carga máxima} / \text{área da seção transversal} \quad \text{Equação 5.1}$$

Já a norma ABNT MB-25-II descreve um método para verificar a aderência de revestimentos de zinco em substratos de aço ou ferro fundido, e foi adaptada aos revestimentos obtidos neste trabalho. Para tal, foram realizadas incisões de tal forma que estas atingissem o substrato. Realizaram-se incisões perpendiculares entre si, espaçadas por 3 mm, onde após uma fita adesiva ser colada sobre o revestimento verifica-se se ocorreu a falha da adesão do revestimento após o destacamento desta fita. A norma somente considera que ocorre falha quando uma placa (delimitada pelas incisões perpendiculares entre si) é desprendida.

5.2.2.4 Microscopia

A microestrutura dos revestimentos de hidroxiapatita foi investigada por microscopia óptica e eletrônica de varredura. Na microscopia óptica, foi utilizado um microscópio Olympus BXS1M. Na microscopia eletrônica de varredura, empregou-se um equipamento Jeol-JSM 5800, em que foi possível também analisar a seção transversal dos revestimentos. Como os revestimentos de hidroxiapatita obtidos apresentavam baixa resistência mecânica, as amostras foram embutidas em uma resina do tipo epóxi para que não ocorresse a fratura do revestimento durante o corte. Após a cura da resina, as amostras embutidas foram cortadas em uma máquina de corte de precisão (BUEHLER, modelo Isomet 2000), lixadas, polidas e metalizadas com ouro para a análise.

5.2.2.5 Medidas de espessura com o software Image Tool

A partir das micrografias das seções transversais, onde os aumentos variaram de acordo com a espessura, utilizou-se o programa *UTHSCSA Image Tool* versão 3.00, desenvolvido pela *University of Texas Health Science Center*, para determinar a espessura de cada revestimento. Assim, um padrão de comprimento foi gerado a partir da barra de comprimento existente na micrografia. Foram realizadas 20 medidas em cada revestimento para determinar a sua espessura média.

5.2.2.6 Ensaio de nanoindentação

A nanodureza dos revestimentos em corte foi realizada em uma superfície polida do revestimento, onde se utilizou uma máquina universal de medida de dureza Fischerscope HCU (HELMUT FISCHER GmbH). Os parâmetros dureza *Vickers* (*HV*) e módulo de elasticidade (*E*) foram determinados com o software da Fischerscope HCU de acordo com a norma DIN 50359-1 e utilizando-se o método de Oliver e Pharr. Para tal obtêm-se curvas da indentação (penetração em função do carregamento). As medidas foram realizadas em pontos situados próximo ao substrato, aproximadamente na metade da espessura do revestimento e outro próximo à superfície do revestimento.

5.2.2.7 Biocompatibilidade

Kokubo (1991) propôs em 1991 que o requisito essencial para um material artificial se ligar a um tecido vivo é a formação de apatita na sua superfície quando implantado no corpo. A formação *in vivo* desta apatita pode ser reproduzida em um ensaio de imersão em solução de plasma simulado (SBF), que possui concentração iônica próxima à do plasma humano. O comportamento de dissolução e mineralização de revestimentos de hidroxiapatita são os dois principais fatores que governam a bioatividade dos revestimentos. Quando imersos em SBF, ambos processos de dissolução e precipitação coexistem, mas a cinética da dissolução é um pouco diferente da cinética da precipitação. O primeiro é governado pela troca iônica, enquanto que o segundo é controlado pelo produto da concentração iônica e íons de cálcio (ZHANG *et al.*, 2006).

Assim, a biocompatibilidade dos revestimentos de hidroxiapatita foi avaliada através do ensaio de Imersão em SBF (*Simulated Body Fluid*). Para tanto, as amostras foram pesadas em uma balança METTLER TOLEDO, modelo AL204. As

amostras foram mantidas imersas em SBF por uma semana, na temperatura de $30\pm 2^\circ\text{C}$. A composição da solução de SBF, equivalente à do plasma sanguíneo, é apresentada na Tabela 5.4.

Tabela 5.4. Concentração iônica do plasma sanguíneo humano e da solução que simula o fluido corporal (SBF).

Concentração iônica (mMol/ L)								
	Na^+	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Cl^-	HCO_3^-	HPO_4^-	SO_4^-
SBF	142,0	5,0	2,5	1,5	148,8	4,2	1,0	0,5
Plasma humano	142,0	5,0	2,5	1,5	103,0	27,0	1,0	0,5

Após o tempo de imersão, as amostras foram novamente pesadas e observadas em microscópio eletrônico de varredura. O controle das fases formadas foi feito por difração de raio X das amostras, após imersão.

5.3 ERRO DAS MEDIDAS EXPERIMENTAIS

O método utilizado para o cálculo das incertezas dos resultados apresentados neste trabalho envolve os erros por aleatoriedade (distribuição *t-student*).

Assim, para o cálculo do erro relacionado à repetibilidade, como em alguns casos, o número de amostras é menor que 30, utilizou-se o método *t-student* com nível de confiança igual a 95%. Este erro pode ser calculado pela Equação 5.2, para um número de amostras inferior a 30.

$$C\%E_{\text{repetibilidade}} = t_{\frac{\alpha}{2}} \cdot \frac{S}{m^{0.5}} \quad \text{Equação 5.2}$$

onde:

$C\%E_{\text{repetibilidade}}$ = erro de repetibilidade para uma confiança de C%;

$t_{\alpha/2}$ = função do nível de confiança desejado;

S = desvio padrão das medidas;

m = número de amostras.

6. RESULTADOS E DISCUSSÕES

6.1 DEPOSIÇÃO E FORMAÇÃO DOS REVESTIMENTOS

Os revestimentos aqui apresentados, em que foi identificada a fase cristalina hidroxiapatita, empregaram a solução precursora SP1. A exceção se dá aos revestimentos que empregaram a solução precursora SP2, conforme discutido a seguir no item 6.2.1.1. Além disto, a microestrutura do revestimento apresentado na Figura 6.1, representa a microestrutura de todos os outros revestimentos obtidos independentemente dos parâmetros de deposição.

Pela Figura 6.1, que apresenta um revestimento de hidroxiapatita, depositado na temperatura de 500°C, durante 10 minutos e com fluxo da solução precursora de 12 mL/min, é possível perceber que o revestimento apresenta uma porosidade aberta. Choy *et al.* (2000) obtiveram pelo uso da técnica de DQVAC revestimentos de Ni-Al₂O₃ também com elevada porosidade. Da mesma forma, Charojrochkul *et al.* (2004), empregando DQVAC, produziram revestimentos com morfologia similar aos revestimentos de hidroxiapatita obtidos neste trabalho (ver Figura 4.18, item 4.7).

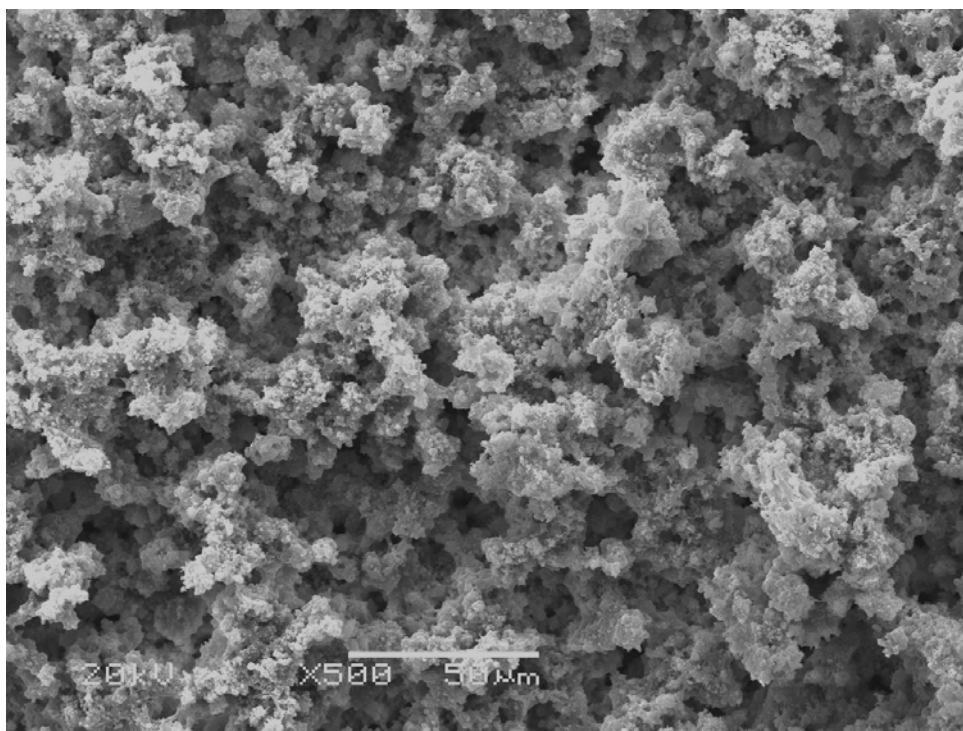


Figura 6.1. Imagem por microscopia eletrônica de varredura do revestimento de hidroxiapatita, obtido em 500°C, com tempo de deposição de 10 minutos e fluxo da solução precursora de 12 mL/min, mostrando a porosidade aberta. (Aumento: 500X).

Pela Figura 6.2, que oferece um detalhamento maior do revestimento de hidroxiapatita, com um aumento de 1000X, do mesmo revestimento da Figura 6.1, é possível observar que os poros existentes estão interconectados, formando uma rede aberta. Esta estrutura pode permitir uma penetração do tecido ósseo no interior do revestimento de hidroxiapatita, levando a uma biointegração mais intensa, além de maior estabilidade mecânica da prótese ou implante com o osso (WANG *et al.*, 2002). A porosidade também aumenta a área superficial do revestimento, o que levaria a uma maior reatividade em relação a um revestimento denso, favorecida pela presença da fase TCP- β e carbonatos, conforme discutido no item 4.3.

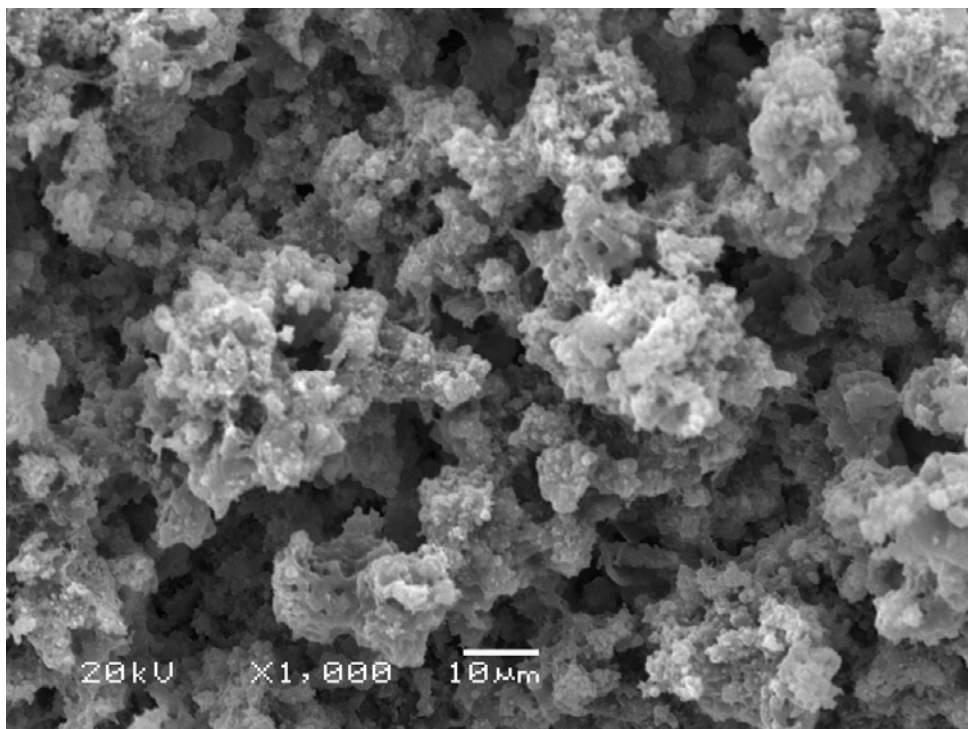


Figura 6.2. Imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura do revestimento de hidroxiapatita, obtido em 500°C, durante 10 minutos e com fluxo da solução precursora de 12 mL/min, mostrando a rede aberta, formada por poros interconectados. (Aumento: 1000X).

Os revestimentos de hidroxiapatita obtidos também apresentaram um aspecto pulverulento, por possuírem partículas aglomeradas de fácil desprendimento de sua superfície. Após a remoção (com jato de ar) da camada pulverulenta superficial e de baixa adesão aos revestimentos, revela-se uma estrutura aberta e porosa, onde estão presentes macro e microporos. A presença de microporos é bem evidente na micrografia da Figura 6.3, para um aumento de 1000X do mesmo revestimento.

Os microporos podem ter sido formados pela evolução dos gases que ocorre durante a DQVAC (ver Figura 4.15 do item 4.6.2), conforme sugerido por Balamurugan *et al.* (2006), investigando revestimentos de hidroxiapatita, obtidos pela técnica de sol-gel. A evolução dos gases ocorreria durante a pirólise dos precursores da hidroxiapatita.

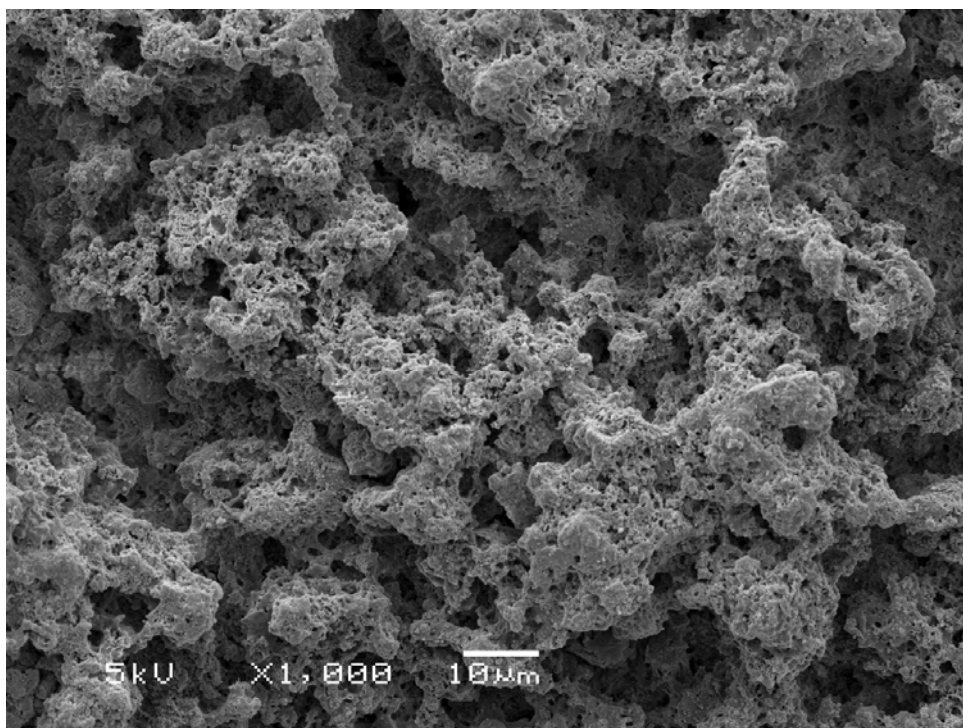


Figura 6.3. Imagem por microscopia eletrônica de varredura do revestimento de hidroxiapatita obtido em 500°C, com tempo de deposição de 10 minutos e fluxo da solução precursora de 12 mL/min, após jateamento com ar comprimido, revelando uma estrutura aberta e com presença de poros menores.

Esses microporos podem ser mais bem visualizados pela Figura 6.4, por um aumento de 5000X. Por essa micrografia, é possível observar que o revestimento apresenta uma estrutura onde coexistem lamelas com partículas esféricas nas paredes que formam os poros. Acredita-se que algumas partículas de hidroxiapatita sejam formadas na chama (reação homogênea) a partir das reações químicas e que estas fundem, ou subdividem-se pela alta plasticidade que atingem, em função da temperatura e da fluidodinâmica da chama. Então, ao colidirem com alta plasticidade contra a superfície que encontram, se espalham, com maior ou menor intensidade.

Pela mesma Figura 6.4, também é possível visualizar os macroporos existentes nos revestimentos, e de que forma estão interconectados. Essas observações

coincidem com as feitas por Lima *et al.* (2005), para revestimentos de hidroxiapatita produzidos por plasma *spray*, que diferenciaram dois tipos de poros: poros grosseiros e poros finos. Segundo esses autores, os poros grosseiros normalmente estão associados à interconexão dos interstícios entre as partículas que já estão depositadas. Já os poros finos foram descritos como provenientes do incompleto contato entre as lamelas durante a formação do revestimento.

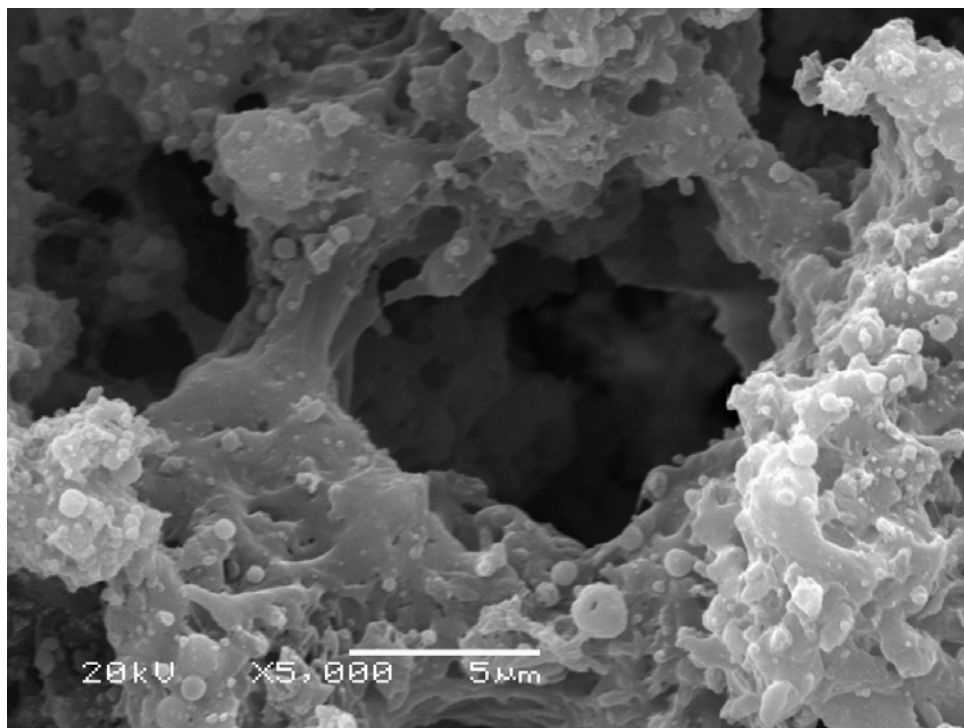


Figura 6.4. Imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura do revestimento de hidroxiapatita depositado em 500°C, durante 10 minutos e com fluxo da solução precursora de 12 mL/min mostrando a estrutura lamelar, com presença de partículas esféricas (fundidas ou com alta plasticidade durante o tempo de residência na chama). (Aumento: 5000X).

