



Universidade de Coimbra

Departamento de Física da Faculdade de Ciências e Tecnologia da  
Universidade de Coimbra

# **Optimização da Deposição de Filmes de Hidroxiapatite para Revestimentos de Substratos de Titânio Poroso**

Ana Patrícia Cunha da Silva

Coimbra, Setembro 2012



Universidade de Coimbra

Departamento de Física da Faculdade de Ciências e Tecnologia da  
Universidade de Coimbra

# Optimização da Deposição de Filmes de Hidroxiapatite para Revestimentos de Substratos de Titânio Poroso

Dissertação apresentada ao Departamento de Física da Faculdade de Ciências e  
Tecnologias da Universidade de Coimbra para cumprimento dos requisitos  
necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Biomédica

## **Orientadores:**

Prof. Doutor Albano Cavaleiro

Doutor João Carlos Barbas de Oliveira

Ana Patrícia Cunha da Silva

Coimbra, Setembro 2012

*"Our future is greater than our past"*

Ben Okri

Esta cópia da tese é fornecida na condição de que quem a consulta reconhece que os direitos de autor são pertença do autor da tese e que nenhuma citação ou informação obtida a partir dela pode ser publicada sem a referência apropriada.

This copy of the thesis has been supplied on condition that anyone who consults it is understood to recognize that its copyright rests with its author and that no quotation from the thesis and no information derived from it may be published without proper acknowledgement.

# Agradecimentos

Gostaria de expressar os mais sinceros agradecimentos a todos os familiares, amigos, colegas, professores que, directa ou indirectamente, me acompanharam ao longo deste percurso académico.

Em primeiro lugar quero agradecer à minha família, aos meus pais, por todo o esforço, carinho, dedicação e apoio, e à minha irmã Daniela, que foi sempre um exemplo a seguir e, com muita paciência, esteve sempre presente e me incentivou mais do que qualquer outra pessoa ao longo deste percurso académico.

Gostaria de agradecer ao professor Albano por me dar a oportunidade de realizar este projecto, pela simpatia e disponibilidade fornecidas, e aos restantes membros do CEMUC por fornecerem o apoio e meios necessários para esta pesquisa. Gostaria de agradecer em especial ao Dr. João Carlos Barbas de Oliveira pelo acompanhamento, orientação, paciência e conhecimento transmitido.

Por fim e não menos importante tenho de agradecer à minha segunda família, os meus amigos, por estarem sempre presentes, mesmo que por vezes longe. Às minhas amigas e colegas de casa Sara Pipa e Sara Neves que me receberam de braços abertos desde o meu primeiro dia em Coimbra. E à grande família que é o Departamento de Física, em especial ao João Baptista, Marco Costa, Ângela Dinis, Susete Neiva, Ana Margarida Martins, Mariana Santos, Sara Barbosa, Ana Matos e João Fragoso, por toda a amizade, carinho, apoio, sorrisos, abraços e conversas idiotas nos momentos certos. Obrigado a todos os meus amigos, que me ajudaram a crescer e fizeram com que Coimbra fizesse sentido.

Muito obrigada a todos,

Ana Silva

# Resumo

O principal objectivo deste trabalho foi melhorar a performance de implantes de titânio poroso através da deposição de filmes de hidroxiapatite na sua superfície usando a técnica de pulverização catódica por radiofrequência em modo magnetrão (PC). Para tal é necessário garantir uma cobertura completa e uniforme na superfície do titânio poroso, bem como uma composição química, estrutura cristalina e morfologia adequadas.

Foram depositados filmes a partir de um alvo de hidroxiapatite em substratos de Si, Ti denso e Ti poroso. Numa primeira fase foram realizadas deposições sobre Si com vista a selecção de parâmetros de deposição optimizados. Os filmes apresentam uma estrutura com baixa cristalinidade de CaO e são deficientes em fósforo quando comparados com a hidroxiapatite estequiométrica. Após recozimento ocorreu a formação de hidroxiapatite e de fosfatos de cálcios. No entanto, os filmes recozidos apresentam descolamentos parciais e mesmo totais em algumas das amostras recozidas a 600 °C.

Foram realizados testes de imersão em fluido SBF de forma avaliar o comportamento dos filmes em meio fisiológico. Observou-se o descolamento dos filmes após quatro dias de imersão. Este resultado foi atribuído a falta de adesão dos filmes sobre substratos de Si quer no estado tal como depositado quer após recozimento. A reduzida adesão dos filmes foi confirmada na realização de testes de indentação deslizante.

A continuidade dos filmes depositados sobre substratos de Ti porosos foi avaliada por EDS. Apesar das dimensões dos poros presentes nos substratos de Ti porosos, foi possível depositar filmes contínuos por pulverização catódica. Em particular, nas deposições realizadas com 300W e 5h, obteve-se um recobrimento total dos substratos de Ti poroso, quer na sua superfície quer no interior dos poros.

# Abstract

The main objective of this work was to improve the performance of porous titanium implants through the deposition of a thin film of hydroxyapatite film by r.f. magnetron sputtering. To achieve this goal, the thin hydroxyapatite films should completely cover the surface of the implants and have adequate chemical composition, structure and morphology.

In this work, thin films were deposited over Si, dense Ti and porous Ti substrates by sputtering a hydroxyapatite target. Initially, a set of depositions was performed in order to select the best set of deposition parameters. The deposited film had a low degree of crystallinity and only the CaO phase was detected by x-ray diffraction. The P content of the films was lower than the content of this element in stoichiometric hydroxyapatite. Annealing of the films at 500 and 600 °C led to the formation of hydroxyapatite and calcium phosphate. However, annealing also led to partial peeling of the films, and even total peeling at higher temperature.

Immersion tests in SBF were performed in order to evaluate the performance of the films in a physiological environment. Complete peel-off of the films was observed after four days of immersion, whether the samples were previously annealed or not. This result was attributed to the very low adhesion of the coatings on Si substrates, which was confirmed by indentation tests with low loads.

The continuity of the films deposited over porous Ti substrates was evaluated by EDS. In spite of the large pore dimensions, it was possible to completely recover the substrates even within the pores. The best results were obtained with the film deposited with a target power of 300 W and 5h.

# Índice

<b>Índice</b> .....	<b>iv</b>
<b>Índice de Figuras</b> .....	<b>vii</b>
<b>Índice de Tabelas</b> .....	<b>xi</b>
<b>Introdução</b> .....	<b>1</b>
<b>Capítulo 1</b> .....	<b>3</b>
<b>1.1. Biomateriais</b> .....	<b>4</b>
1.1.1. Um pouco de história.....	4
1.1.2. Requisitos .....	5
1.1.2.1. Aplicações em Medicina: Implantes.....	6
<b>1.2. Materiais Utilizados</b> .....	<b>7</b>
1.2.1. Titânio .....	7
1.2.2. Hidroxiapatite.....	8
1.2.2.1. Biocompatibilidade .....	12
1.2.2.2. Hidroxiapatite como revestimento.....	12
<b>Capítulo 2</b> .....	<b>15</b>
<b>2.1. Pulverização Catódica</b> .....	<b>16</b>
2.1.1. Equipamento de deposição .....	19
2.1.2. Procedimento de deposição.....	20
<b>2.2. Materiais e Métodos</b> .....	<b>22</b>
2.2.1. Alvo.....	22
2.2.2. Substratos.....	22

<b>2.3. Técnicas de Caracterização</b> .....	<b>24</b>
2.3.1. Microsonda electrónica .....	24
2.3.2. Espessura e Perfilometria.....	25
2.3.3. Difracção de Raios X.....	26
2.3.4. Nanoindentação .....	28
2.3.5. Morfologia .....	29
2.3.5.1. Microscopia de varrimento electrónico .....	29
2.3.5.2. Microscopia de força atómica .....	30
2.2.6. Teste de indentação deslizante .....	32
<b>2.4. Tratamento térmico</b> .....	<b>33</b>
2.4.1. Forno eléctrico.....	33
<b>2.5. Testes <i>in vitro</i></b> .....	<b>35</b>
<b>Capítulo 3</b> .....	<b>36</b>
<b>3.1. Introdução</b> .....	<b>37</b>
<b>3.2. Deposições preliminares</b> .....	<b>39</b>
3.2.1. Morfologia .....	40
3.2.2. Composição Química.....	43
3.2.3. Estrutura .....	45
3.2.4. Conclusões parciais .....	47
<b>3.3 Segunda etapa de deposições</b> .....	<b>48</b>
3.3.1. Morfologia .....	48
3.3.2. Composição química .....	50
3.2.3. Estrutura .....	54
3.2.4. Dureza e modo de elasticidade.....	58

3.2.5. Conclusões parciais .....	59
<b>3.3. Deposições finais .....</b>	<b>60</b>
3.3.1. Morfologia .....	60
3.3.2. Composição química .....	65
3.3.3. Estrutura .....	68
3.3.4. Dureza e modo de elasticidade.....	69
3.3.5. Teste <i>in vitro</i> .....	70
3.3.6. Adesão .....	73
3.2.7. Conclusões parciais .....	75
<b>Conclusão .....</b>	<b>77</b>
<b>Bibliografia.....</b>	<b>79</b>