Por analogia, durante a DQVAC de hidroxiapatita, os poros grosseiros seriam formados como os macroporos resultantes por processos de aspersão térmica, e os poros menores poderiam ser tanto pela evolução de gases, quanto pelo incompleto contato entre as partículas (lamelas) durante a formação do revestimento.

As partículas esféricas visíveis na micrografia da Figura 6.4 apresentam um diâmetro variando entre 0,21 e 1,34 μm (determinado pelo *software ImageTool*). Estes valores estão na mesma ordem de grandeza dos obtidos por Charojrochkul *et al.* (1999) utilizando a técnica de DQVAC: entre 0,5 a 1,0 μm .

A existência de aglomerados ou agregados na superfície pode estar associada às reações homogêneas, onde as partículas são formadas na chama e não próximo à superfície do substrato. Assim, após a atomização, a solução precursora encontra-se na forma de um aerossol, composto de finas gotas que, ao atingirem a chama piloto, entram em combustão. Com isto, a reação de formação de hidroxiapatita pode ocorrer na chama - reação homogênea - ou próximo/sobre a superfície do substrato – reação heterogênea (ver item 4.6).

Como o revestimento é poroso e de aspecto pulverulento, porém, com coesão como depósito abaixo da superfície, pode-se supor que no processo de deposição exista a contribuição de ambos os tipos de reação. Charojrochkul *et al.* (2004), no mesmo trabalho anteriormente citado, afirmam que a nucleação na fase gasosa (reação homogênea) foi a reação dominante durante a deposição de óxido triplo de lantânio, manganês e estrôncio, levando à formação de filmes pulverulentos principalmente em temperaturas elevadas.

A possibilidade de existirem partículas fundidas ou parcialmente fundidas também reforça a suposição de que as partículas aglomeradas na superfície dos revestimentos sejam ocasionadas pelas reações homogêneas. A temperatura na chama pode variar desde 1100 até 2727°C, conforme discutido por Choy (2003) e Xu *et al.* (2004) (ver item 4.7). Considerando-se que a temperatura de fusão da hidroxiapatita é aproximadamente 1470°C, a exposição das partículas de hidroxiapatita que se formam na chama pode levá-las a elevadas temperaturas até atingirem o substrato, principalmente na sua região mais externa, mais diretamente em contato com a fonte de calor. Assim, é bem provável que algumas partículas de hidroxiapatita fundem na chama, parcial ou totalmente, chegando à superfície em um estado de alta plasticidade.

Entretanto, o revestimento não é formado somente por reações homogêneas. Também é possível que ocorram reações heterogêneas durante a deposição, e que levam à formação do revestimento mais denso. Desta forma, algumas partículas são formadas na proximidade ou sobre o revestimento/substrato, o que caracteriza as reações heterogêneas. Esta alternância entre reações homogêneas, heterogêneas e partículas fundidas pode ser justificada pelo fato de existir uma flutuação na chama principalmente devido ao sistema de atomização, conforme discutido por Choy

(2003) no item 4.7 e que se caracteriza como uma das principais desvantagens da técnica de DQVAC.

A distância entre o substrato e sistema atomizador também influencia na variação entre reações homogêneas e heterogêneas. A distância entre o substrato e o sistema atomizador escolhida neste trabalho (140 mm) faz com que a deposição se situe entre a região 2 e região 3 (ver item 4.7), que caracteriza reações heterogêneas e homogêneas, respectivamente. Além disto, na região 3 estão as temperaturas mais altas, o que novamente pode justificar as partículas fundidas presentes nos revestimentos.

Quando o fluxo da solução precursora e/ou tempo de deposição apresentam baixos valores, não ocorre a formação de um revestimento denso sobre o substrato. Nestas condições, somente uma fina camada dispersa composta de partículas aglomeradas sobre o substrato é observada. A Figura 6.5 apresenta o depósito obtido com fluxo da solução precursora de 4 mL/min, durante 10 minutos na temperatura de 500°C no aumento de 1500X.

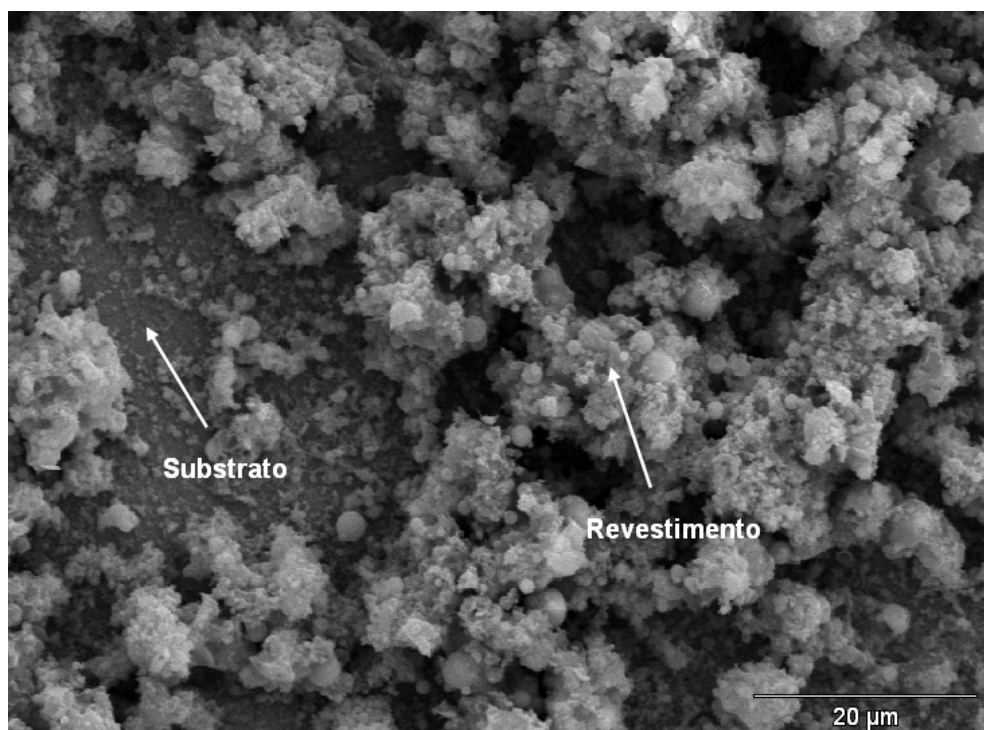


Figura 6.5. Imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura do revestimento depositado a 550°C, durante 10 minutos e com fluxo da solução precursora de 4 mL/min, mostrando as partículas aglomeradas sobre o substrato. (Aumento: 1500X).

Observando a Figura 6.5, pode-se inferir que um baixo valor de fluxo da solução precursora favorece ainda mais as reações homogêneas, pois produzem revestimentos pulverulentos. Assim, como existem poucas espécies reativas devido ao baixo fluxo, as reações ocorrem mais intensamente na chama e tem-se apenas uma camada dispersa sobre o substrato. A utilização destes parâmetros leva a revestimentos pulverulentos e de fácil remoção, ou seja, com baixa adesão. Também é possível notar a presença de partículas fundidas sobre a superfície do revestimento.

6.1.1 VARIAÇÃO DE PARÂMETROS PROCESSUAIS

A Figura 6.6 apresenta a variação da espessura com o tempo de deposição, para as temperaturas de deposição de 500 e 550°C, para fluxos de solução precursora em 8 mL/min e 12 mL/min. Nas deposições usando um fluxo de 4 mL/min, não foi possível medir a espessura dos revestimentos por se tratarem apenas de depósitos aglomerados sobre a superfície do substrato, sem espessura homogênea.

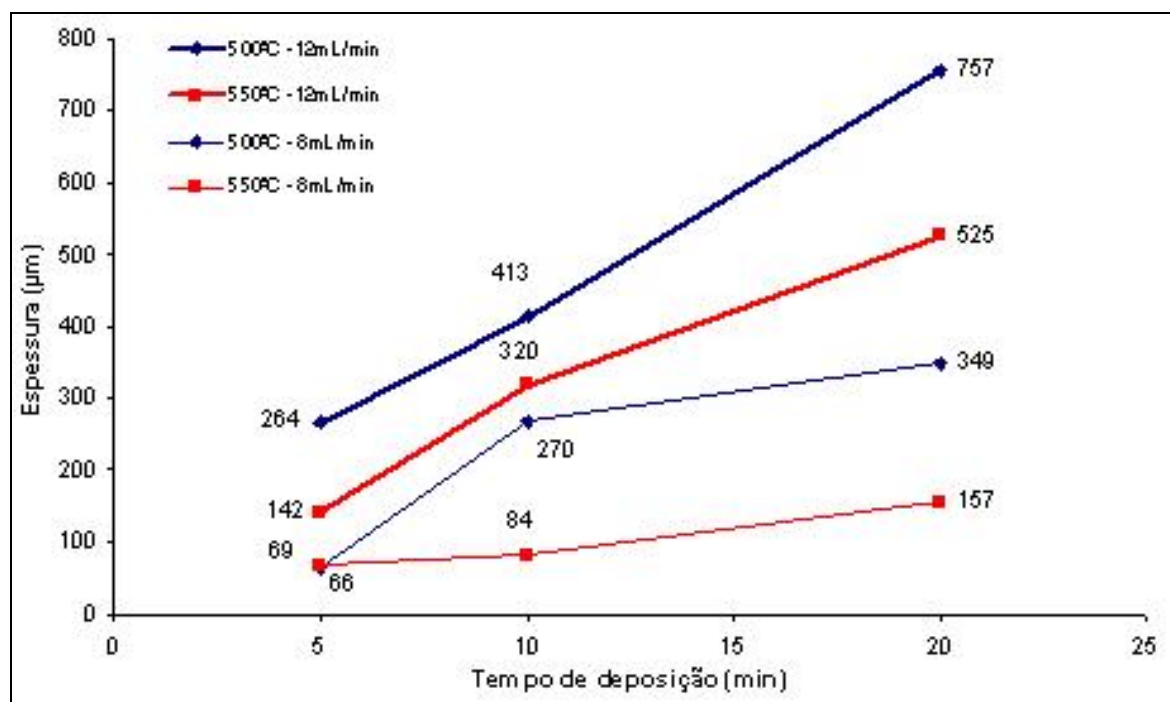


Figura 6.6. Variação da espessura dos revestimentos de hidroxiapatita em função do tempo de deposição para as temperaturas de 500 e 550°C, com fluxos da solução precursora de 8 e 12 mL/min.

Como era de se esperar, um aumento do tempo de deposição acarreta em um aumento da espessura dos revestimentos, independentemente do fluxo da solução precursora utilizado. De modo semelhante, o aumento do valor do fluxo da solução precursora também leva a um aumento da espessura do revestimento, mantendo os mesmos tempos de deposição e temperatura no substrato.

O aumento do tempo de deposição faz com que mais partículas ou espécies reativas estejam disponíveis para reagirem ou serem incorporadas ao revestimento já depositado sobre o substrato. Analogamente ao tempo de deposição, o aumento do valor do fluxo da solução precursora também ocasiona um aumento na espessura dos revestimentos, pois existem mais espécies reativas na chama, que posteriormente são também incorporadas ao revestimento.

A técnica de DQVAC possibilita uma ampla variação na espessura dos revestimentos onde, de acordo com a Figura 6.6, é possível obter revestimentos de hidroxiapatita com espessura variando desde 66 até 757 μm . Além disto, conforme apresentado na Tabela I do Anexo I, os valores calculados para o erro são relativamente baixos - não superiores a 6%.

Utilizando esta mesma técnica, outros autores obtiveram revestimentos com diversas espessuras. Charojrochkul *et al.* (1999) citam que os revestimentos que obtiveram apresentaram uma espessura entre 9 a 20 μm . Já Choy *et al.* (2000) produziram revestimentos de $\text{NiO-Al}_2\text{O}_3$ com espessura de aproximadamente 100 μm . Isto demonstra que a técnica de DQVAC permite a obtenção de revestimentos em com espessuras muito variadas, de acordo com o material a ser depositado.

Para o caso específico da hidroxiapatita, alguns autores citam uma ampla faixa de espessuras. Wang *et al.* (2002), pela técnica de deposição eletroforética obtiveram revestimentos com espessura de até 50 μm . Blind *et al.* (2005) produziram revestimentos de hidroxiapatita com espessura de 100 nm, utilizando a técnica de deposição por *laser* pulsante. Assim, a espessura dos revestimentos de hidroxiapatita pode ser trabalhada de acordo com a técnica utilizada, bem como pelos parâmetros de deposição de cada uma. No caso dos revestimentos de hidroxiapatita obtidos neste trabalho, a espessura final dos revestimentos pôde ser determinada principalmente através do controle do tempo de deposição e do fluxo da solução precursora. Pela observação da Figura 6.6, também é possível inferir que a diminuição da temperatura de deposição leva a revestimentos mais espessos,

quando os outros parâmetros são mantidos constantes. A temperatura da chama superior propicia um maior espalhamento das lamelas sobre a superfície, seja pela maior temperatura que estas adquirem na chama, seja pela maior temperatura do substrato.

O gráfico da Figura 6.7, que apresenta a taxa de aumento da espessura do revestimento em função do tempo de processo, para um fluxo constante de 12mL/min, permite constatar que com o transcorrer da deposição, a taxa de deposição, calculada pela divisão da espessura medida dos revestimentos pelo tempo de deposição segue a tendência de diminuir, para ambas as temperaturas.

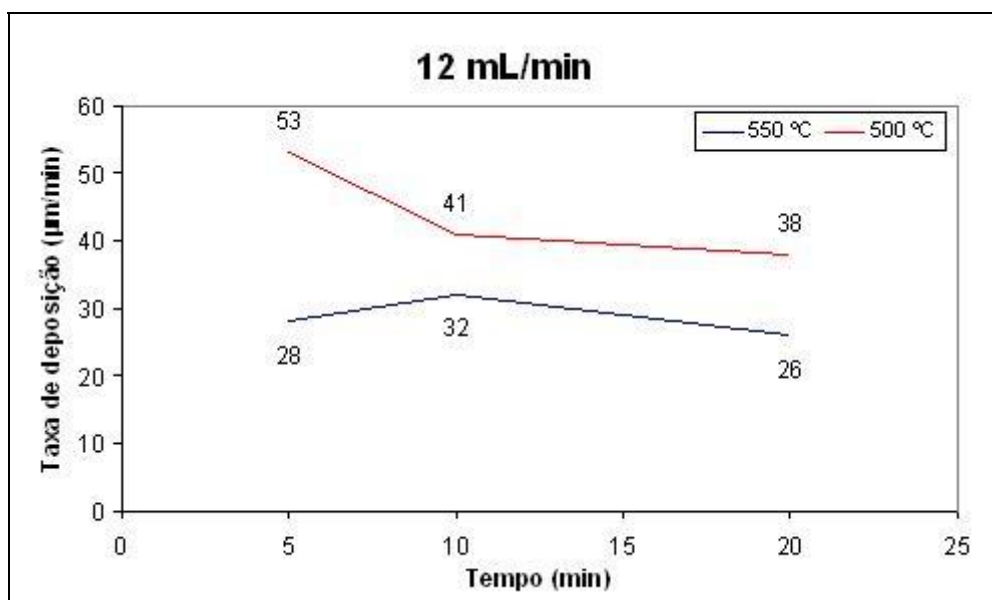
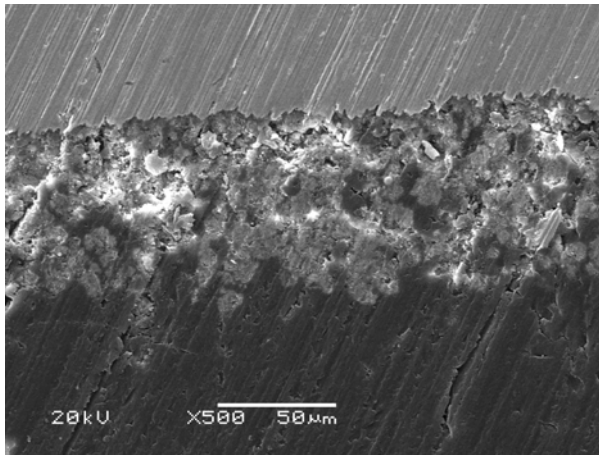


Figura 6.7. Taxa de deposição em função do tempo de deposição para os revestimentos depositados com fluxo de solução precursora de 12 mL/min nas temperaturas de 500 e 550°C.

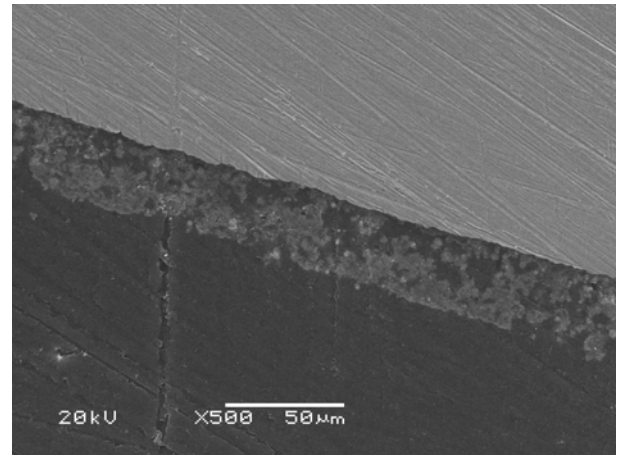
Desta forma, possivelmente esteja ocorrendo para tempos maiores de deposição a densificação do revestimento ao invés do espessamento, pelo aquecimento do substrato ao longo do tempo. Também se percebe que a taxa de deposição é maior para os revestimentos depositados na temperatura de 500°C do que aqueles depositados em 550°C, para todos os tempos de deposição.

A Figura 6.8 apresenta micrografias dos revestimentos obtidos com diferentes valores para os parâmetros de deposição tempo, temperatura da chama e fluxo de solução reagente. Pelas micrografias apresentadas, pode-se observar que há uma

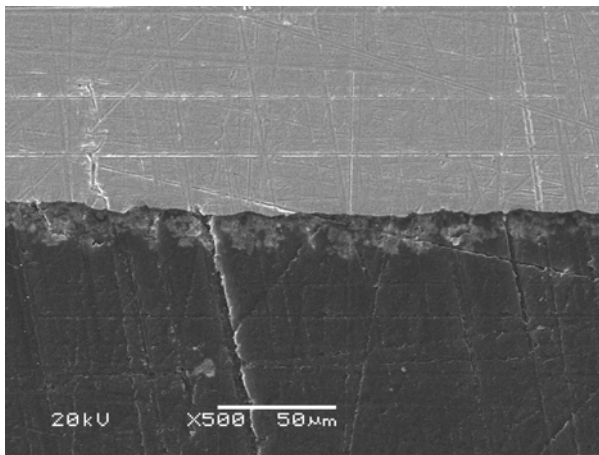
significativa variação da espessura e da homogeneidade dos revestimentos de hidroxiapatita em função desses parâmetros.



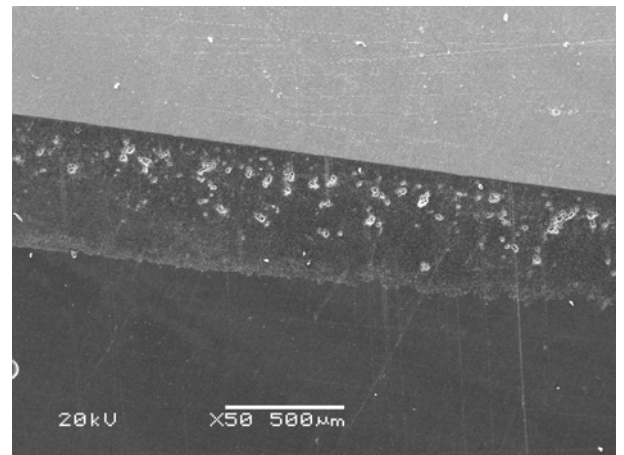
(a)



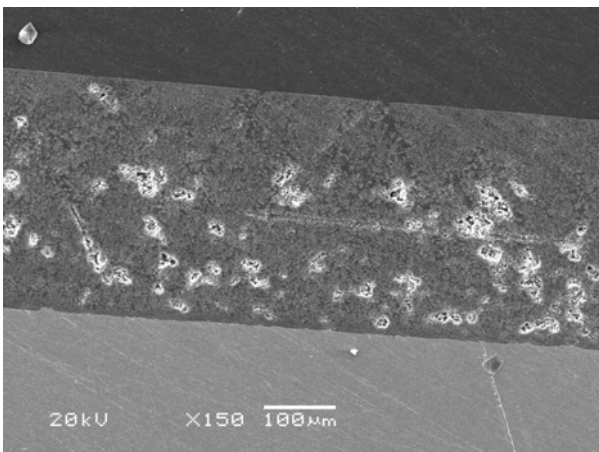
(b)



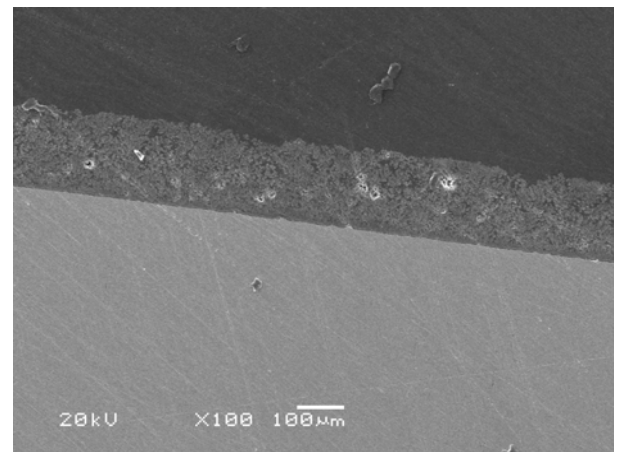
(c)



(d)

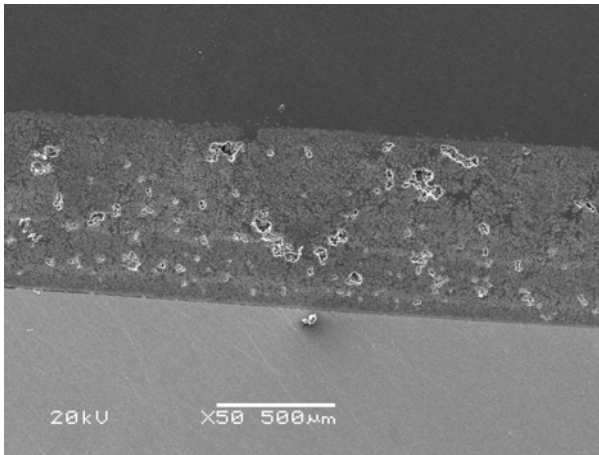


(e)

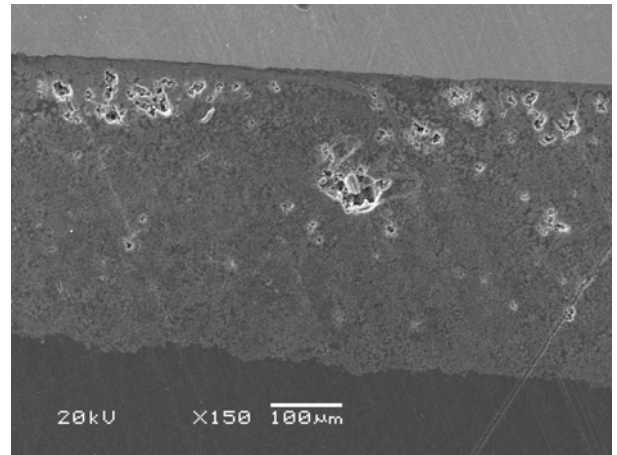


(f)

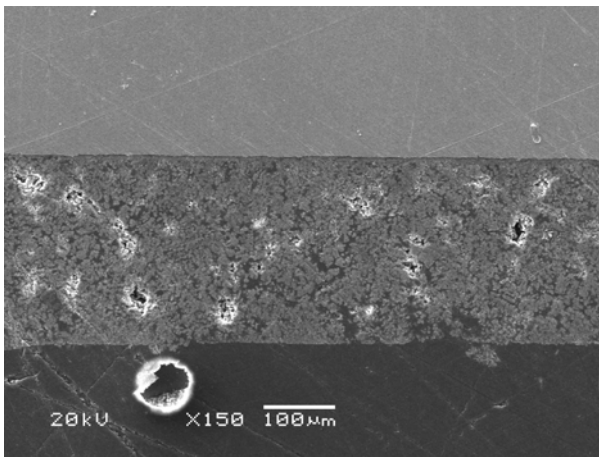
Figura 6.8. Micrografia por microscopia eletrônica de varredura da seção transversal dos revestimentos de hidroxiapatita obtidos pela técnica de DQVAC. (a) 550°C – 10min – 8mL/min; (b) 550°C – 10min – 4mL/min; (c) 550°C – 5min – 4mL/min; (d) 550°C – 20min – 12mL/min; (e) 550°C – 10min – 12mL/min (f) 550°C – 5min – 12mL/min (continua).



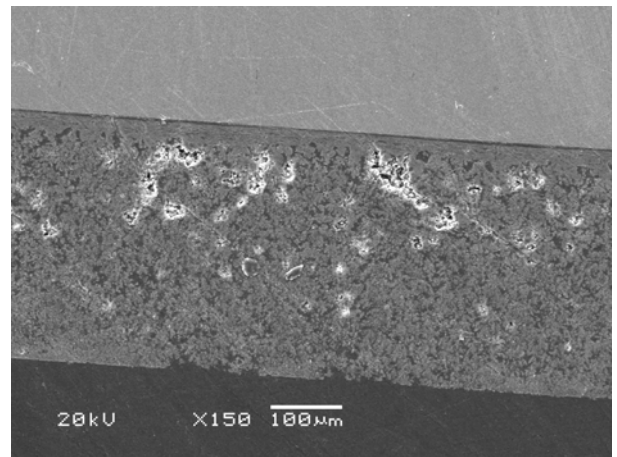
(g)



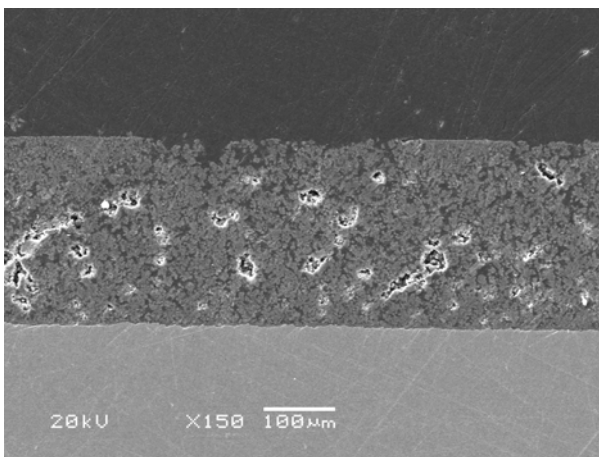
(h)



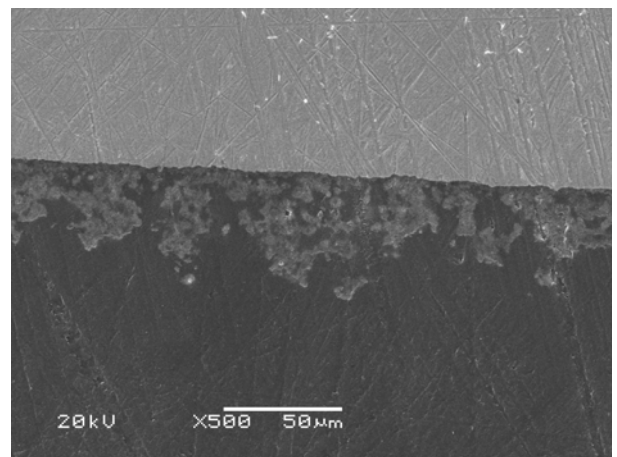
(i)



(j)

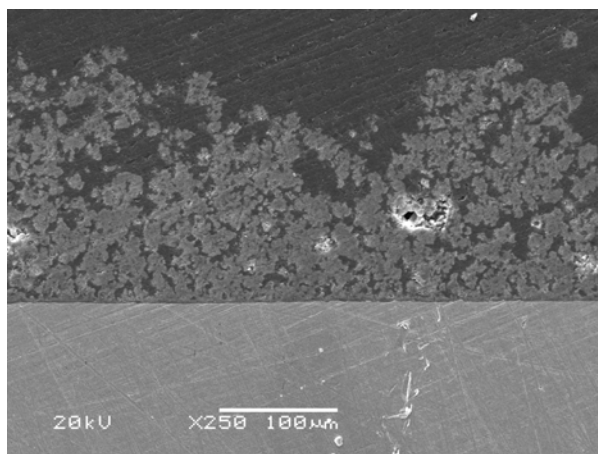


(k)



(l)

Figura 6.8. Micrografia por microscopia eletrônica de varredura da seção transversal dos revestimentos de hidroxiapatita obtidos pela técnica de DQVAC. (g) 500°C – 20min – 12mL/min (h) 500°C – 10min – 12mL/min; (i) 500°C – 5min – 12mL/min (j) 500°C – 20min – 8mL/min; (k) 500°C – 10min – 8mL/min (l) 500°C – 5min – 8mL/min; (continua)



(m)

Figura 6.8. Micrografia por microscopia eletrônica de varredura da seção transversal dos revestimentos de hidroxiapatita obtidos pela técnica de DQVAC. (m) 500°C – 20min – 4mL/min.

Segundo a Figura 6.8, os revestimentos de hidroxiapatita (a) 8 mL/min – 550°C – 10 min, (b) 4 mL/min – 550°C – 10 min, (c) 4 mL/min – 550°C – 5 min, (l) 8 mL/min – 500°C – 5 min, (m) 4 mL/min – 500°C – 20 min não apresentam uma espessura constante, sendo formados apenas por partículas aglomeradas na superfície do substrato. Como discutido no item anterior, tempos de deposição baixos (5 minutos) ou baixos valores de fluxo da solução também (4 mL/min) levam a revestimentos pulverulentos e sem espessura uniforme, o que se intensifica quando ambos parâmetros são baixos. Tempos de deposição maiores e elevados valores de fluxo da solução precursora fazem com que os revestimentos apresentem uma espessura maior, além de diminuir as partículas aglomeradas na superfície.

A Figura 6.9 permite uma observação em detalhe de uma desvantagem do uso da técnica de DQVAC: a grande diferença existente na espessura dos revestimentos entre regiões próximas ao centro em relação àquelas mais próximas às bordas do substrato. A maior espessura do revestimento (538 µm) é encontrada na região mais próxima ao centro da superfície do substrato. Conforme ocorre o afastamento em direção às bordas, a espessura diminui até atingir o seu menor valor (461 µm). Além disto, esta variação na espessura dos revestimentos ocorre em uma pequena distância.

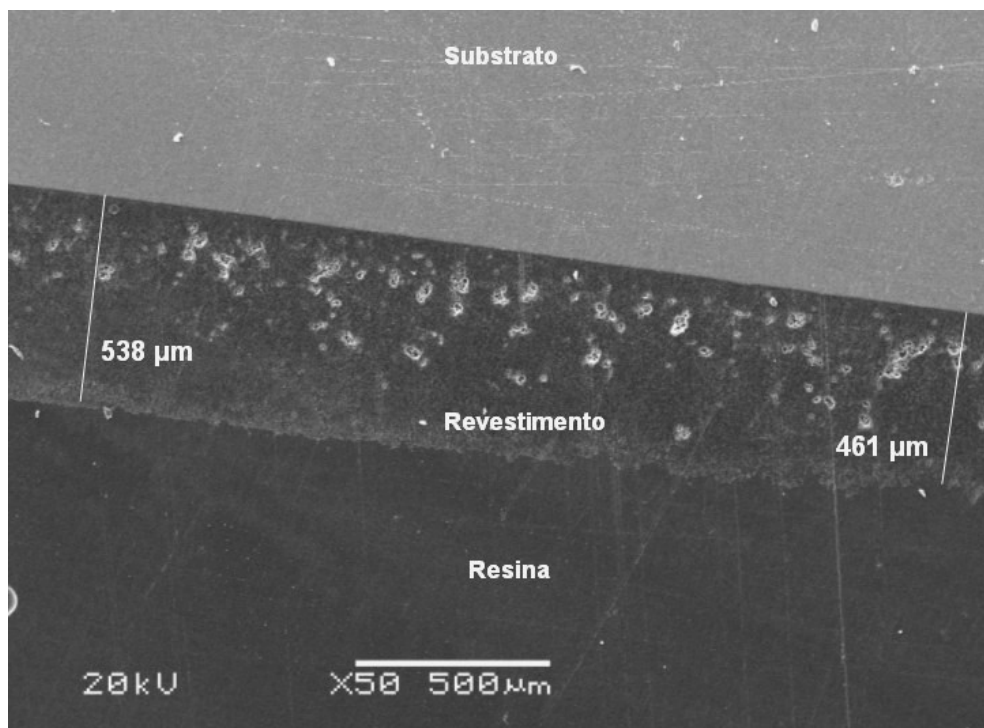


Figura 6.9. Imagem da seção transversal obtida por microscopia eletrônica de varredura do revestimento de hidroxiapatita depositado em 550°C, durante 20 minutos e com fluxo da solução precursora de 12 mL/min. Observar a diferença existente na espessura do revestimento, entre o centro e a borda. (Aumento: 50X).

A falta de uniformidade na espessura dos revestimentos de hidroxiapatita obtidos neste trabalho é ocasionada pela metodologia adotada: tanto o substrato, como o sistema atomizador e bico de Bunsen serem mantidos fixos. Assim, as partículas se dispersam em relação ao centro da chama. Como consequência, as regiões mais próximas ao centro possuem espessuras maiores do que as regiões mais próximas à extremidade.

A não-uniformidade da espessura do revestimento pode ser atenuada com a rotação ou translado do substrato em relação ao sistema atomizador e chama principal (CHOY, 2003).

6.2 CARACTERIZAÇÃO DOS REVESTIMENTOS

6.2.1 Microestrutura

A Figura 6.10 mostra a seção transversal do revestimento de hidroxiapatita em que é possível identificar a presença de macroporos ou vazios, principalmente na região próxima ao substrato.

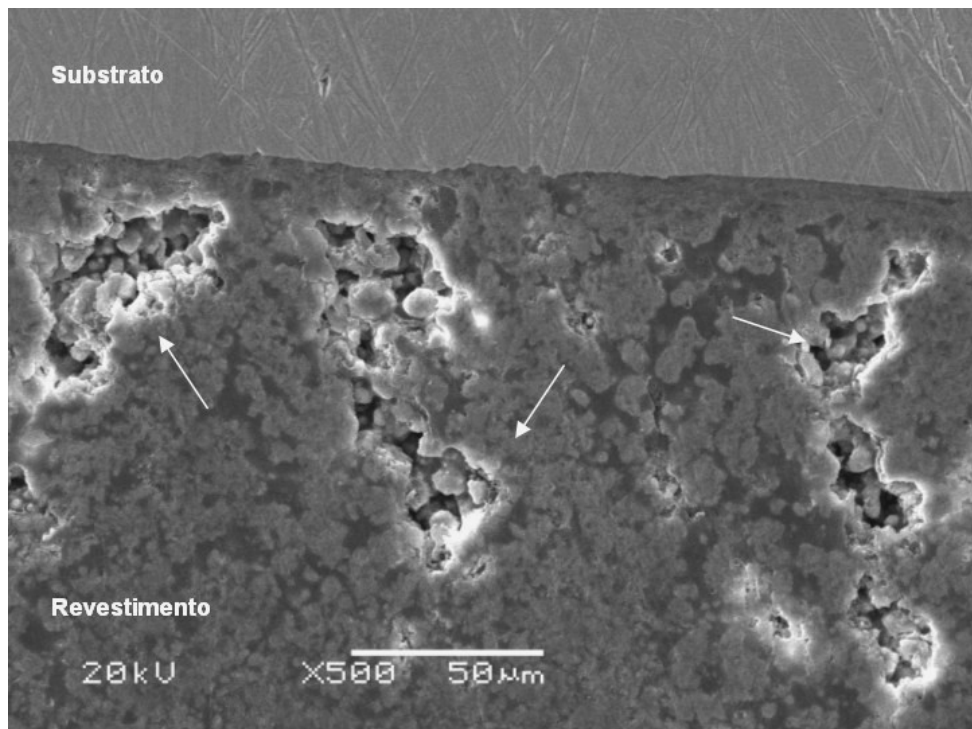


Figura 6.10. Micrografia da seção transversal obtida por microscopia eletrônica de varredura do revestimento de hidroxiapatita depositado em 550 °C, durante 20 minutos e com fluxo da solução precursora de 12 mL/min em que é possível observar os macroporos ou vazios existentes próximo ao substrato. (Aumento: 500X).

Acredita-se que a existência destes vazios ou macroporos no interior dos revestimentos esteja relacionada à coalescência das primeiras partículas depositadas, e que provoca o aparecimento de uma rede conectada. Durante a formação desta rede conectada, ainda existem canais vazios no interior do revestimento, conforme discutido no item 4.5.2. Com o transcorrer da deposição, os revestimentos se tornam mais espessos. Entretanto, alguns macroporos ou vazios podem continuar presentes no interior do revestimento, como mostra a Figura 6.10.

Também é possível que a formação destes vazios ou macroporos seja potencializada pela baixa temperatura inicial de deposição, visto que a temperatura inicial de deposição no substrato é aproximadamente 100°C aumentando progressivamente então até atingir a temperatura desejada para as deposições (500 ou 550°C). De fato, pela Figura 6.10, nota-se que estes macroporos ou vazios estão preferencialmente situados próximo ao substrato.