# Índice de Figuras

Figura 1: Dedo do Cairo [3]. .....	4
Figura 2: : Estrutura da hidroxiapatite: célula unitária (a); eixo do c (b) [12]. .....	10
Figura 3. Esquema da deposição por plasma spray [19]. .....	13
Figura 4: Esquema da pulverização catódica (modificada de: [28]). .....	17
Figura 5: Edwards Coating System E306A [32]. .....	20
Figura 6. Amostras de titânio poroso (a) comercialmente puro (b), decapado. .....	23
Figura 7: Diagrama de uma microssonda (modificada de: [34]). .....	25
Figura 8: Esquema de um perfilómetro (modificada de: [35]). .....	26
Figura 9: Esquema da lei de Bragg [37]. .....	27
Figura 10: Geometria Bragg-Brentano [modificado de 37]. .....	28
Figura 11: Esquema do AFM de modo contacto (modificada de: [45]). .....	31
Figura 12. SEM do substrato de Si (a) e do alvo de HA (b). .....	40
Figura 13. SEM dos revestimentos depositados durante: 30 min (a); 60 min (b); 90 min (c); 120 min (d), a 300 W. .....	41
Figura 14. S SEM dos filmes depositados a 300 W durante 90 min com (a) e sem (b) polarização de 50V. ....	41
Figura 15. SEM dos filmes depositados a 400 W durante 30 (a) e 60 min (b) .....	42
Figura 16. Topografia AFM dos filmes depositados a 300 W durante 90 min com (a) e sem (b) polarização de 50V. ....	42
Figura 17. Análise qualitativa da composição química do alvo através do EDS. ....	43

Figura 18. EDS dos revestimentos depositados durante: 30 min (a); 60 min (b); 90 min (c); 120 min (d), a 300 W. ....	44
Figura 19. EDS dos filmes depositados a 300 W durante 90 min com (a) e sem (b) polarização a 50V, respectivamente. ....	44
Figura 20. EDS dos filmes depositados a 400 W durante 30 (a) e 60 min (b), respectivamente. ....	44
Figura 21. Difractogramas de raios X dos revestimentos depositados durante 30 min, 60 min, 90 min e 120 min, a 300 W. ....	45
Figura 22. Difractogramas de raios X dos revestimentos depositados durante 30 min, 60 min, 400 W. ....	46
Figura 23. Difractogramas de raios X dos revestimentos depositados a 300 W durante 90 min com e sem polarização de 50V, respectivamente. ....	46
Figura 24. Imagens do SEM com uma ampliação 3000X dos filmes depositados durante: 2h (a); 3h (b); 4h (c). ....	49
Figura 25. Imagens do SEM com uma ampliação de 750 e 3000X dos filmes depositados durante: 2h (a, b); 3h (c, d); e 4h (e, f) após recozimento a 500 °C. ....	52
Figura 26. EDS dos filmes revestidos durante 1 (a) e 2h (b) com uma potência de 400 W sobre o alvo. ....	51
Figura 27. EDS do revestimento depositado durante 2 h antes (a) e após (b, c) recozimento a 500 °C. ....	52
Figura 28. EDS do revestimento depositado durante 3 h antes (a) e após (b, c, d) recozimento a 500 °C. ....	53
Figura 29. EDS do revestimento depositado durante 4 h antes (a) e após (b, c, d) recozimento a 500 °C. ....	53
Figura 30. Difractogramas de raios X dos filmes de HA com diferentes tempos de deposição. ....	54
Figura 31. Difractogramas de raios X dos filmes de HA com tempo de deposição de 2h após deposição e depois de recozidos a 500 e 600 °C. ....	55

Figura 32. Difractogramas de raios X dos filmes de HA com tempo de deposição de 3h e sujeitos a recozimento.....	55
Figura 33. Difractogramas de raios X dos filmes de HA com tempo de deposição de 4h e sujeitos a recozimento.....	56
Figura 34. Curvas carga-deslocamento dos filmes de HA a diferentes tempos de deposição.....	57
Figura 35. Imagens do SEM com uma ampliação de 750 e 3000X dos filmes depositados sobre Si durante: 3h (a, b) e 5h (c, d).....	60
Figura 36. Imagens topográficas em AFM dos revestimentos depositados em Si durante: 3h (a, b) e 5h (c, d). .....	61
Figura 37. Imagens do SEM com uma ampliação de 750 e 1500X dos filmes de HA depositados em Ti denso durante: 3h (a, b) e 5h (c, d).....	62
Figura 38. Imagens topográficas em AFM dos revestimentos depositados em Ti denso durante: 3h (a, b) e 5h (c, d). .....	63
Figura 39. Imagens do SEM com uma ampliação de 25 e 100X dos substratos de Ti poroso; antes da deposição (a, b); com 3h (c, d) e 5h de deposição (e, f). .....	64
Figura 40. EDS do filme depositado em Si durante 3h numa zona de filme (a), num buraco (b), e no filme depositado com 5h (c). .....	65
Figura 41. EDS dos filmes depositados em Ti denso durante 3h (a) e 5h (b) e sobre Ti poroso durante 3h (c) e 5h(d).....	66
Figura 42. Difractogramas de raio X dos filmes de HA depositados em titânio durante 3 e 5h.....	68
Figura 43. Curvas carga-deslocamento dos filmes de HA a diferentes tempos de deposição.....	68
Figura 44. SEM e EDS dos filmes depositados com 3h após imersão em SBF durante 4 dias: no estado tal como depositado (a e b) e após recozimento a 500 °C durante 1 hora (c). .....	70
Figura 45. EM e EDS dos filmes depositados com 5h após imersão em SBF durante 4 dias: no estado tal como depositado (a, b, c e d) e após recozimento a 500 °C durante 1 hora (e). .....	71

- Figura 46. Gráficos de forças obtido no filme de 3h em Si com carga máxima de 2N (a) e fotografias da zona inicial (b) e da zona central (c) de uma indentação com carga máxima de 1N no mesmo filme. .... 72
- Figura 47. Gráficos de forças obtido no filme de 5h em Si com carga máxima de 2N (a) e fotografias da zona inicial (b) e da zona central (c) de uma indentação com carga máxima de 1N no mesmo filme. .... 73
- Figura 48. Gráficos de forças obtido no filme de 3h em Ti com carga máxima de 2N (a) e fotografias de uma zona central de uma indentação com carga máxima de 1N (b) no mesmo filme..... 74

# Índice de Tabelas

Tabela 1: Propriedades do Titânio [9].....	8
Tabela 2. Propriedades da Hidroxiapatite [13]. .....	11
Tabela 3. Condições de deposição utilizadas durante a deposição dos filmes. .....	21
Tabela 4: Técnicas de caracterização da superfície dos filmes.....	24
Tabela 5. Comparação da concentração iónica e pH entre o SBF e o plasma humano [46].....	35
Tabela 6. Composição detalhada do SBF [46]. .....	35
Tabela 7. Espessura e condições de deposição dos filmes de HA. ....	39
Tabela 8. Composição química medida por microsonda electrónica dos filmes depositados com 120 e 240 min. ....	51
Tabela 9. Propriedades mecânicas dos revestimentos depositados. ....	59
Tabela 10. Composição química medida por microsonda electrónica dos filmes depositados com 120 e 240 min. ....	65
Tabela 11. Estimativa qualitativa (EDS) dos rácios atómicos P/(P + Ca) e Ti/(Ti + Ca) de diferentes zonas dos revestimentos. ....	68
Tabela 12. Propriedades mecânicas dos revestimentos depositados.....	70

# Introdução

Os biomateriais têm recebido muito interesse e pesquisa intensiva nas últimas décadas graças à sua capacidade de substituir e mimetizar órgãos e partes do organismo. Com o aumento da esperança média de vida da população e o aumento do número de acidentes automobilísticos, o seu uso tem vindo a melhorar consideravelmente a qualidade de vida da população mundial.

Actualmente, o titânio e as suas ligas são um material amplamente utilizado em aplicações biomédicas, nomeadamente em implantes para a substituição de tecido duros. A sua boa biocompatibilidade, módulo de Young muito semelhante ao osso, resistência à corrosão e o facto de não gerar resposta inflamatória ou imunológica são os factores preponderantes para tal uso [1].

Ao contrário dos tecidos biológicos, que são maioritariamente renovados naturalmente, os materiais implantados não possuem essa característica. Assim, e apesar das excelentes propriedades mecânicas e boa biocompatibilidade do titânio, é necessário modificar a sua superfície de forma a melhorar a biocompatibilidade e a promover uma melhor osteointegração. Outro problema dos implantes de titânio é a possibilidade de libertarem iões metálicos, prejudiciais para o paciente, assim torna-se essencial o seu revestimento.

Os fosfatos de cálcio são materiais com excelentes propriedades de biocompatibilidade e bioactividade; destes, devido às suas propriedades químicas similares ao osso e ser uma barreira à difusão de iões, a hidroxiapatite (HA) é o material eleito como constituinte dos revestimentos. As superfícies modificadas com HA vão fornecer aos implantes propriedades bioactivas e biocompatíveis que levam a acelerar a cicatrização óssea. Estes revestimentos vieram substituir os antigos cimentos ósseos. Como induzem uma rápida estabilidade ao implante vieram aumentar o sucesso clínico, sendo que a sua taxa de insucesso inferior a 2% [2]. Implantes com estas características são de facto benéficos para o paciente, visto conferirem fixação biológica, porém ainda há muito a desenvolver nesta área. Deste modo nas ultimas décadas investigadores e cientistas têm vindo a desenvolver e a aplicar diversas técnicas de deposição a fim de melhorar a integração dos implantes, evitando rejeições e a necessidade de substituição do mesmo.

O principal objectivo deste projecto é melhorar a performance de implantes de titânio poroso através da deposição de filmes de hidroxiapatite na sua superfície usando a técnica de pulverização catódica por radiofrequência em modo magnetron (PC). Para tal é necessário garantir uma cobertura completa e uniforme na superfície do titânio poroso, bem como uma composição química, estrutura cristalina e morfologia adequadas. A fim de melhorar as características do filme recorre-se ao recozimento dos filmes.