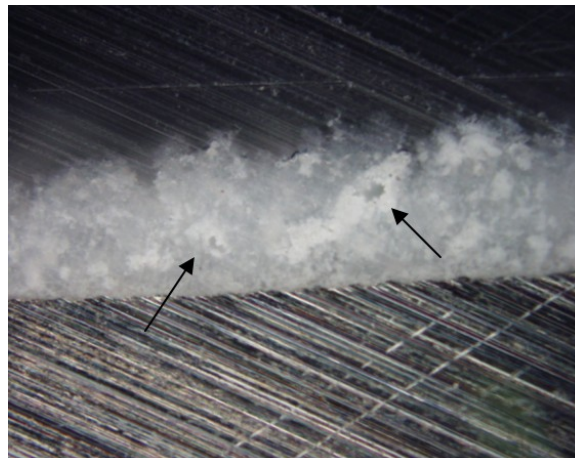
Nos primeiros instantes da deposição, a temperatura é relativamente baixa e dificulta a difusão dos átomos e o fluxo viscoso das partículas, impedindo o coalescimento destas e a densificação da camada. Por isso, no começo da deposição os revestimentos apresentam-se pulverulentos, conforme discutido

anteriormente. Com o decorrer da deposição, a temperatura aumenta e leva à diminuição destes macroporos ou vazios. Isto porque a temperatura mais alta favorece a difusão e o fluxo viscoso, levando à coalescência das partículas já depositadas e formação de revestimentos mais densos sem a presença destes vazios. Com o transcorrer da deposição, é possível também que mais espécies reativas sejam incorporadas ao revestimento e assim diminuindo esses macroporos ou vazios.

Se este raciocínio estiver correto, um pré-aquecimento do substrato tenderá a diminuir a porosidade final. De fato, quando a temperatura inicial de deposição é elevada para 400°C, ocorre uma diminuição na macroporosidade dos revestimentos, como pode ser observado na Figura 6.11 em que é apresentada a seção transversal de um revestimento depositado com fluxo da solução precursora de 12 mL/min, com tempo de deposição de 10 minutos e temperatura de deposição no substrato de 500°C, onde a temperatura inicial de deposição foi de 400°C.



(a) Aumento: 100X



(b) Aumento: 200X

Figura 6.11. Microscopia ótica da seção transversal do revestimento de hidroxiapatita com temperatura inicial de deposição de 400°C.

Porém, ainda é possível identificar alguns macroporos presentes no revestimento. Provavelmente, a porosidade diminui devido ao favorecimento da difusão e coalescência das partículas já depositadas, levando a revestimentos mais densos. Além disto, com uma temperatura no substrato elevada, é possível manter a alta plasticidade de algumas partículas e assim favorecer o completo preenchimento dos interstícios. Assim, a densificação da camada é conseqüência do fenômeno

local de sinterização da camada obtida, por difusão de átomos e fluxo viscoso, mecanismos estes que são potencializados pelo aumento da temperatura inicial do substrato.

6.2.1.1 Fases cristalinas

A Figura 6.12 apresenta o difratograma de raios X do revestimento obtido na temperatura de 500°C, fluxo da solução precursora de 12 mL/min e tempo de deposição de 10 minutos. Constataram-se duas fases presentes: uma de hidroxiapatita (JCPDS – 09-0432), e outra relativa à fase austenítica aço inoxidável utilizado como substrato (JCPDS – 33-0397).

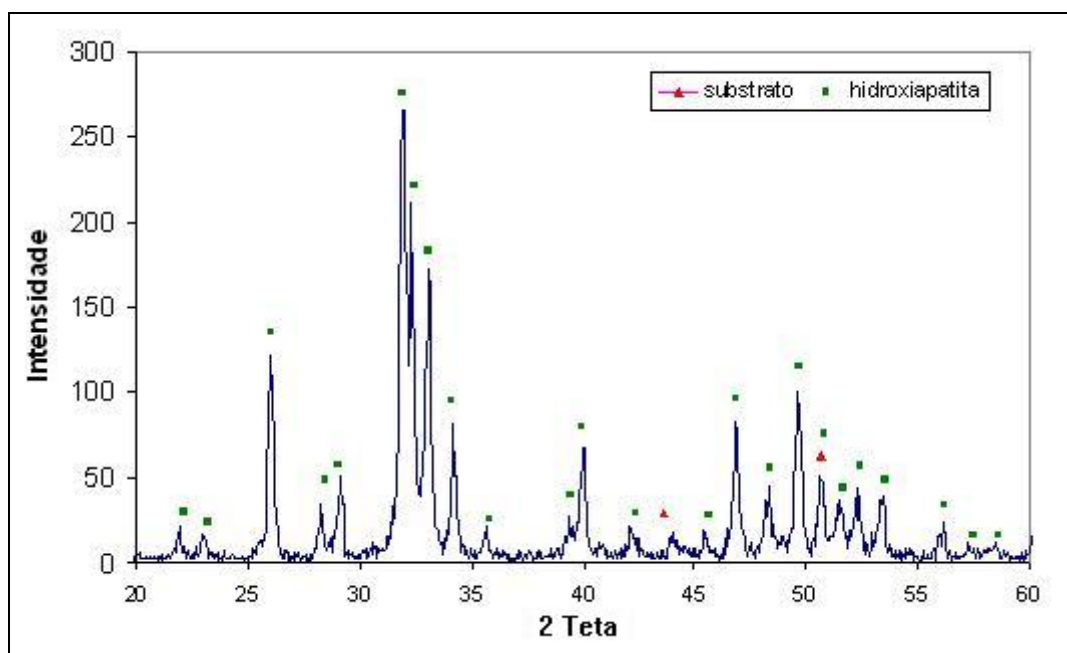


Figura 6.12. Análise mineralógica do revestimento de hidroxiapatita obtido na temperatura de 500°C, com fluxo da solução precursora de 12ml/min e com tempo de deposição de 10 minutos identificando a fase hidroxiapatita, bem como a fase austenítica do substrato.

A Figura 6.13 permite acompanhar a variação da intensidade relativa dos picos quando o valor do fluxo da solução precursora é alterado. Percebe-se que para os fluxos de 4 e 8 mL/min, os revestimentos de hidroxiapatita apresentam uma baixa cristalinidade, com presença de fase amorfa. Quando o fluxo da solução precursora é elevado para 12 mL/min, os revestimentos apresentaram-se cristalinos. Acredita-se que isto se deve a baixa temperatura inicial de deposição (~100°C) no substrato e

que leva a formação de uma fase amorfa. Assim, com o transcorrer da deposição, a temperatura de deposição é elevada e com isto os revestimentos se tornam mais cristalinos. Além disto, o aumento da cristalinidade pode estar associado com o fato de que existe uma disponibilidade maior de energia com o aumento do fluxo da solução precursora, e conseqüentemente de álcool na chama.

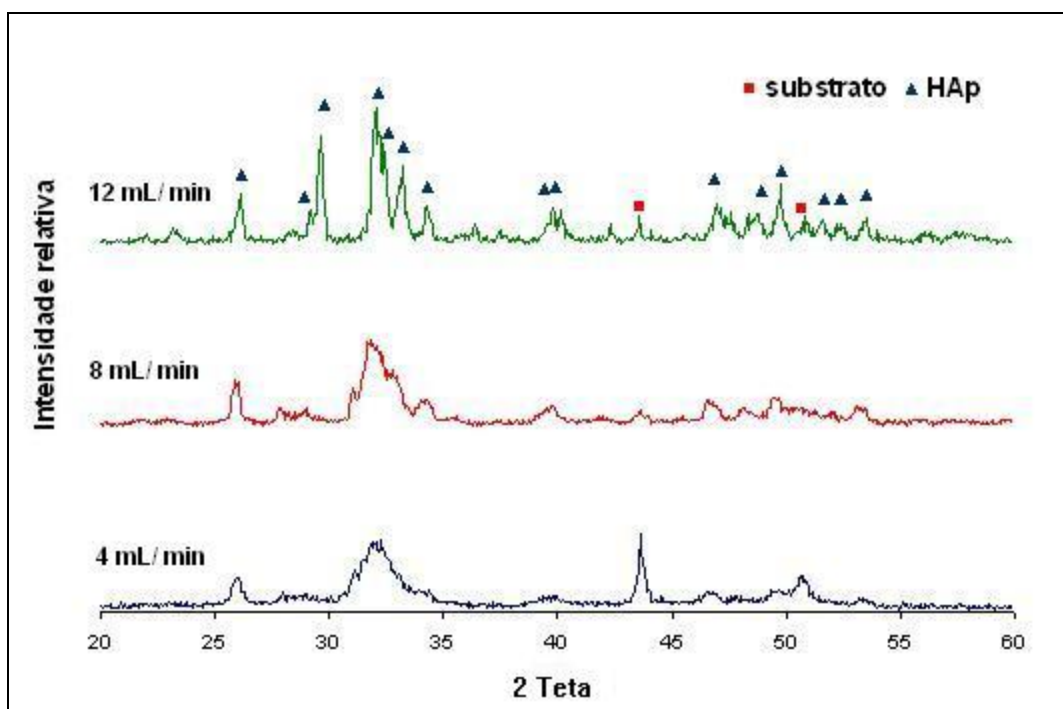


Figura 6.13. Análise mineralógica dos revestimentos obtidos na temperatura de 500°C durante 20 minutos de deposição. A variação do fluxo da solução precursora acarreta uma alteração da intensidade relativa dos picos da hidroxiapatita e substrato.

Assim, as análises por difração de raios X mostram que a técnica de DQVAC permite obter revestimentos de hidroxiapatita cristalinos. A cristalinidade está associada às temperaturas de deposição no substrato, ou seja, em um primeiro instante é obtido um revestimento com uma porcentagem de fase amorfa devido à temperatura inicial de deposição que é baixa, e com o transcorrer da deposição o revestimento se torna cristalino por causa do aumento da temperatura de deposição.

Polley *et al.* (2001) empregaram a técnica de DQVAC para depositar óxido de zinco onde a faixa de temperatura de deposição variou entre 180 a 850°C. Estes autores concluíram que, para os parâmetros de deposição utilizados, temperaturas baixas no substrato promovem a formação de uma estrutura amorfa. Já altas

temperaturas de deposição no substrato levam a formação de revestimentos cristalinos.

Hamdi *et al.* (2000) obtiveram filmes finos amorfos de hidroxiapatita, quando utilizaram a técnica de deposição simultânea de vapor. Os autores atribuíram o fato destes filmes finos serem amorfos principalmente à baixa temperatura no substrato. Johnson *et al.* (2005) demonstraram em seu trabalho que a temperatura de transformação amorfo→cristalino de revestimentos de hidroxiapatita obtidos pela técnica de deposição por *laser* pulsante é aproximadamente 340°C. Já Bao *et al.* (2005) destacam que através desta mesma técnica de deposição por *laser* pulsante é possível obter hidroxiapatita cristalina em uma faixa de temperatura entre 400 e 700°C, quando utilizado um gás inerte e vapor de água. Liu *et al.* (2002) citam a obtenção de revestimentos de hidroxiapatita cristalinos sobre substratos rugosos de aço inoxidável 316L em uma faixa de temperatura entre 375 e 400°C.

Quando a temperatura de deposição é demasiadamente elevada, pode ocorrer a decomposição térmica, dehidroxilação e até transformação de fase da hidroxiapatita (SRIDHAR *et al.*, 2003). Desta forma, as temperaturas de deposição escolhidas neste trabalho foram de 500 e 550°C, de tal forma a produzir um revestimento de hidroxiapatita cristalino e que durante a deposição não se decompusesse ou degradasse, o que foi obtido.

Ainda, sobre as fases formadas, deve-se considerar que os parâmetros de rede de alguns fosfatos de cálcio são semelhantes, o que pode levar a uma sobreposição de picos e conseqüentemente a uma má interpretação do difratograma de raios X. Entretanto, analisando os difratogramas de raios x dos revestimentos de hidroxiapatita produzidos pela técnica de DQVAC é possível identificar para algumas condições experimentais a fase TCP- β ou vitoclita (JCPDS – 09-0169). Embora alguns picos de difração se sobreponham, esta fase é identificada pelo pico situado em 2θ igual à aproximadamente 31,01° conforme a Figura 6.14. O aparecimento deste pico característico da fase vitoclita não está relacionado com nenhum parâmetro de deposição. Em alguns difratogramas este pico é evidente e em outros somente ocorre um alargamento do pico da hidroxiapatita situado próximo ao pico da vitoclita.

A identificação da fase TCP- β por difração de raios X está associada às limitações da técnica. O limite de detecção de uma fase depende da sua natureza

bem como das outras fases presentes no material em análise. Fatores como coeficiente de absorção de raios X das fases envolvidas, e de espalhamento dos átomos em cada fase, devem ser levados em conta. Desta forma, em algumas situações favoráveis é possível análises com boa qualidade de fases presentes em teores de décimos de porcentagem. Porém, em outras situações, a identificação de uma fase específica, em uma mistura de fases, mesmo em teores acima da unidade, não é possível (CULLITY, 1978; KLUG *et al.*, 1974).

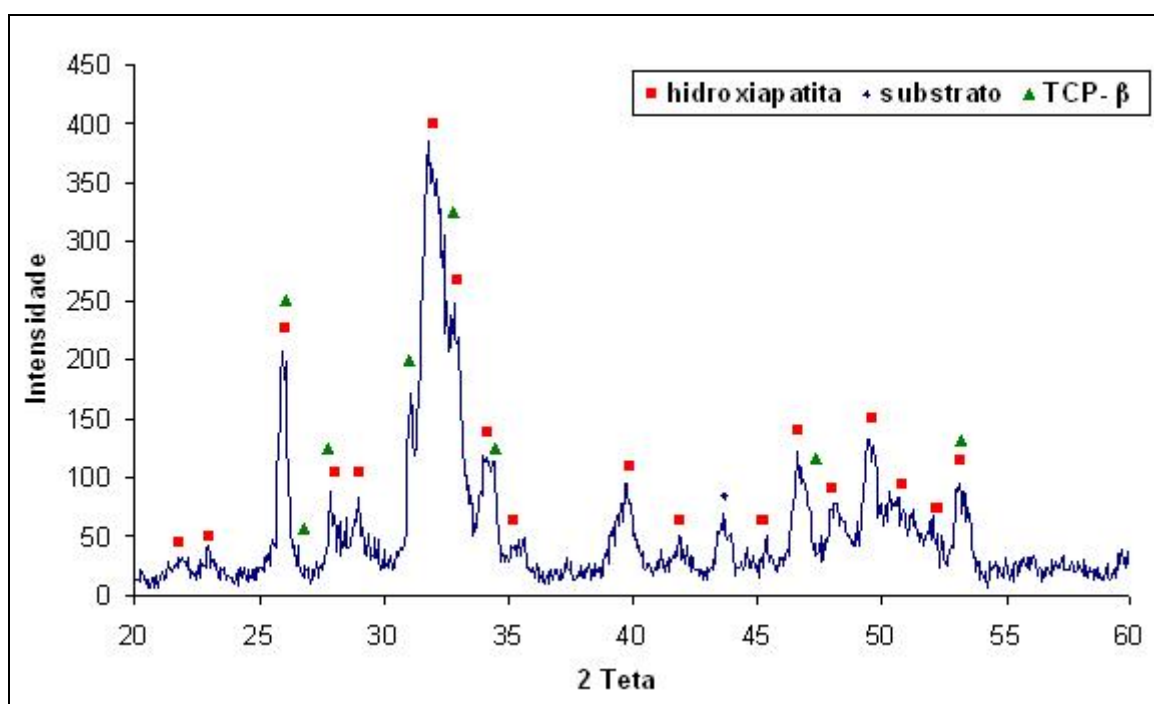


Figura 6.14. Análise mineralógica do revestimento depositado com fluxo da solução precursora de 8 mL/min na temperatura de 500°C durante 20 minutos, mostrando a presença dos picos relativos à fase TCP-β quando empregada a solução SP1.

A fase vitoclita normalmente está presente em revestimentos de hidroxiapatita produzidos pela técnica de HVOF e principalmente plasma *spray*, como, por exemplo, no trabalho de Sun *et al.* (2001). Carayon *et al.* (2003) mencionam que a existência da fase vitoclita está associada às altas temperaturas no plasma (5000 – 20.000K), que levam à decomposição da fase hidroxiapatita em temperaturas na faixa de 1200-1450°C. É possível que neste trabalho a fase vitoclita esteja presente em todos os revestimentos.

Em alguns casos, esta fase é facilmente detectada nas análises por difração de raios X através do pico anteriormente citado e em outros casos somente pelo alargamento do pico da hidroxiapatita vizinho. Assim, a pequena quantidade de vitoclita nos revestimentos de hidroxiapatita obtidos neste trabalho estaria provavelmente relacionada à alta temperatura na chama, que ocasiona a decomposição da hidroxiapatita antes de chegar à superfície do substrato. A reação de decomposição da hidroxiapatita em TCP- β é descrita na Equação 6.1.



Como se pode observar pela Equação 6.1, a decomposição da hidroxiapatita em vitoclita também produz CaO e água. Entretanto, o óxido de cálcio não é detectado nas difrações de raios X possivelmente devido à pequena quantidade presente nos revestimentos.

Todos os revestimentos depositados com a solução precursora com razão molar Ca/P igual a 1,666 apresentaram a hidroxiapatita como fase majoritária nos revestimentos depositados, independentemente dos parâmetros de deposição. Quando a razão molar Ca/P da solução precursora é diminuída para 1,100 (através do aumento da massa inicial de fosfato de amônio), a fase hidroxiapatita não é mais detectada nos revestimentos. A análise por difração de raio X do revestimento depositado com essa solução é mostrada na Figura 6.15.

Segundo Ravaglioli (1992), Aoki (1991) e Le Geros (1993) existem quatro compostos de fosfato de cálcio que apresentam esta razão molar: fosfato dicálcico dihidratado ($CaHPO_4 \cdot H_2O$), fosfato dicálcico ($CaHPO_4$), pirofosfato de cálcio ($Ca_2P_2O_7$) e pirofosfato de cálcio dihidratado ($Ca_2P_2O_7 \cdot H_2O$) (ver Tabela 4.2).

Observando a Figura 6.15 é possível identificar a presença da fase pirofosfato de cálcio- α (JCPDS – 09-0345) nos revestimentos obtidos nestes parâmetros de deposição. Desta forma, a alteração na razão molar entre Ca/P da solução precursora ocasiona uma mudança da fase obtida nos revestimentos.