Este trabalho foi desenvolvido em três etapas sucessivas. Numa primeira fase os filmes foram depositados em substratos de silício, por pulverização catódica. Esta fase visou otimizar as condições de deposição, variando potência e tempo de deposição, realizando-se a caracterização preliminar dos filmes sob substratos de silício (composição química, estrutura, espessura e morfologia da superfície). Foi necessária uma segunda fase para validar os parâmetros escolhidos e, com o intuito de melhorar a cristalinidade dos revestimentos, recozer os filmes e decidir quais os parâmetros ideais de recozimento. Numa fase final, procedeu-se à deposição do filme em substratos de silício e titânio denso e poroso, seguindo-se a caracterização dos mesmos. Os filmes de silício, com e sem recozimento, foram imersos um líquido que simula fluidos biológicos, a fim de simular o seu comportamento no organismo.

# **Capítulo 1**

## **Revisão Bibliográfica**

Para uma melhor compreensão do trabalho realizado, neste capítulo é feita uma contextualização ao tema e materiais utilizados no decorrer deste projecto.

## 1.1. Biomateriais

Um biomaterial consiste num material natural ou sintético, compatível com o sistema biológico, utilizado para o substituir, total ou parcialmente. O principal critério a ter em conta ao escolher um biomaterial para aplicações biomédicas é a sua biocompatibilidade, isto é, a capacidade de integrar em meios biológicos sem causar danos. É essencial conhecer também as suas propriedades (dureza, resistência à corrosão, coeficiente de atrito, resistência térmica, resistência ao desgaste) de forma a utiliza-los correctamente. No âmbito dos biomateriais para substituição dos tecidos duros é crucial que estes mimetizem a função anatómica que vão substituir.

### 1.1.1. Um pouco de história

A área dos biomateriais é das áreas científicas com maior evolução nos últimos anos. Estes materiais são usados em medicina, dentária e biotecnologia. Porém engane-se quem achar que estes materiais só começaram a ser usados na actualidade. Apesar do conceito de biomaterial só ter aparecido há cerca de 50 anos, já desde há mais de 3.000 anos se usam biomateriais. O caso mais conhecido é o de uma múmia egípcia, encontrada pelos arqueólogos britânicos do Centro de Egiptologia Biomédica da Universidade de Manchester, que por um qualquer motivo perdeu o primeiro pododáctilo, sendo este substituído por um dedo feito de couro e madeira. Esta prótese, figura 1, que serviu para devolver a mobilidade à mulher é assim considerada a primeira prótese feita pelo ser humano [3].



Figura 1: Dedo do Cairo [3].

Sabe-se também que as civilizações antigas (chineses, astecas, romanos) já usavam ouro, marfim e madeira para substituir dentes. Relativamente aos metais, já em 1755 se usava ferro e latão para o restauro de fémures fracturados [4].

A primeira tentativa de substituição da anca remonta a 1891, por Theodore Gluck, não sendo bem sucedida. Após isso, de 1920 a 1950, muitos foram os cirurgiões a tentar desenvolver uma prótese com sucesso, mas foi John Charnley o primeiro cirurgião a ser realmente bem sucedido. Charnley foi também um pioneiro no uso de materiais poliméricos em conjunto com metálicos, alcançando assim taxas de sucesso ainda maiores [5].

A tecnologia utilizada nestas próteses foi o alicerce para outro tipo próteses, e entre 1968 a 1972 obtiveram-se resultados favoráveis para as próteses do joelho [5]. Desde então houve uma grande evolução tecnológica e as mais diversas articulações podem ser substituídas por implantes. Assim, o estudo dos materiais constituintes é fundamental para o avanço e maior sucesso das próteses, melhorando assim a qualidade de vida dos pacientes.

### 1.1.2. Requisitos

Os biomateriais são todo o tipo de materiais, desde metais a cerâmicos, de origem natural ou sintética, inertes do ponto de vista biológico e que não causam efeito nocivo no organismo. São compatíveis com o sistema biológico e são utilizados para substituir parte ou a totalidade desse sistema de forma segura, confiável, económica e fisiologicamente aceitável [4]. Os principais requisitos de um biomaterial são:

- **Biocompatibilidade:** o material não deve ser carcinogénico, pirogénico, tóxico, degradável (a menos que seja esse o seu propósito); não deve causar reacções alérgicas nem inflamatórias e deve ser compatível com o sangue. Por fim não deve libertar ou lixiviar componentes solúveis para o sistema vivo, a menos que seja esse o seu fim.
- **Esterilização:** o material deve ser estéril e não deve ser destruído ou alterado pelas técnicas de esterilização (como autoclavagem, calor seco, radiação ou óxido de etileno).
- **Características:** o material deve ter força mecânica, propriedades superficiais e densidade adequadas à sua aplicação. Deve também ser quimicamente inerte e estável.
- **Processo de fabrico:** o material deve ter a capacidade de ser produzido de forma barata reproduzível e de fácil fabricação em grande escala [6,7].