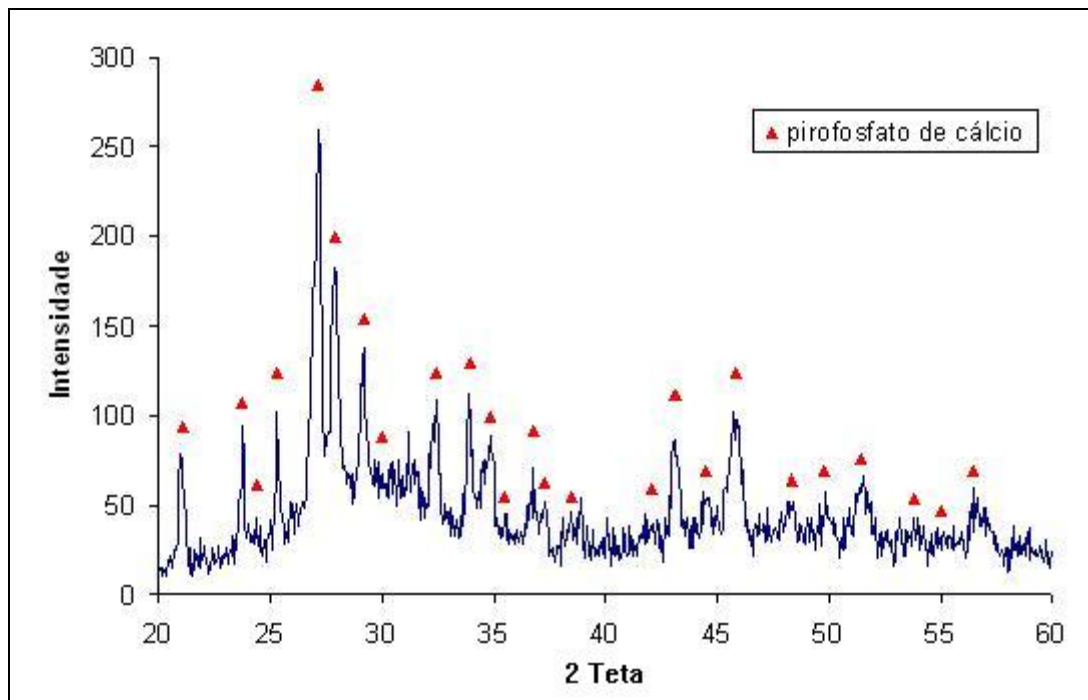
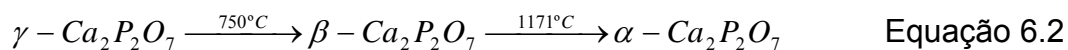


Figura 6.15. Análise mineralógica do revestimento depositado a 500°C, durante 10 minutos e com fluxo da solução precursora de 12 mL/min utilizando a solução precursora com razão molar Ca/P de 1,10 (SP2). Presença da fase majoritária pirofosfato de cálcio- α .

É sabido que o $Ca_2P_2O_7$ pode existir em três formas diferentes, em função da temperatura:



Assim, percebe-se que a fase pirofosfato de cálcio- α só está presente quando a temperatura de sinterização é superior a 1280°C ou então quando ocorre a calcinação acima de 1250°C. Neste trabalho, o uso de uma solução precursora com razão molar Ca/P igual a 1,100 também produziu a fase pirofosfato de cálcio- α , onde se supõe que a formação desta fase também esteja associada à alta temperatura da chama, como no caso da presença da fase vitoclita nos revestimentos de hidroxiapatita. Com isto, acredita-se também que a temperatura da chama seja superior a 1200°C, de acordo com a transição de fase do pirofosfato de cálcio mencionada na Equação 6.2 e também pela temperatura de decomposição da hidroxiapatita em TCP- β .

Assim, a escolha da fase desejada nos revestimentos pode ser feita através da razão molar entre cálcio e fósforo, que pode ser determinada pelas massas iniciais utilizadas dos sais precursores empregados (acetato de cálcio e fosfato de amônio). Vallet-Regí *et al.* (2004) citam que a cristalinidade e composição de revestimentos de fosfato de cálcio, depositados pela técnica de *dip-coating*, também podem ser controladas através da modificação da composição da solução precursora, bem como pela temperatura do substrato e atmosfera do reator.

6.2.1.2 Identificação dos grupos funcionais

Análises complementares com a técnica de infravermelho por transformada de Fourier foram realizadas para a determinação de hidroxiapatita nos revestimentos, principalmente através da identificação dos grupos funcionais OH^{-1} e PO_4^{-3} . A Figura 6.16 apresenta o espectro de infravermelho do revestimento depositado na temperatura de 500°C , com tempo de deposição de 20 minutos e fluxo da solução precursora de 8 mL/min.

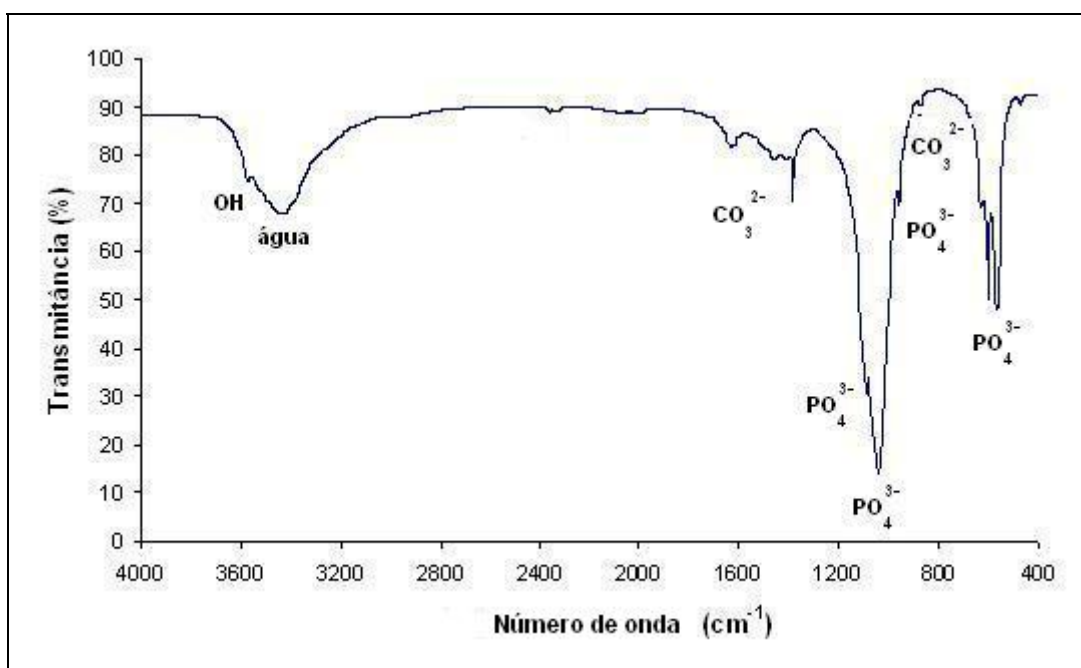


Figura 6.16. Análise com infravermelho por transformada de Fourier do revestimento depositado em 500°C , com fluxo da solução precursora de 8 mL/min e com tempo de deposição de 20 min mostrando as bandas referentes aos grupos fosfato, carbonato e hidroxila.

Existem quatro modos vibracionais relacionados ao íon PO_4^{-3} que são observados em espectros de infravermelho da hidroxiapatita. As bandas de absorção ν_2 e ν_3 posicionadas em $1000\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$ são atribuídas ao estiramento assimétrico. Já a banda ν_1 situada em $950\text{-}960\text{ cm}^{-1}$ está associada ao estiramento simétrico. A banda ν_4 em $560\text{-}570\text{ cm}^{-1}$ se refere à vibração da ligação assimétrica. Segundo Solla *et al.* (2005), esta banda situada em aproximadamente $560\text{-}570\text{ cm}^{-1}$ é resolvida em dois picos, o que é característico de compostos de apatita. Balamurugan *et al.* (2006) ainda incluem as bandas ν_1 e ν_2 situadas na região entre $900 - 1200\text{ cm}^{-1}$ na identificação de estruturas de apatita, além da banda de absorção ν_4 situada entre $500 - 700\text{ cm}^{-1}$.

A ampla banda situada em aproximadamente $3400\text{-}3100\text{ cm}^{-1}$ corresponde à água absorvida na amostra ou àquela incorporada ao revestimento devido à água presente na solução precursora, enquanto que a pequena banda situada próximo a 2400 cm^{-1} é atribuída ao brometo de potássio (KBr) utilizado na preparação das amostras.

A pequena banda de absorção situada em aproximadamente 3600 cm^{-1} se refere à vibração de estiramento do íon OH^- . Assim, os espectros de infravermelho por transformada de Fourier utilizados neste trabalho como análises complementares, confirmaram a presença dos grupos OH^- e principalmente PO_4^{-3} nos revestimentos e, conseqüentemente, a fase hidroxiapatita.

A grande contribuição das análises por infravermelho neste trabalho é mostrar a presença do grupo carbonato nos revestimentos. Este grupo é identificado nos espectros através de bandas posicionadas em $1400\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$, que estão associadas ao estiramento assimétrico, e 875 cm^{-1} que se refere à vibração da ligação fora do plano.

Quando o espectro de infravermelho apresentado na Figura 6.16 é comparado com àqueles referidos na literatura, constata-se que os espectros de infravermelho são similares, mesmo com a hidroxiapatita sendo produzida por diferentes técnicas e com diferentes morfologias. A principal diferença entre os espectros está na intensidade relativa das bandas ligadas ao carbonato. Além disto, os espectros de infravermelho das hidroxiapatitas obtidas pelas técnicas de irradiação de microondas e sinterização não apresentam a banda relativa ao grupo hidroxila. Entretanto, a

hidroxiapatita obtida pela técnica de DQVAC utilizada neste trabalho possui claramente a banda associada ao grupo hidroxila. Desta forma, a ausência do grupo hidroxila pode ser devido a sua substituição pelo grupo carbonato, a exemplo dos trabalhos de Murugan *et al.* (2006) e Landi *et al.* (2003), o que também justificaria o fato de as bandas de absorção relativas ao carbonato serem mais intensas.

Liu *et al.* (2002) mencionam que a banda de absorção em 875 cm^{-1} está associada à substituição de carbonato tipo B, ou seja, o carbonato substitui o grupo PO_4^{-3} na estrutura da apatita. Contrariamente a estes, Murugan *et al.* (2006) citam que a banda de absorção situada em 1445 cm^{-1} é que se relaciona à substituição tipo B do carbonato no sítio do fosfato. Analogamente, estes autores mencionam que a substituição tipo A pode ser identificada pela banda de absorção situada em 1550 cm^{-1} , onde o carbonato substitui o sítio ocupado pelo grupo OH^- .

A substituição tipo B de carbonato na hidroxiapatita pode causar uma diminuição na cristalinidade, aumento na tensão do cristal, mudança na morfologia do cristal e principalmente aumento da solubilidade. Este aumento da solubilidade quando da substituição por carbonato pode ser justificado pelo fato de que o carbonato diminui o tamanho do cristal, aumentando assim a área superficial e tensão no cristal. Além disto, a ligação Ca-CO_3 é mais fraca do que a ligação Ca-PO_4 , tornando a apatita substituída mais susceptível à dissolução (LE GEROS, 1993). Já a substituição do tipo A também causa uma maior solubilidade da apatita devido à ligação mais fraca que ocorre com a substituição do carbonato. As bandas de absorção, bem como sua posição no espectro de infravermelho e grupo relacionado, são sumarizadas na Tabela 6.1.

A presença de carbonato nos revestimentos de hidroxiapatita obtidos neste trabalho através da técnica de DQVAC não é um grande revés. É sabido que a hidroxiapatita é o material mais estável e menos solúvel no corpo humano dentre os fosfatos de cálcio. Tais características podem impedir ou diminuir a regeneração do tecido ósseo quando da presença de um implante. Assim, é desejável que o material substituinte dos ossos apresente certa solubilidade que permita esta regeneração, o que pode ser conseguido com uma hidroxiapatita carbonatada. Estudos recentes *in vivo* mostram que a taxa de dissolução de hidroxiapatita carbonatadas sinterizadas é intermediária entre a hidroxiapatita pura, que apresenta a menor taxa entre eles, e TCP- β que possui a maior taxa (SHU *et al.*, 2005).

Tabela 6.1. Resumo das bandas de absorção identificadas no espectro de infravermelho dos revestimentos de hidroxiapatita produzidos pela técnica de DQVAC com seu respectivo comprimento de onda e ligação química.

Banda de absorção	Número de onda (cm⁻¹)	Ligação química
OH⁻¹	3670-3570	Vibração de estiramento do íon OH⁻
H₂O	3400-3100	Água absorvida nas amostras
KBr	2400	Fraca banda de absorção associada ao KBr utilizado na preparação das amostras
CO₃²⁻	1500-1400 875	Estiramento assimétrico da ligação do carbonato Vibração da ligação fora do plano do carbonato
PO₄³⁻	1200-1000 960-950 570-560	Estiramento assimétrico do fosfato Estiramento simétrico do fosfato Vibração da ligação assimétrica do fosfato

Como esperado, a variação do fluxo da solução precursora, tempo e temperatura de deposição não modifica o espectro de infravermelho dos revestimentos produzidos. Baseado nas difrações de raios X, a alteração dos parâmetros de deposição não implica em mudança significativa nas fases presentes nos revestimentos, após deposição. Desta forma, como todos os revestimentos apresentam a fase majoritária hidroxiapatita, era esperado que a análise do espectro de infravermelho também mostrasse os grupos pertinentes a esta fase. Assim, as bandas referentes ao grupo fosfato, carbonato e hidroxila continuam presentes em todos os espectros de infravermelho obtidos para os diferentes revestimentos produzidos a diferentes fluxos, tempos e temperatura de deposição.

A Figura 6.17 apresenta o espectro de infravermelho do revestimento de pirofosfato de cálcio- α , obtido com a solução precursora na razão molar Ca/P 1,100, depositado na temperatura de 500°C, durante 10 min e com fluxo de 12 mL/min.

Através desta análise, é possível identificar novamente as bandas relativas às ligações químicas do C-O, P-O-P, O-PO₃, água absorvida e KBr utilizado na preparação da amostra. Como esperado, não há nenhuma banda associada ao grupo hidroxila no espectro de infravermelho, pois estes revestimentos são formados pela fase pirofosfato de cálcio- α (Ca₂P₂O₇).

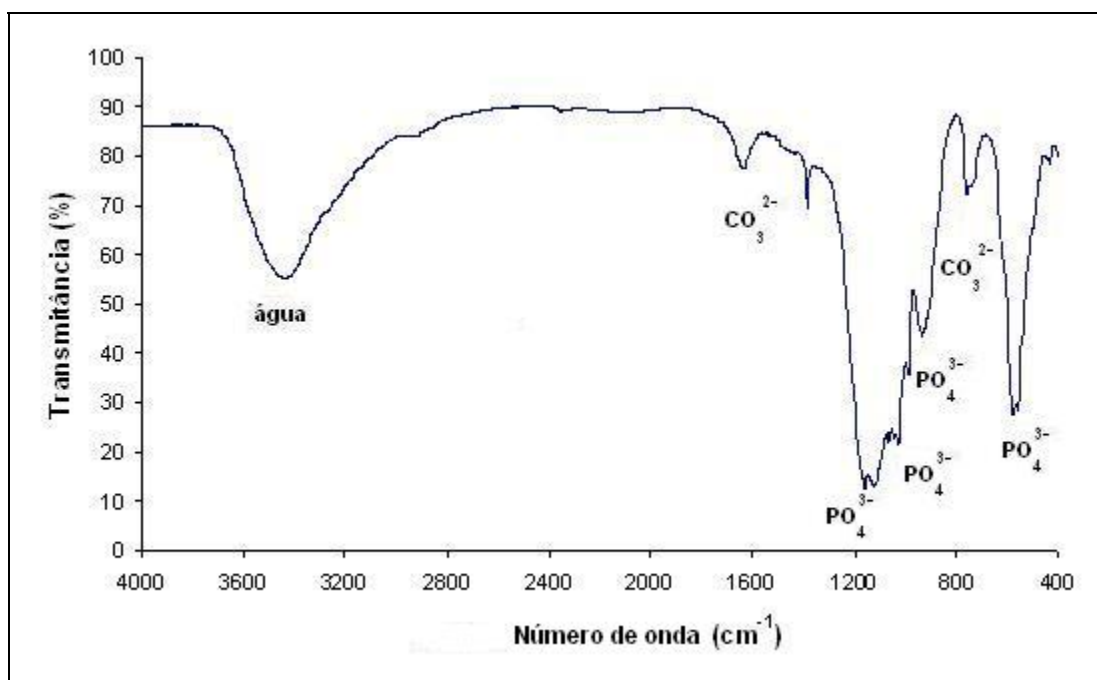


Figura 6.17. Espectro de infravermelho do revestimento de α -pirofosfato de cálcio mostrando as bandas de absorção das ligações O-H, P-O, água absorvida e KBr.

6.2.1.3 Razão cálcio e fósforo

A análise por espectrometria de raios X por energia dispersa (EDS) foi empregada de modo complementar para a identificação dos elementos presentes nos revestimentos, onde também é possível determinar a razão cálcio e fósforo em peso nos revestimentos. A Figura 6.18 mostra a análise por microsonda EDS da região identificada na micrografia de microscopia eletrônica de varredura do revestimento depositado com a solução precursora SP1.

Através da identificação dos intensos picos obtidos por esta análise, pode-se confirmar que o revestimento é formado basicamente pelos elementos químicos cálcio e fósforo.

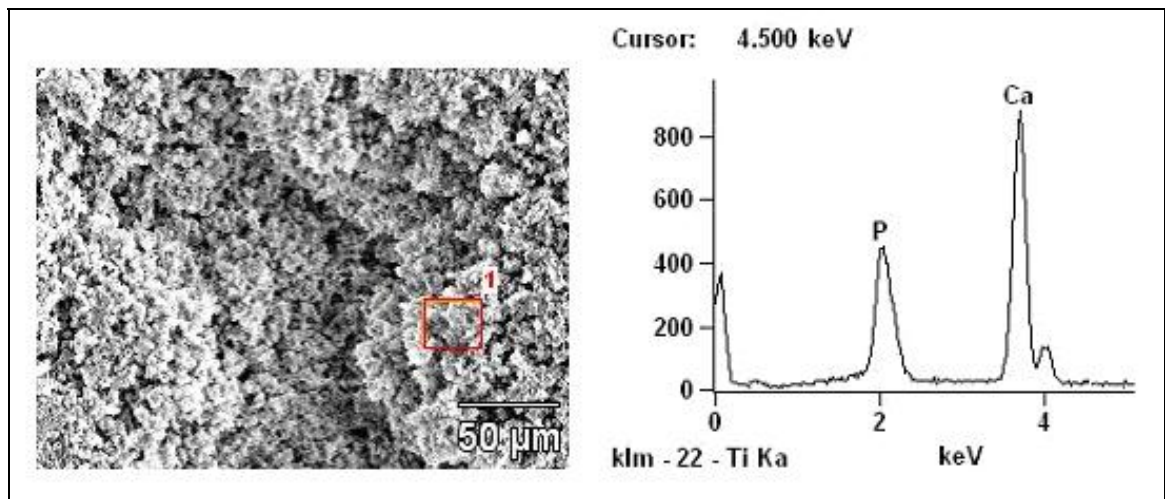


Figura 6.18. Análise com microsonda EDS da região 1 identificada na micrografia de microscopia eletrônica de varredura do revestimento de hidroxiapatita (com razão molar Ca/P de 1,66, identificando os elementos cálcio e fósforo (Aumento: 500X).

Em alguns casos, a análise com a microsonda EDS também identifica elementos químicos como ferro, cromo, manganês e níquel e que são característicos do substrato de aço inoxidável 316L, conforme apresenta a Figura 6.19.

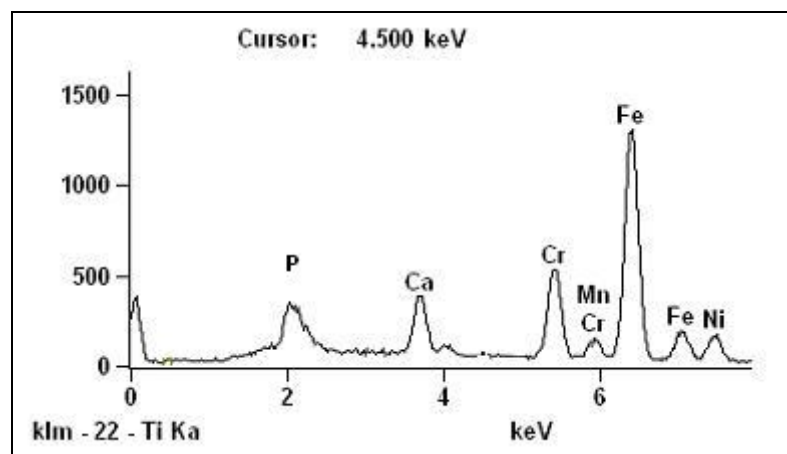


Figura 6.19. Análise com microsonda EDS do revestimento depositado com fluxo da solução precursora de 4 mL/min durante 10 minutos e na temperatura de 550°C mostrando os elementos cromo, manganês, ferro e níquel característicos do aço inoxidável utilizado como substrato.

Balamurugan *et al.* (2006) e Pramatarova *et al.* (2004) também identificaram os elementos relativos ao substrato de aço inoxidável 316L em revestimentos de hidroxiapatita depositados por sol-gel e irradiação a *laser* respectivamente. Estes autores destacam que as intensas bandas atribuídas ao cálcio e fósforo

correspondem a um revestimento espesso de hidroxiapatita sobre o substrato metálico.

As análises com a microsonda EDS também permitiram quantificar a razão Ca/P nos revestimentos. A concentração em peso porcentual da hidroxiapatita depositada com a solução SP1, obtida pela análise com microsonda EDS variou entre valores de 2,67 até 3,76, conforme apresenta a Tabela 6.2.

Tabela 6.2. Razão Ca/P em peso, determinados com a microsonda EDS, de revestimentos de hidroxiapatita obtidos neste trabalho.

Temperatura (°C)	Tempo (min)	Fluxo solução precursora (mL/min)	Razão Ca/P em peso
550	20	8	3,03
	10	8	3,10
	5	8	3,02
	20	4	3,46
	10	4	2,74
	5	4	3,44
	5	12	2,88
500	20	12	3,76
	10	12	2,78
	5	12	3,21
	5	8	3,15

A razão Ca/P em peso da hidroxiapatita é 2,15 e sua razão molar é 1,667. A diferença entre os valores obtidos para a razão em peso na análise com microsonda EDS neste trabalho e o valor teórico provavelmente pode ser imputada à falta de um padrão para execução de medidas no equipamento.

No caso dos revestimentos de pirofosfato de cálcio- α , a razão teórica Ca/P em peso é 1,29 enquanto que a razão molar é 1,00. Analogamente aos revestimentos de hidroxiapatita, os valores obtidos com a análise por microsonda EDS se mostraram superiores ao valor teórico, variando entre 1,72 a 1,90.

6.2.2 ADERÊNCIA AO SUBSTRATO

No intuito de obter-se uma estimativa da aderência dos revestimentos de hidroxiapatita sobre o substrato, submeteu-se o revestimento depositado em 20 minutos, na temperatura de 500°C e fluxo da solução precursora de 12 mL/min aos ensaios segundo a norma ASTM C 633-79 e ABNT MB-25-II. A escolha desse revestimento de hidroxiapatita baseou-se nas suas características como espessura e maior densificação.

A Figura 6.20 apresenta a interface da fratura do revestimento de hidroxiapatita após o ensaio de adesão seguindo a norma ASTM C 633-79. É possível identificar uma região no revestimento em que ocorreu a fratura coesiva, que se caracteriza pela ruptura no próprio revestimento.

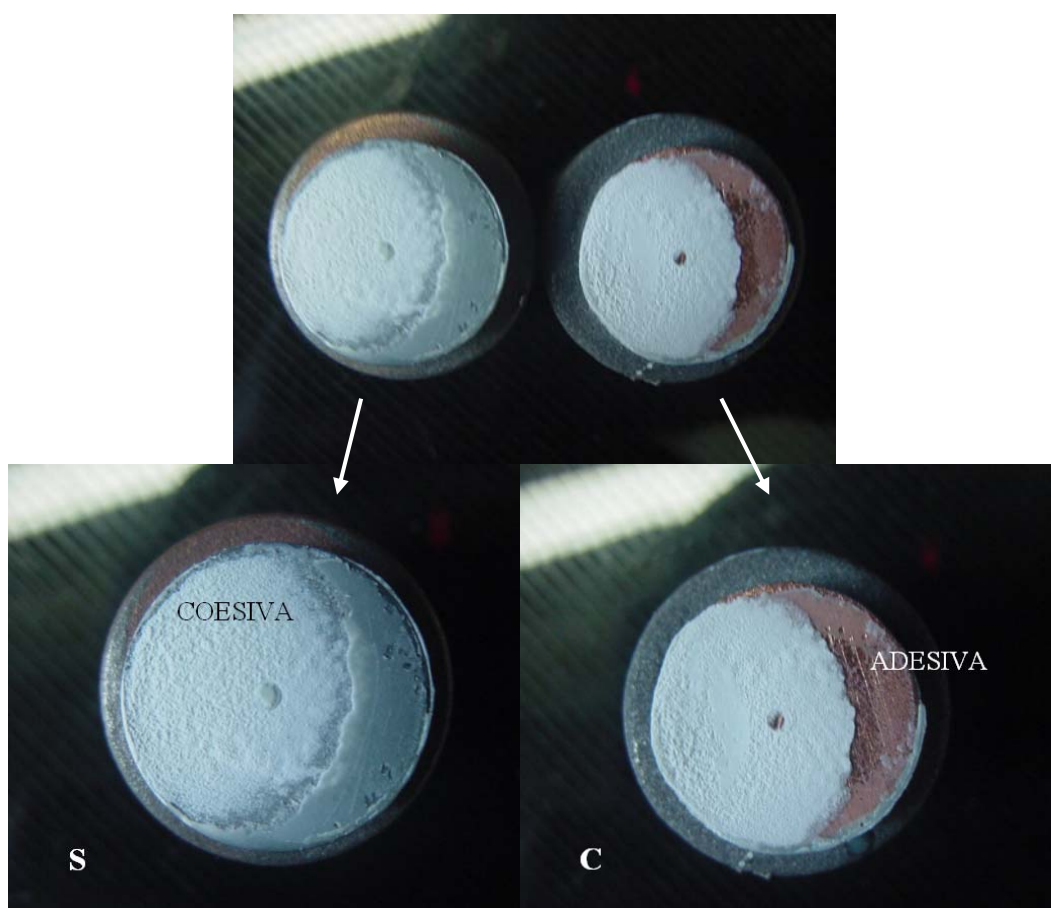


Figura 6.20. Imagem dos revestimentos após o ensaio de adesão segundo a norma ASTM C 633-79 mostrando o tipo de fratura. (S) parte do corpo-de-prova referente ao substrato. (C) parte do corpo-de-prova em carga.

A porosidade do revestimento contribui significativamente para a fratura coesiva, principalmente em revestimentos com elevada espessura. Os resultados

aqui obtidos coincidem com os de Khor *et al.* (2003), para revestimentos de hidroxiapatita produzidos por plasma *spray*. No entanto, mesmo que a fratura não tenha ocorrido ao longo da interface substrato/revestimento, pode-se inferir a resistência mecânica desta interface é superior a tensão máxima suportada pelos corpos-de-prova ensaiados, cerca de 1,7 MPa (carga de 50Kg sobre uma área definida por um círculo com 19mm de diâmetro).

Entretanto, deve-se considerar uma possível e provável penetração do adesivo na porosidade dos revestimentos, comprometendo a validade dos resultados da avaliação de sua adesão ao substrato. No entanto, uma análise da seção transversal do revestimento por microscopia eletrônica de varredura não apresentou evidências de penetração profunda da resina epóxi DP-460 em direção ao interior do revestimento, conforme sugere a Figura 6.21.

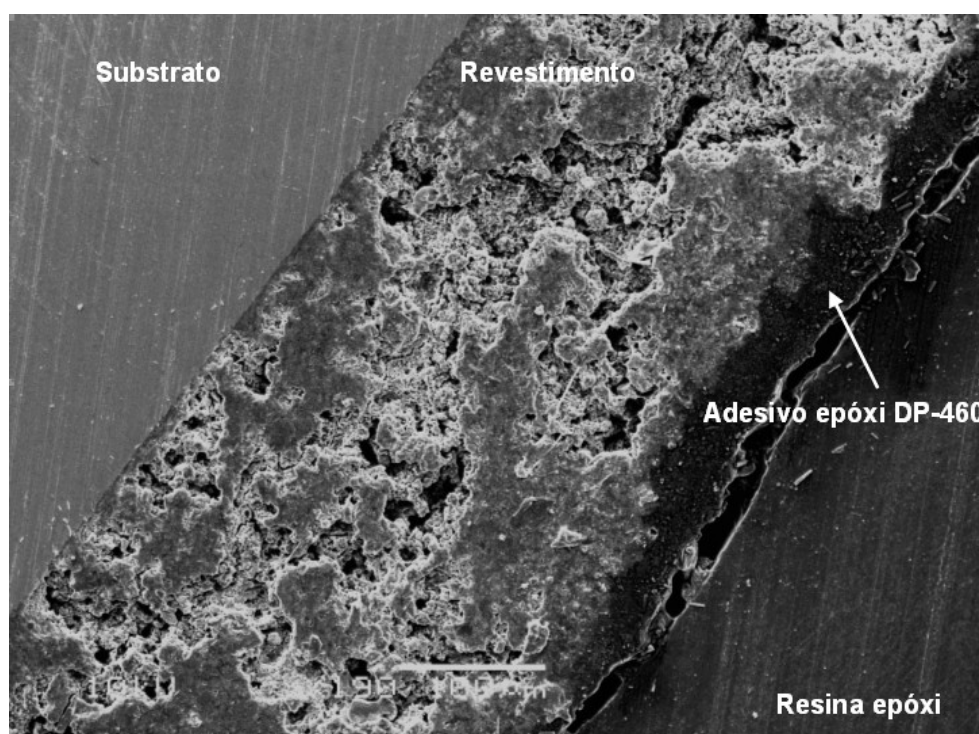


Figura 6.21. Imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura do revestimento de hidroxiapatita sugerindo uma penetração incipiente da resina epóxi DP-460 para o interior do revestimento.

Os resultados obtidos pelos ensaios de adesão nos revestimentos seguindo a norma ABNT MB-25-II, empregando o método da incisão, são apresentados na Figura 6.22.

Este ensaio é aplicado normalmente para medir a adesão de revestimentos de zinco sobre produtos de aço ou ferro fundido. Aqui, este teste foi realizado de modo a avaliar qualitativamente a adesão dos revestimentos de hidroxiapatita.

Através da Figura 6.22, observa-se que as incisões atingiram o substrato e que ocorreu a fratura do revestimento nas bordas, conforme indicado. Como a hidroxiapatita é um material cerâmico e, portanto, frágil, durante as incisões ocorre fratura nestas extremidades. Porém, a norma não considera isso como falha do revestimento. O revestimento somente falha quando existe o destacamento de alguma camada. No caso dos revestimentos de hidroxiapatita investigados, após a remoção da fita adesiva ocorreu somente o desprendimento de pó, sem qualquer escamação.

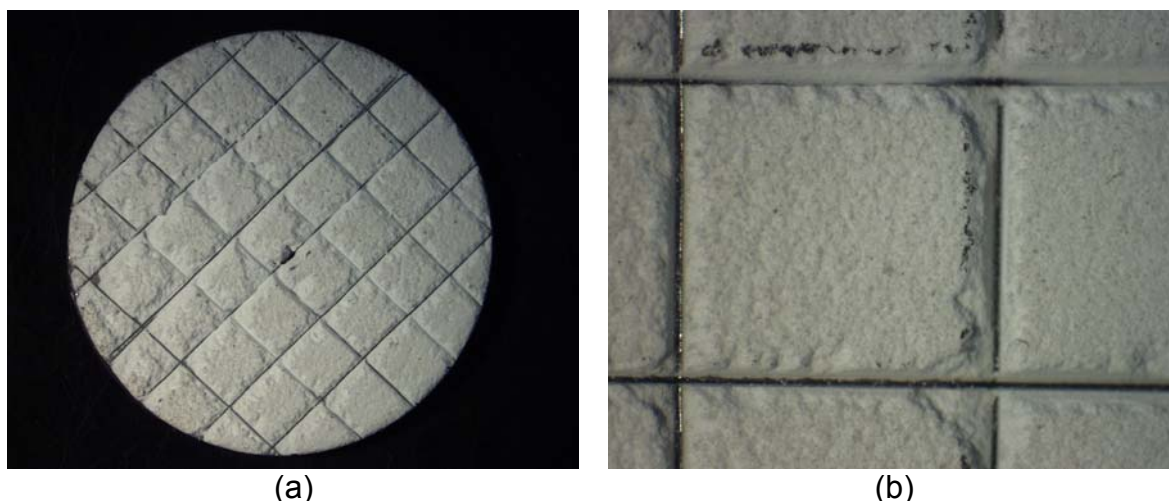


Figura 6.22. Imagem dos revestimentos após o ensaio de adesão segundo a norma ABNT MB-25-II. (a) incisões no revestimento e (b) detalhe das incisões (10 x 10 mm²).

6.2.3 NANOINDENTAÇÃO

Este ensaio foi realizado com o intuito de obter uma estimativa das propriedades de dureza e módulo de elasticidade dos revestimentos de hidroxiapatita produzidos pela técnica de DQVAC, as quais foram avaliadas através de nanoindentação em três pontos da seção transversal dos revestimentos: próximo ao substrato, na meia-espessura e próximo à superfície do revestimento.

Em alguns revestimentos obtidos sob determinados parâmetros de deposição, não foi possível realizar as medidas, pois os revestimentos não apresentaram condições para a execução do ensaio. A Figura 6.23 apresenta a variação do

módulo de elasticidade dos revestimentos de hidroxiapatita depositado à 500°C, em função do tempo de deposição, fluxo da solução precursora e posição da nanoindentação na seção transversal do revestimento.

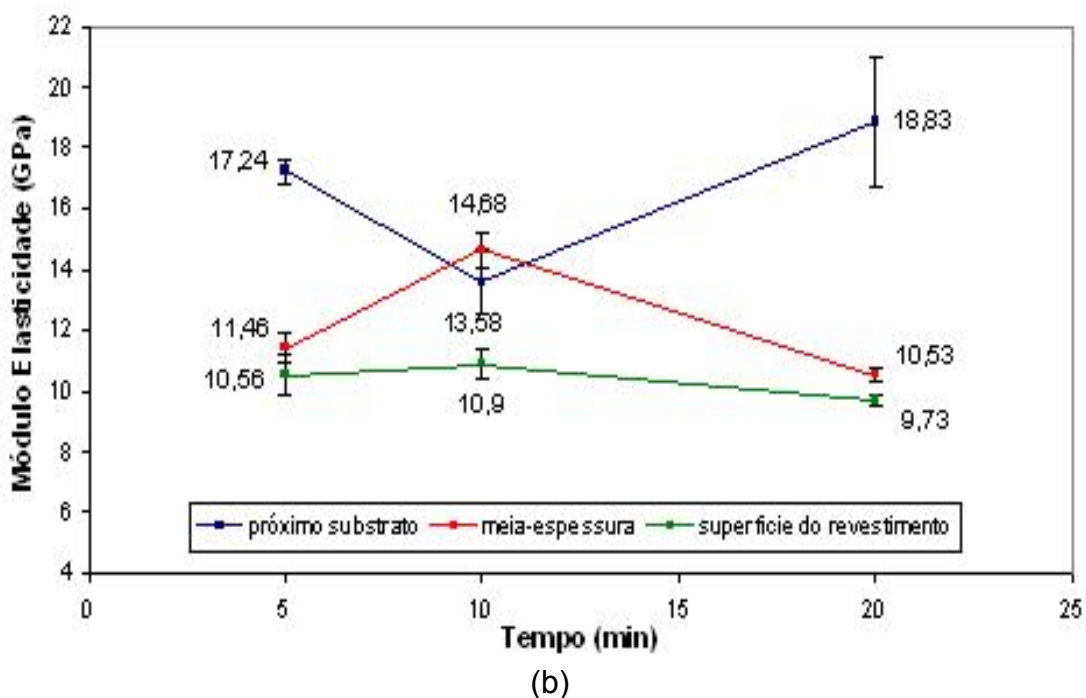
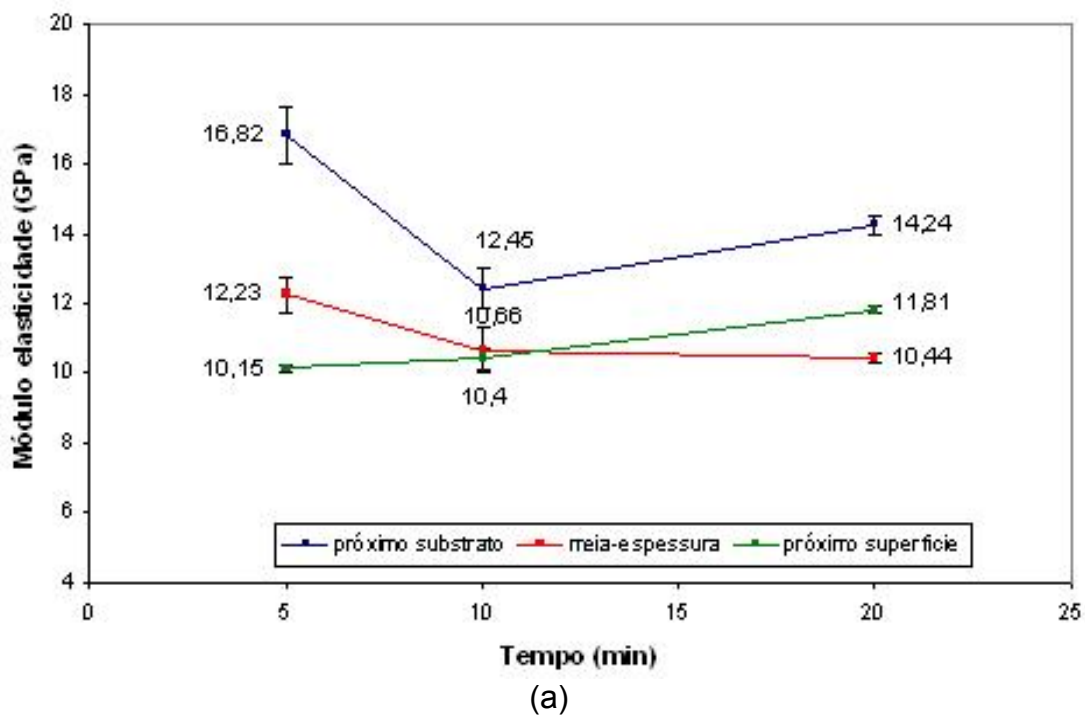


Figura 6.23. Variação do módulo de elasticidade do revestimento de hidroxiapatita depositado sobre o aço inoxidável 316L em função da posição da nanoindentação na seção transversal do revestimento, do tempo de deposição e fluxo da solução precursora (a) 8mL/min e (b) 12mL/min.