Para qualquer aplicação médica a biocompatibilidade é o factor crucial ao sucesso do implante. A biocompatibilidade é a capacidade de um material realizar uma resposta apropriada no hospedeiro para a aplicação específica sem causar danos nos tecidos adjacentes [7].

Um implante é um ser estranho ao organismo, e como tal pode provocar respostas imunitárias indesejáveis, podendo levar à sua rejeição. A sua aceitação pelo organismo está extremamente condicionada às características da sua superfície.

Assim sendo, após a sua implantação, este não deve afectar negativamente o ambiente biológico onde está inserido, nem ser afectado pelos tecidos e fluidos do meio. Deve realizar a tarefa para que foi concebido sem causar cancro, trombose, destruição de enzimas, danos nos tecidos adjacentes e alterações de proteínas plasmáticas [6].

Em suma um biomaterial para ser utilizado como implante deve ser inerte em meio biológico, resistente a impactos, evitando roturas e fracturas durante o uso; não deve reagir com o organismo, nem produzir resíduos tóxicos; não deve variar as suas características específicas quando sujeitas a variações no ambiente em que se encontram (temperatura, pH), a menos que essa variação seja desejada; não deve produzir reacções alérgicas, carcinogénicas ou irritações [7]. É importante uma compreensão da estruturas e propriedades do tecido que o implante vai substituir de modo a escolher o melhor material para a função específica.

### **1.1.2.1. Aplicações em Medicina: Implantes**

Os implantes são utilizados para substituir tecidos danificados ou destruídos em processos patológicos, acidentes e em pacientes com deficiências de nascença ou desenvolvimento anormal. Este deve realizar as suas funções no organismo mantendo sempre as suas propriedades químicas, físicas e bioquímicas estáveis.

O tipo de material, comportamento no organismo e o desenho do implantes são os factores que condicionam o seu bom ou mau desempenho. Quando inseridos no organismo podem ocorrer efeitos adversos, quer no implante quer no tecido. Os produtos de degradação do biomaterial podem provocar inflamação dos tecidos, originando respostas imunitárias que levam à destruição do biomaterial por parte do organismo. Esta resposta varia consoante o paciente, dependendo do estado de saúde, peso, sexo, idade, hábitos comportamentais e alimentares. A reacção dos tecidos é influenciada principalmente pela natureza física e química do implante e o local em que será inserido [7].

## 1.2. Materiais Utilizados

Em resposta à actual necessidade de novos materiais, com combinações de propriedades estruturais quase impossíveis de existirem naturalmente, surgiram novos materiais como os revestimentos.

Nos revestimentos, em que um dos componentes – filme fino – é depositado sobre outro – o substrato. O comportamento deste novo material depende tanto das propriedades individuais de cada componente, como da estrutura e propriedades da interface. Através da selecção dos parâmetros de deposição conseguimos então criar materiais com as características desejadas.

### 1.2.1. Titânio

O titânio é um metal de transição leve que se tornou atractivo graças ao desenvolvimento da industria aeroespacial, a partir da metade do século XX. Sendo usado em várias áreas de engenharia, como na engenharia biomédica, graças às suas excelentes propriedades físicas aliadas à sua grande biocompatibilidade, elevada resistência mecânica, durabilidade, baixa densidade, atoxicidade e alta força específica. É considerado o material metálico bioinerte de melhor desempenho clínico em implantes de tecidos duros. A sua atoxicidade, que lhe confere excelente biocompatibilidade, e a sua resistência à corrosão, que limita a quantidade de iões de titânio libertados nos tecidos circundantes, justificam o seu uso [8,9].

Quanto à sua estrutura, o titânio é um material alotrópico: à temperatura ambiente e até os 882 °C possui uma estrutura cristalina hexagonal – fase alfa; a partir dessa temperatura a estrutura torna-se cubica de corpo centrado – fase beta. Na tabela 1 encontram-se algumas das propriedades físicas do titânio [8].

Os metais exibem uma bioactividade limitada, não estabelecendo uma forte ligação química entre a superfície do implante e o tecido ósseo. Consequentemente o implante pode ter problemas de fixação bem como respostas inflamatórias inadequadas [9].

Recentemente, foi descoberta uma melhor fixação do titânio ao osso quando este se encontra no estado poroso, visto a superfície porosa do metal contribuir para a formação de uma ligação estrutural e funcional entre o osso e o implante, fundamental para a sua boa implementação. Este biomaterial tem também a vantagem de apresentar uma boa

compatibilidade com os tecidos vizinhos, garantindo estabilidade ao implante por um longo período de tempo [8].

Tabela 1: Propriedades do Titânio [9].