Os valores do módulo de elasticidade dos revestimentos de hidroxiapatita obtidos pela técnica de DQVAC neste trabalho variaram entre 7,48 e 16,82 GPa. Utilizando a técnica de deposição por laser pulsante, Pelletier *et al.* (2004) obtiveram valores entre 15 e 56GPa para o módulo de elasticidade da hidroxiapatita. Pramanik *et al.* (2006) citam que o módulo de elasticidade da hidroxiapatita sinterizada depende da pressão de compactação, com valores entre 1,81 a 20,23 GPa, enquanto que Aoki (1991) menciona que a hidroxiapatita também sinterizada apresenta valores entre 42,2 a 81,4 GPa em função da temperatura de sinterização.

Pelos gráficos obtidos, percebe-se que as regiões próximas ao substrato apresentaram os maiores valores de módulo de elasticidade, enquanto que aquelas situadas próximo à superfície do revestimento apresentam valores menores. As únicas exceções são para as situações onde o fluxo da solução precursora é de 12mL/min e tempo de deposição de 10min; e para fluxo da solução precursora de 8mL/min e tempo de deposição 20min, em que o módulo de elasticidade da região mais afastada do substrato apresenta um valor superior ao da região próxima ao substrato.

Pode-se observar ainda, que para o mesmo tempo de deposição e local de medida, quanto maior o valor do fluxo da solução precursora, maior o valor do módulo de elasticidade. É bastante plausível que a variação do módulo de elasticidade em função do tempo de deposição, fluxo da solução precursora e posição da nanoindentação esteja ligada à porosidade presente nos revestimentos.

Padilla *et al.* (2005), quando utilizaram a técnica de *gelcasting*, obtiveram valores de módulo de elasticidade da hidroxiapatita semelhantes aos obtidos pela DQVAC neste trabalho. Os autores reportam que o baixo valor de módulo de elasticidade está associado à elevada porosidade (aproximadamente 30% e que representa uma peça que não foi sinterizada). Callister (1991) destaca que o módulo de elasticidade dos materiais cerâmicos diminui com a fração volumétrica de porosidade de acordo com a Equação 6.3, onde E_0 é o módulo de elasticidade de um material não poroso e P é a fração volumétrica de porosidade.

$$E = E_0(1 - 1,9P + 0,9P^2) \quad \text{Equação 6.3}$$

Assim, é provável que tempos de deposição prolongados e maiores valores de fluxo da solução precursora produzam revestimentos menos porosos e conseqüentemente mais densos, o que acarreta em um módulo de elasticidade maior.

A variação da dureza Vickers dos revestimentos de hidroxiapatita em função do tempo de deposição, fluxo da solução precursora e posição da nanoindentação é mostrada na Figura 6.24. Os valores individuais são apresentados na Tabela II do Anexo II.

Observa-se que ocorre uma diminuição na dureza dos revestimentos de hidroxiapatita com o afastamento da superfície do substrato, bem como com o aumento do valor do fluxo da solução precursora. Com o transcorrer da deposição, ocorre um aumento da dureza Vickers dos revestimentos, seguido de uma diminuição para tempos de deposição de 20 minutos. Entretanto, a dureza medida próximo ao substrato sempre aumenta com o tempo de deposição.

Da mesma forma que para o módulo de elasticidade, provavelmente as diferenças nos valores entre regiões, fluxo e tempo de deposição também podem estar associados à elevada porosidade dos revestimentos ou a presença de outra fase, como, por exemplo, TCP- β . Hoepfner *et al.* (2003) e Gross *et al.* (2004) também mencionam que a dureza da hidroxiapatita é extremamente dependente da microestrutura, principalmente da porosidade e outras fases presentes.

Conforme apresentado na Tabela I e II do Anexo II e também pelas barras de erro das Figuras 6.23 e 6.24, em alguns casos o erro de medida é relativamente alto. Stollberg *et al.* (1997) destacam que este erro pode estar associado à grande variação na rugosidade superficial dos revestimentos e filmes obtidos pela DQVAC, além de que os mesmos podem não estar completamente densos. Também se deve considerar a influência do substrato nas medidas realizadas no revestimento na região próxima a este. Isto é evidenciado pelos altos valores de erro calculados nos pontos situados próximo ao substrato, o que reforça esta consideração.

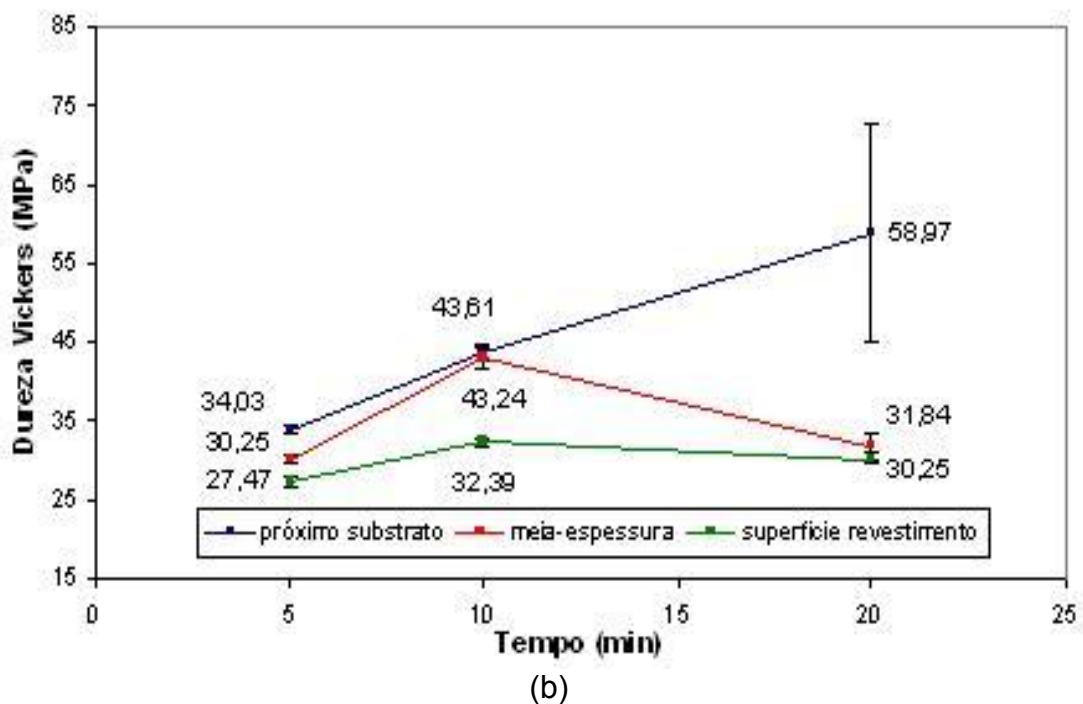
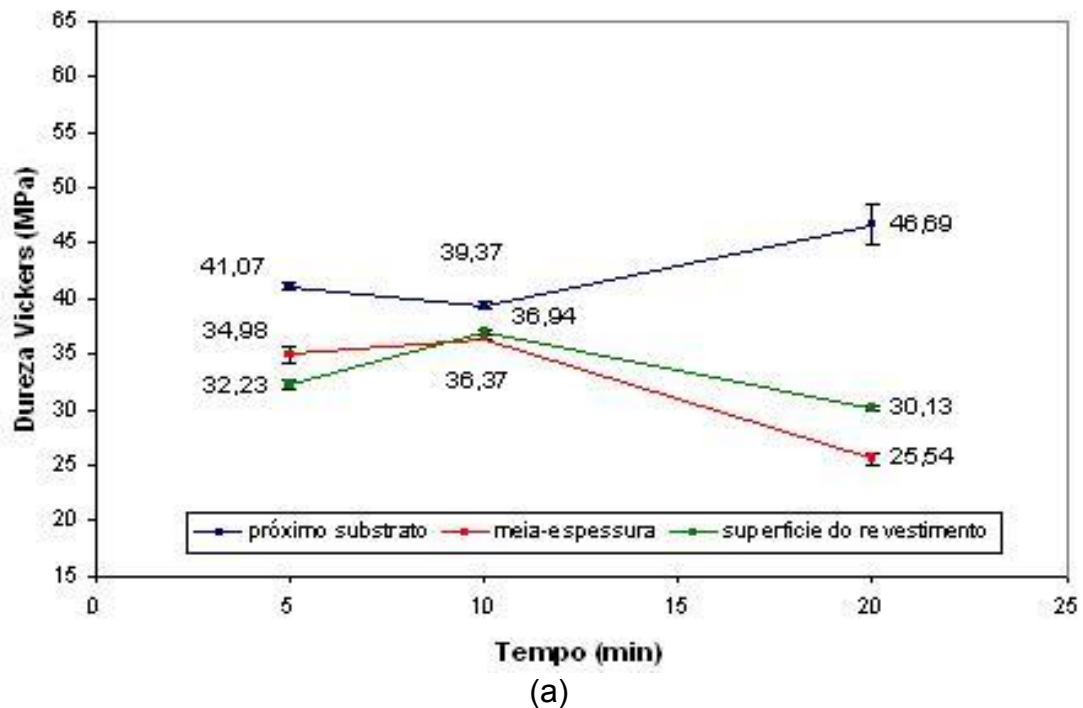


Figura 6.24. Variação da dureza Vickers do revestimento de hidroxiapatita em função do tempo de deposição, fluxo da solução precursora e posição da nanoindentação na seção transversal. (a) amostra depositada em 500°C e fluxo da solução precursora de 8mL/min. (b) amostra depositada em 500°C e fluxo da solução precursora de 12mL/min.

Deve-se mencionar também que pode existir uma forte influência tanto do substrato de aço inoxidável 316L bem como da resina utilizada para o embutimento dos revestimentos, o que justificaria também as diferenças nos valores obtidos para o módulo de elasticidade e dureza Vickers.

6.2.4 BIOCOMPATIBILIDADE

Diversos estudos têm demonstrado que a precipitação de HA após imersão em SBF é indicativa de que o material é biocompatível (PRAMANIK *et al.*, 2006; VERCIK *et al.*, 2003 e KIM, 2003). A análise mineralógica dos revestimentos de hidroxiapatita obtidos quando empregada a solução precursora SP1 após ensaio por imersão em solução de plasma simulado (SBF) durante sete dias na temperatura de $30\pm 2^\circ\text{C}$ é apresentada na Figura 6.25.

Por este difratograma, pode-se constatar que não há uma alteração nas fases existentes no revestimento após o ensaio de imersão em SBF. Continuam presentes as fases hidroxiapatita, fosfato tricálcico e a fase austenítica do substrato. Entretanto, observa-se somente uma mudança na intensidade relativa dos picos, quando comparado ao difratograma do revestimento obtido também com a solução precursora SP1 mostrado na Figura 6.14. Existe um pequeno aumento na intensidade dos picos associados à fase hidroxiapatita, enquanto que para os picos relativos à fase austenítica do substrato e TCP- β ocorre uma diminuição da intensidade relativa. Porém, a análise por difração de raios X isoladamente não é válida como um indicativo de que ocorreu precipitação de algum fosfato de cálcio – em especial de hidroxiapatita – na superfície do revestimento.

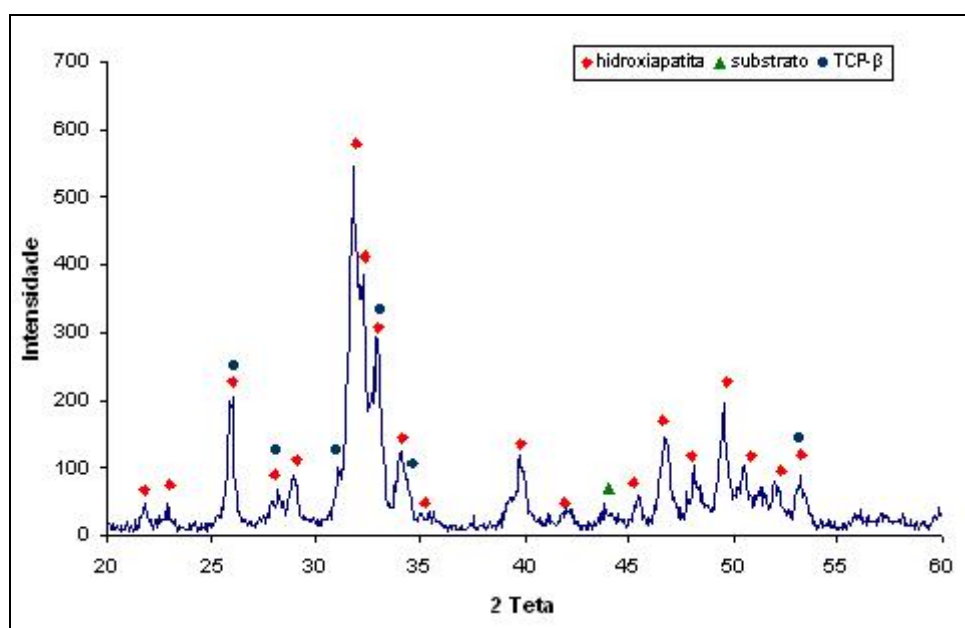


Figura 6.25. Análise mineralógica do revestimento de hidroxiapatita após imersão em solução de plasma simulado durante sete dias a $30\pm 2^\circ\text{C}$.

Os revestimentos foram pesados antes e após o ensaio. Os pesos iniciais foram de 4,5367 e 4,6128g enquanto que os pesos finais foram de 4,5370 e 4,6125 respectivamente. Isso representa um ganho/perda de massa de 0,0003g para ambos os revestimentos ensaiados, onde esta variação de massa está muito próxima do erro da balança utilizada ($\pm 0,1\text{mg}$). Com isto, não se pode afirmar que ocorreu o ganho de massa ou a solubilização dos revestimentos. Pramanik *et al.* (2006) mencionam que a mudança no peso em seus revestimentos de hidroxiapatita após 60 dias de imersão foi de aproximadamente 0,2%, o que consideraram desprezível.

Assim, após os ensaios de imersão em solução de plasma simulado (SBF) não foi possível inferir se os revestimentos de hidroxiapatita obtidos são potencialmente biocompatíveis. Portanto, são necessários ensaios *in vitro* e *in vivo* para confirmar a biocompatibilidade dos revestimentos obtidos, como por exemplo, ensaios de cultura celular e ensaios em animais, nos quais a hidroxiapatita tem apresentado biocompatibilidade e bioatividade, conforme é descrito em trabalhos recentes (PECHEVA *et al.*, 2004 e LEEUWENBURGH *et al.*, 2006). Além disto, Kokubo *et al.* (2006) citam que o fosfato tricálcico (TCP- β) e calcita natural não formam apatita na sua superfície quando imersas em SBF ou *in vivo*. Porém, estes conseguem se ligar a tecidos vivos, onde se acredita que isto ocorra devido à alta reabsorção destes materiais.

Também deve ser considerado o tempo de imersão em SBF dos revestimentos de hidroxiapatita empregados neste trabalho, onde no caso foi de sete dias. Alguns autores reportam tempos maiores de ensaio, como Pramanik *et al.* (2006) que deixaram as amostras em imersão por 60 dias; e Leeuwenburgh *et al.* (2006) que utilizou tempos de ensaio de 14, 28, 56 e 84 dias.

7. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos neste trabalho permitem inferir as seguintes conclusões:

- É possível obter revestimentos de hidroxiapatita empregando a técnica de Deposição Química de Vapor Assistida por Chama, utilizando sais precursores como acetato de cálcio e fosfato de amônio;
- Os revestimentos de hidroxiapatita apresentam uma estrutura aberta, formada basicamente por poros interconectados, o que futuramente pode permitir o crescimento do tecido ósseo através do material e assim melhorar a osteointegração;
- A razão molar entre cálcio e fósforo da solução precursora, determinada através das massas iniciais dos sais precursores, é fundamental na obtenção das fases presentes nos revestimentos, com menor dependência dos parâmetros de deposição escolhidos;
- A técnica de Deposição Química de Vapor Assistida por Chama produz revestimentos de hidroxiapatita em que há presença do grupo carbonato, provavelmente originado da reação entre o gás carbônico e o grupo hidroxila;
- O tempo de deposição e valor do fluxo da solução precursora são os principais parâmetros de deposição responsáveis pela espessura final dos revestimentos, pois mais partículas ou espécies reativas estão disponíveis para serem incorporados ao revestimento já depositado;
- A variação da temperatura do substrato também influencia na microestrutura do revestimento, onde o aumento da temperatura inicial de deposição no substrato favorece a difusão, bem como alta plasticidade de algumas partículas e assim a macro porosidade é reduzida;
- Os elevados valores encontrados para a razão em peso de Ca/P podem estar associados à falta de padrões para o equipamento utilizado na análise;
- Considerando-se as duas normas de adesão empregadas neste trabalho, pode-se inferir que os revestimentos apresentam uma razoável adesão ao substrato. Assim

a perda de adesão ocorre principalmente no próprio revestimento, especialmente devido à porosidade e comportamento frágil do material.

- Os valores de dureza e módulo de elasticidade obtidos neste trabalho provavelmente estão associados à elevada porosidade dos revestimentos. Os maiores valores obtidos na região próxima ao substrato podem estar associados à influência do substrato;
- Os resultados dos ensaios de imersão em SBF dos revestimentos de hidroxiapatita não foram conclusivos, sendo necessários ensaios *in vivo* e *in vitro* para confirmar a biocompatibilidade dos revestimentos.
- A técnica de DQVAC produz revestimentos pulverulentos, sendo necessário a remoção desta camada para que os revestimentos de hidroxiapatita venham a ser utilizados comercialmente.

8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Após a realização deste trabalho, podem-se sugerir os seguintes temas para investigações futuras:

- Realizar ensaios *in vivo* e *in vitro* dos revestimentos de hidroxiapatita obtidos pela técnica de DQVAC.
- Realizar ensaios de imersão em SBF em maiores períodos de tempo e na temperatura de 37°C.
- Investigar a influência da temperatura do substrato na definição da microestrutura dos revestimentos.
- Estudar novos fluxos de solução precursora, bem como diferentes tempos de deposição.
- Avaliar a composição da solução precursora (quantidade de água, quantidade e tipo de sais precursores) sobre a microestrutura dos revestimentos.
- Avaliar a influencia da distância entre o sistema atomizador e substrato sobre a microestrutura dos revestimentos.
- Verificar a temperatura na chama e avaliar a sua influência sobre a microestrutura e fases presentes nos revestimentos.
- Avaliar a solubilidade dos revestimentos de hidroxiapatita quando imersos em água destilada e deionizada.
- Estudar a influência da rugosidade do substrato sobre a aderência dos revestimentos.
- Determinar a porosidade dos revestimentos de hidroxiapatita obtidos pela técnica de DQVAC.

9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALMEIDA, Jorge M. Avaliação da adesão de hidroxiapatita sobre implantes metálicos utilizando jato com suspensão de bicarbonato de sódio. **Revista Brasileira de Engenharia Biomédica**, São Paulo, n.3, p.133-139, Nov. 2002.

ALVES, H.L.R. **Cimento ósseo de fosfato tricálcio** : síntese e influência de aditivos na sua injetabilidade. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do rio Grande do Sul, Brasil, 2005. Copyright© 2005. Disponível em <<http://www.biblioteca.ufrgs.br/bibliotecadigital/>>

AOKI, H. **Science and Medical Applications of Hydroxyapatite**. Japan Association of Apatite Science Tokyo, Takayama Press Co., Inc. Japan. 1991. p.5 – 191.