<b>Propriedades do Titânio</b>	
<b>Número atômico</b>	22
<b>Massa atômica</b>	47,90 u.
<b>Estrutura cristalina</b>	$\alpha$ : hexagonal compacta (< 882,5°C) $\beta$ : cúbica de corpo centrado (> 882,5°C)
<b>Cor</b>	Cinza
<b>Densidade</b>	4,51 g/cm <sup>3</sup>
<b>Ponto de fusão</b>	1688 ± 10°C
<b>Ponto de ebulição</b>	3260°C
<b>Dureza</b>	HBR 70 a 74
<b>Módulo de cisalhamento</b>	45 GPa
<b>Resistência à tracção</b>	520 MPa
<b>Configuração electrónica externa</b>	3d <sup>2</sup> 4s <sup>2</sup>
<b>Coefficiente de expansão térmica</b>	8064x10 <sup>-6</sup> /°C
<b>Electronegatividade</b>	1,6
<b>Resistência eléctrica</b>	46,8 W.cm

A libertação de iões devido à oxidação de alguns implantes pode ser tóxica ou nociva para os tecidos e provocar dores e inflamações. Assim, afim de diminuir a rejeição dos implantes de titânio recorre-se à modificação da sua superfície. Revestir com cerâmicos bioactivos pode ser uma solução para a estabilização dos implantes e a fixação permanente da prótese. Dai que sejam feitos grandes esforços para o desenvolvimentos de novos métodos de deposição de revestimentos de hidroxiapatite em substratos metálicos biocompatíveis, de forma a melhorar a resposta clinica dos implantes de substituição óssea.

Das suas aplicações em medicina destacam-se o seu uso em bombas para corações artificiais, marcapassos, partes de válvulas do coração, próteses dentárias e audiológicas, e especialmente em próteses e implantes e ossos.

### 1.2.2. Hidroxiapatite

O interesse na utilização de materiais biocerâmicos como revestimento de outros materiais, metais e suas ligas, tem aumentado consideravelmente nos últimos anos. Com esta combinação conseguem-se

boas propriedades de osteointegração (revestimento) e melhores propriedades mecânicas (substrato), permitindo ao implante promover simultaneamente interações biomecânicas e bioquímicas com o organismo.

A composição química similar com o tecido ósseo confere aos biocerâmicos à base de cálcio alto grau de biocompatibilidade. Factores como o coeficiente Ca/P, a estrutura cristalográfica, cristalinidade, porosidade e ambiente fisiológico específico vão condicionar o seu comportamento *in vivo*. Destes, a hidroxiapatite sintética é o fosfato de cálcio utilizado como substituto do osso em implantes graças à sua perfeita biocompatibilidade, bioactividade, possibilidade de biodegração e osteointegração [10].

Na hidroxiapatite,  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ , os iões de cálcio são rodeados por iões fosfato e iões hidróxido; dois tetraedros de fosfato ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) ligam-se a três iões de cálcio ( $\text{Ca}^{2+}$ ) que, em ambiente aquoso reagem para formar a HA. São os iões cálcio e fosfato os responsáveis pelo equilíbrio iónico entre o fluido biológico e a cerâmica. As ligações entre os átomos da HA têm carácter misto iónico-covalente [11]. Este biomaterial pode ser sintetizado tanto a altas como a baixas temperaturas. Quando sintetizado a altas temperaturas possui boa cristalinidade e cristais de tamanho grande, a alta cristalinidade implica uma reabsorção mais lenta e conseqüentemente uma osteointegração mais lenta. Se forem sintetizadas a baixa temperatura possuem baixa cristalinidade e cristais com um tamanho reduzido, a sua reabsorção pelo organismo é mais rápida evitando uma resposta inflamatória significativa. É também por esta via (húmida) que se sintetizam HA com características similares às do tecido ósseo, diferindo das hidroxiapatites sintetizadas a altas temperaturas [10].

A hidroxiapatite possui uma estrutura cristalina hexagonal, figura 2, de grupo espacial  $\text{P}_{63}/\text{m}$ , com parâmetros de rede:  $a = b = 0,9423\text{nm}$ ;  $c = 0,6875\text{nm}$  [10].

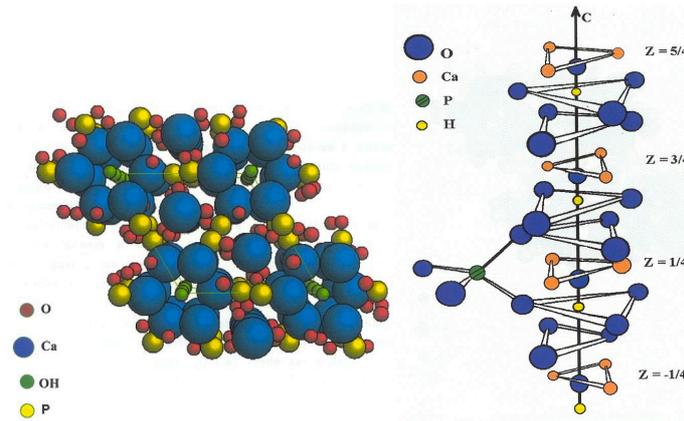


Figura 2: : Estrutura da hidroxiapatite: célula unitária (a); eixo do c (b) [12].