ARAÚJO, T.L.; COUTO,A.A. Estudo do aço inoxidável aplicado como implante ortopédico. Disponível em: <http://www.mackenzie.com.br/universidade/engenharia/cepex_ctm/revista.htm.> Mai. 2004. Acessado em Março de 2006.

ASHCROFT, I. A.; DERBY, B. Adhesion testing of glass-ceramic thick films on metal substrates. **Journal of Materials Science**, v.28, p. 2989 – 2998, jan. 2003.

ASTM C 633. Standard Test Method for Adhesion or Cohesive Strength of Flame Sprayed Coatings. 1993.

ASTM F 138. Standard Specification for wrought 18 chromium-14 nickel-2.5 molybdenum stainless steel bar and wire for surgical implants.

ASTM F 1185. Standard specification for composition of ceramic hydroxylapatite for surgical implants.

BALAMURUGAN, A. et al. Elaboration of sol–gel derived apatite films on surgical grade stainless steel for biomedical applications. **Materials Letters**, *Article in press*, 2006.

BAO, Q. Pulsed laser deposition and its current research status in preparing hydroxyapatite thin films. **Applied Surface Science**, *Article in press*, 2005.

BEAN K.E. Chemical vapor deposition applications in microelectronics processing, **Thin Solid Films**, v.83, p. 173-186, 1981.

BEN-NISSAN B. Natural bioceramics: from coral to bone and beyond. **Current Opinion in Solid State and Materials Science**, v.7, p.283-288, oct. 2003.

BIAN, J-J.; KIM, D-W.; HONG, K.S. Microwave dielectric properties of $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$. **Journal of the European Ceramic Society**. v.23, p.2589-2592, 2003.

BLIND, O. Et al. Characterization of hydroxyapatite films obtained by pulsed-laser deposition on Ti and Ti-6AL-4v substrates. **Dental materials**, *Article in press*, 2005.

BOHNER, M. et al. Synthesis and characterization of porous b-tricalcium phosphate blocks. **Biomaterials**, v.26, p.6099-6105, may. 2005.

BUNSHAH, R.F. **Handbook of hard coatings**. United States of America: William Andrew Publishing/Noyes. 2001. 550p.

CALLISTER, W. D. **Materials Science and Engineering: An Introduction**. United States of America: J. Wiley & sons. 5ed,1991. 871p.

CARAYON, M.T.; LACOUT, J.L. Study of the Ca/P atomic ratio of the amorphous phase in plasma-sprayed hydroxyapatite coatings. **Journal of Solid State Chemistry**, v.172, p.339-350, 2003.

CARTER, W.B. et al. Combustion chemical vapor deposition of CeO_2 film. **Thin Solid Films**. v.347, p. 25-30, 1999.

CHAROJROCHKUL, S.; CHOY, K.L.; STEELE, B.C.H. Cathode/ electrolyte systems for solid oxide fuel cells fabricated using flame assisted vapour deposition technique. **Solid State Ionics**, v.121, p.107-113, dec.1999.

CHAROJROCHKUL, S.; CHOY, K.L.; STEELE, B.C.H. Flame assisted vapour deposition of cathode for solid oxide fuel cells. 1. Microstructure control from processing parameters. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 24, p. 2515-2526, july 2004.

CHEN, L.H.; CHEN, C.Y.; LEE Y.L. Nucleation and growth of clusters in the process of vapor deposition. **Surface Science**, v. 429, p. 150-160, feb.1999.

CHOY, K. et al. The development of intermediate-temperature solid oxide fuel cells for the next millennium. **Journal of power sources**, v.71, p.361-369. 1998.

CHOY, K.L.;HUAN-KIAT SEH. Fabrication of Ni- Al_2O_3 -based reforming catalyst using flame-assisted vapour deposition. **Materials Science and Engineering A**, v.281, p.253-258, oct.2000.

- CHOY, K.L. Chemical vapour deposition of coatings. **Progress in Materials Science**, v.48, p.57-170, dec.2003.
- CLYNE, T.W. Residual Stresses in Thick and Thin Surface Coatings. **Encyclopaedia of Materials: Science and Technology**. 2001
- CYSTER, L.A. et al. The influence of dispersant concentration on the pore morphology of hydroxyapatite ceramics for bone tissue engineering. **Biomaterials**, v.26, p.697-702, mar. 2005.
- CULLITY, B.D. **Elements of x-ray diffraction**. United States of America: Addison-Wesley. 2ed. 1978. 555p.
- DAHLGREN S.D. The metallurgical characterization of coatings. **Thin Solid Films**, v.53, p 41-54, apr, 1978.
- DOI, I.; HAGA, M.S. NAGAI, Y.E. Properties of DLC films deposited by an oxyacetylene flame. **Diamond and Related Materials**, v.8, p.1682-1685, 1999.
- FERNÁNDEZ-PRADAS, J.M. et al. Influence of thickness on the properties of hydroxyapatite coatings deposited by KrF laser ablation. **Biomaterials**, v.22, 2171-2175, 2001.
- GOTO, T. Surface coating technology for biomaterials - morphology and nano-structure control. **International Congress Series**, v. 1284, p. 248–256, 2005.
- HAMDI, M.; HAKAMATA, S.; EKTESSABI, A.M. Coating of hydroxyapatite thin film by simultaneous vapor deposition. **Thin Solid Films**, v.377-378, p.484-489, 2000.
- HAMPIKIAN J.M.; CARTER, W.B. The combustion chemical vapor deposition of high temperature materials. **Materials Science and Engineering A**, v.267, p.7-18, jan.1999.
- HENCH , L.L.. Biomaterials: a forecast for the future. **Biomaterials**, v.19, p. 1419-1423, 1998.
- HENCH, L. L., WILSON, J. **An Introduction to Bioceramics**, Advanced Series in Ceramics, vol. 1, World Scientific, London, UK, 1999.
- HUNT, A.T.; CARTER, W.B.; COCHRAN, J.K. Combustion chemical vapor deposition: A novel thin-film deposition technique. **Applied Physics Letters**, v.63, p. 266-268, july 1993.

JOHNSON, S. et al. In situ annealing of hydroxyapatite thin films. **Materials Science and Engineering C**. *Article In press*, 2005.

KAJIKAWA, Y; NODA, S. Growth mode during initial stage of chemical vapor deposition, **Applied Surface Science**, v.245, p. 281-289, nov.2004.

KAVITHA, R.; HEGDE, S.R.; JAYARAM V. Oxide films by combustion pyrolysis of solution precursors. **Materials Science and Engineering A**, v.359, p.18-23, jan., 2003.

KAWACHI, E. Y. Biocerâmicas: tendências e perspectivas de uma área interdisciplinar. **Química Nova**, São Paulo, n.23, p.4, 2000.

KIM, H.-M. Ceramic bioactivity and related biomimetic strategy. **Current Opinion in Solid State and Materials Science**, v.7, p.289-299, 2003.

KLUG, H.P., ALEXANDER, L.E. **X-Ray Diffraction Procedures: For Polycrystalline and Amorphous Materials**. New York:John Wiley & Sons, 2ed, 1974, 966p.

KOKUBO, T. Bioactive glass ceramics: properties and applications. **Biomaterials**, v.12, p.155-163, mar.1991.

KOKUBO, T.; TAKADAMA, H. How useful is SBF in predicting in vivo bone bioactivity?. **Biomaterials**, v.27, p.2909 – 2915, jan.2006.

KHOR, K.A. *et al.*, Plasma spraying of functionally graded hydroxyapatite/ Ti-6Al-4V coatings. **Surface and Coatings Technology**, v.168, p.195–201, jan.2003.

LANDI, E. et al. Carbonated hydroxyapatite as bone substitute. **Journal of the European Ceramic Society**, v.23, p. 2931–2937, 2003.

LEEUEWENBURGH, S.C.G. *et al.* In vitro and in vivo reactivity of porous, electrosprayed calcium phosphate coatings. **Biomaterials**, v.27, p. 3368 – 3378, feb.2006.

LE GEROS, R.Z. Biodegradation and bioresorption of calcium phosphate ceramics. **Clinical Materials**, v. 14, p.65-88, june 1993.

LI, X. BHUSHAN, B. A review of nanoindentation continuous stiffness measurement technique and its applications. **Materials Characterization**, v.48, p.11-36, 2002.

LIMA, C.C.; TREVISAN, R. **Aspersão térmica: fundamentos e aplicações**. Artliber Editora Ltda., p. 72-73, 2001.

LIMA, R.S.; HVOF spraying of nanostructured hydroxyapatite for biomedical applications. **Materials Science and Engineering A**, v.396, p.181-187, jan.2005.

LIU, D-M.; et al. Structural evolution of sol-gel-derived hydroxyapatite. **Biomaterials**, v.23, p.1679-1687, sep. 2001.

MOVCHAN B.A., DEMCHISHIN A.V., Investigations of the structure and properties of thick Ni, Ti, W, Al₂O₃ and ZrO₂ vacuum condensates. **Fizika Metalov i Metalovedenije**, v28, n4, 1969.

MURUGAN, R.; RAMAKRISHNA, S. Production of ultra-fine bioresorbable carbonated hydroxyapatite. **Acta Biomaterialia**, v.2, p. 201-206, 2006.

OHRING, M. **Materials science of thin films: deposition & structure**. 2ed. United States of America: Academic Press, 2001. 794p.

ONOKI, T., HASHIDA, T. New method for hydroxyapatite coating of titanium by the hydrothermal hot isostatic pressing technique. **Surface and Coatings Technology**, v. 200, p.6801-6807, 2006.

PADILLA, S. et al. Processing and mechanical properties of hydroxyapatite pieces obtained by the gelcasting method. **Journal of the European Ceramic Society**, v.25, p.375-383, 2005.

PECHEVA, E. V.; et al. Kinetics of hydroxyapatite deposition on solid substrates modified by sequential implantation of Ca and P ions Part I. FTIR and Raman spectroscopy study. **Applied Surface Science**. v.235, p.176-181, july 2004.

PELLETIER, H. et al. Mechanical properties of pulsed laser-deposited hydroxyapatite thin film implanted at high energy with Np and Arp ions. Part I: nanoindentation with spherical tipped indenter. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**, v. 216, p.269-274, 2004.

PINHEIRO, V.C.; CAETANO, M. A. R. **Previdência e Assistência Social: Tendências de Longo Prazo**. Disponível em: <http://federativo.bndes.gov.br/bf_bancos/estudos/e0002004.pdf>. Abr. 2002. Acessado em Novembro de 2005.

POLLEY, T.A.; CARTER, W.B.; POKER, D.B. Deposition of zinc oxide thin films by combustion CVD. **Thin Solid Films**, v.357, p.132-136, July 1999.

POLLEY, T.A.; CARTER, W.B. Zone model for zinc oxide deposited by combustion chemical vapor deposition. **Thin Solid Films**, v.384, p.177-184, Oct. 2001.

PRAMANIK, S. et al. Development of high strength hydroxyapatite by solid-state-sintering process. **Ceramics International**, Article in press, 2006.

PRAMATAROVA, L. et al. Ion beam and laser processing for hydroxyapatite formation. **Vacuum**, v.76, p.339 – 342, 2004.

RATNER, B.D. et al. **Biomaterials science: an introduction to materials in medicine**. United States of America: Academic Press, 1996. 497p.

RAVAGLIOLI, A., KRAJEWSKI, A. **Bioceramics: Materials, Properties, Applications**. Chapman & Hall, New York, USA, 1992.

ROZBICKI, R.T.; SARIN, V.K. A technique for large area deposition of diamond via combustion flame synthesis. **Thin Solid Films**, v.332, p.87-92, 1998.

SCHERMER, J. J. Controlled deposition of diamond from an acetylene-oxygen combustion flame. **Diamond and Related Materials**, v.2, p. 1149-1155, 1993.

SCHINKINGER, B. et al. Chemical structure and morphology of ultrathin combustion CVD layers on zinc coated steel. **Applied Surface Science**, v.179, p.79-87, 2001.

SESHAN, K. **Handbook of Thin-Film Deposition Process and Techniques**. 2ed. United States of America: William Andrew Publishing/Noyes, 2002. 420p.

SHU, C. et al. Synthesis of carbonated hydroxyapatite nanofibers by mechanochemical methods. **Ceramics International**, v.31, p. 135–138, Aug. 2005.

SMITH, D.L. **Thin-film deposition: principles and practice**. 1ed. United States of America: McGraw-Hill, 1995. 614p.

SOLLA, E.L. et al. Plasma assisted pulsed laser deposition of hydroxylapatite thin films. **Applied Surface Science**, v.248, p. 360-364, Mar. 2005.

SOLER, D. et al. Substrate influence on the properties of doped thin silicon layers grown by Cat-CVD. **Thin Solid Films**, v.430, p.157-160. 2003.

SRIDHAR, T.M.; MUDALI, U.K.; SUBBAIYAN, M. Sintering atmosphere and temperature effects on hydroxyapatite coated type 316L stainless steel. **Corrosion science**, v.45, p.2337-2359, mar. 2003.

STINTON, D.P. Vapor Deposition, **Engineered materials Handbook**. United States of America: ASM International, v.4, Ceramics and Glasses,p.215-222 1991.

STOLLBERG, D.W; CARTER, W.B.; HAMPIKIAN, J.M. Combustion CVD of magnesium spinel and nickel spinel. **Surface and Coatings Technology**, v.94-95, p.137-143. 1997.

SUN, L. et al. Material Fundamentals and Clinical Performance of Plasma-Sprayed Hydroxyapatite Coatings: A Review. **Journal of Biomedical Materials Research**, v.58, p.570-592, 2001.

TATSCH, P.J. **Deposição de filmes finos**. Disponível em: <<http://www.ccs.unicamp.br/cursos/fee107/download/cap11.pdf>> Mar. 2006. Acessado em Abril de 2006.

TÖNSHOFF, H..K.; BLAWIT, C. Influence of surface integrity on performance of coated cutting tools. **Thin Solid Films**, v.308-309, p.345-350, 1997.

VALLET-REGÍ, M; GONZÁLEZ-CALBET, M.J. Calcium phosphates as substitution of bone tissues. **Progress in Solid State Chemistry**, v.32, p. 1 – 31, july. 2004.

VANDENBULCKE, L.; BARROS, M.I. Deposition, structure, mechanical properties and tribological behavior of polycrystalline to smooth fine-grained diamond coatings. **Surface and Coatings Technology**, v.146-147, p. 417-424, 2001.

VERCIK, L.C.O. et al. Recobrimento de apatitas “in vitro” sobre titânio – influência do tratamento térmico. **Eclética Química**, v.28, n.1, p.25 – 31, São Paulo, 2003.

VOLINSKY, A.A.; MOODY, N.R.; GERBERICH, W.W. Interfacial toughness measurements for thin films on substrates. **Acta Materialia**, v.50, p.441-446, 2002.

XU, Z.; SANKAR, J.; YARMOLENKO, S. Ytria-stabilized zirconia coatings produced using combustion chemical vapor deposition. **Surface and Coatings Technology**, v. 177 –178, p. 52–59. 2004.

YANG, Y.C.; CHANG, E. The bonding of plasma-sprayed hydroxyapatite coatings to titanium: effect of processing, porosity and residual stress. **Thin Solid Films**, v.444, p.260-275, may 2003.

ZHANG, H. et al. Adhesion strength of sol-gel derived fluoridated hydroxyapatite coatings. **Surface & Coatings Technology**, v.200, p.6350-6354, 2006.

WANG, Y.Y.; LI, C.J.; OHMORI A. Influence of substrate roughness on the bonding mechanisms of high velocity oxy-fuel sprayed coatings. **Thin Solid Films**, v.485, p.141-147, mar.2005.

WANG, C. et al. Thick hydroxyapatite coatings by electrophoretic deposition. **Materials Letters**, v.57, p. 99– 105, feb.2002.

WEISS, H. Adhesion of advanced overlay coatings: mechanisms and quantitative assessment. **Surface and Coatings Technology**, v.71, p.201-207, 1995.

ANEXO I – RESULTADOS DE ESPESSURA DOS REVESTIMENTOS OBTIDOS COM O SOFTWARE IMAGE TOOL

Tabela I. Espessura dos revestimentos obtidos nas temperaturas de deposição de 500 e 550°C, com fluxo de solução precursora de 8 e 12 mL/min e com tempos de deposição de 5, 10 e 20 minutos.

Temperatura de deposição (°C)	Tempo de deposição (min)	Fluxo da solução precursora (mL/min)	Espessura (µm)	Erro (%)
500	5	8	65	3,62
		12	264	5,87
	10	8	270	2,13
		12	412	2,66
	20	8	350	0,53
		12	756	1,54
550	5	8	70	2,04
		12	140	2,64
	10	8	84	2,15
		12	320	0,68
	20	8	157	2,05
		12	524	1,85

ANEXO II - RESULTADOS DAS MEDIDAS DE MÓDULO DE ELASTICIDADE E DUREZA POR NANOIDENTAÇÃO

Tabela I. Resultados das medidas por nanoindentação do módulo de elasticidade dos revestimentos de hidroxiapatita obtidos pela técnica de DQVAC.

Temperatura (°C)	Tempo (min)	Fluxo solução precursora (mL/min)	Módulo de elasticidade (GPa)		
			Próximo ao substrato	Meio do revestimento	Próximo à superfície do revestimento
500	10	12	13,58±1,04	14,68±0,60	10,90±0,51
500	20	12	18,83±2,09	10,53±0,22	9,73±0,17
500	5	12	17,24±0,52	11,46±0,46	10,56±0,64
500	20	8	14,24±0,28	10,44±0,09	11,81±0,13
500	10	8	12,45±0,57	10,66±0,65	10,40±0,31
500	5	8	16,82±0,83	12,23±0,50	10,15±0,12
500	10	4	-	7,48±1,03	-
550	20	4	13,39±0,65	-	9,81±1,18
550	20	8	10,44±0,15	-	-
550	10	8	-	7,97±0,48	-
550	10	12	13,82±0,69	12,08±0,84	13,89±0,46
550	20	12	12,65±0,82	14,01±0,23	14,75±0,75

Tabela II. Resultados das medidas por nanoindentação da dureza dos revestimentos de hidroxiapatita obtidos pela técnica de DQVAC.

Temperatura (°C)	Tempo (min)	Fluxo solução precursora (mL/min)	Dureza Vickers (GPa)		
			Próximo ao substrato	Meio do revestimento	Próximo à superfície do revestimento
500	10	12	43,61±0,88	43,24±1,65	32,39±0,51
500	20	12	58,97±13,72	31,84±1,5	30,25±0,70
500	5	12	34,03±0,58	30,25±0,55	27,47±0,79
500	20	8	46,69±1,79	25,54±0,42	30,13±0,13
500	10	8	39,37±0,22	36,37±0,12	36,94±0,23
500	5	8	41,07±0,30	34,98±0,79	32,23±0,44
500	10	4	-	16,47±1,04	-
550	20	4	34,75±0,75	-	31,30±3,78
550	20	8	25,46±0,68	-	-
550	10	8	-	35,50±1,25	-
550	10	12	38,10±0,80	37,76±0,74	42,64±1,88
550	20	12	28,75±3,98	41,70±0,93	42,68±3,65