Cada célula unitária de HA contém dez íons cálcio, seis deles encontram-se em triângulos equiláteros num plano perpendicular ao eixo c, e os restantes encontram-se em dois canais perpendiculares ao plano basal. Formam-se colunas sobre a direcção c, através do empilhamento dos triângulos equiláteros de íons óxido com os triângulos equiláteros de íons cálcio, que se ligam entre si através dos íons fosfato. Os átomos hidroxilo, ocupam apenas 50% das posições estatisticamente possíveis, estão situados pouco abaixo do plano formado pelos íons de cálcio. A ligação O-H forma um ângulo de aproximadamente  $30^\circ$  com o eixo c. Dois dos átomos de oxigénio dos íons fosfato ficam paralelos à direcção c e os restantes encontram-se no plano perpendicular à mesma. É o arranjo destes tetraedros que permite a formação dos dois canais ocupados pelos íons cálcio. Nestes canais os íons cálcio estão coordenados a seis átomos de oxigénio pertencentes a diferentes tetraedros do fosfato e a outros três átomos de oxigénio relativamente distantes [12].

Não é incomum existirem hidroxiapatites não estequiométricas já que a natureza química da HA permite a substituição da sua estrutura. O cálcio pode ser substituído por alguns metais e os grupos hidroxilo por carbonatos, fluoretos, cloretos. Estas trocas vão alterar a cristalinidade, parâmetros de rede, dimensões dos cristais, textura da superfície, estabilidade e solubilidade da estrutura da HA. Porém, algumas alterações são vantajosas para o fim dado à mesma. O flúor é um importante substituto na hidroxiapatite, este substitui os grupos OH<sup>-</sup>, tornando a estrutura mais hexagonal, mais estável e menos solúvel. Os carbonatos têm também um papel importante, pois quando incorporados na estrutura da hidroxiapatite, substituindo os íons fosfato (carboapatites sintéticas de tipo B), vão torna-la ainda mais similar ao tecido ósseo e dentário. A cristalinidade da HA não é alterada, contudo o processo de dissolução da superfície pode ser acelerado [10].

Existe hidroxiapatite densa e porosa, a HA densa possui um módulo de Young, E, compreendido entre 40 a 115 GPa, e resistência à compressão de aproximadamente 290 MPa; a HA porosa não é apropriada em aplicações sujeitas a cargas elevadas.

Na tabela 2, estão indicadas algumas das propriedades físicas gerais da hidroxiapatite . A HA é o material cristalino com maior estabilidade e menor solubilidade das apatites. Adicionando a isso a ausência de toxicidade local ou sistêmica, ausência de resposta a corpos estranhos e a habilidade de se ligar a tecido hospedeiro ficamos com um biomaterial ideal para revestimentos de implantes.

Tabela 2. Propriedades da Hidroxiapatite [13].

Propriedades da Hidroxiapatite	
<b>Dureza</b>	5 (escala de Mohs)
<b>Temperatura de fusão</b>	1470 °C
<b>Densidade</b>	3,16 g/cm <sup>3</sup>
<b>Volume da célula unitária</b>	527,59 Å
<b>Clivagem</b>	Pobre em {0001} e {1010}
<b>Produto de solubilidade</b>	2,35x10 <sup>-59</sup>
<b>Fractura</b>	Concooidal
<b>Tenacidade</b>	Frágeis

As vantagens do uso da hidroxiapatite em implantes são várias, entre as quais:

- Actividade e compatibilidade biológica (componentes químicos normais aos ambientes biológicos);
- Melhora a adesão osso/implante logo a fixação biológica no tecido é mais rápida;
- Baixo “*stress shielding*”;
- Não é tóxica e não transmite doenças;
- As propriedades mecânicas de elasticidade são relativamente semelhantes ao osso;
- Boa compatibilidade quer em tecidos duros quer em tecidos moles;
- Pode adsorver biomoléculas na superfície para melhorar a respostas dos tecidos;
- Condução mínima de calor;
- Boa resistência à compressão;
- Rigidez;
- Elevada resistência ao desgaste [14].

Porém, como todos os materiais tem limitações:

- Baixa tenacidade à fractura;
- Fragilidade;
- Não sustenta cargas elevadas;
- Biodegradabilidade quando sujeita a condições biológicas adversas;
- Baixa dissolução;
- Reduzida resistência à tracção [14].

### **1.2.2.1. Biocompatibilidade**

A hidroxiapatite é o fosfato de cálcio com menor produto de solubilidade, sendo até menor que o do osso. Esta quando em contacto com os tecidos vivos provoca vários tipos de interacção: a partir dos iões presentes nos fluidos orgânicos circundantes, induz a formação de apatites na sua superfície; segue-se a absorção de proteínas e células na superfície do biomaterial; a reabsorção do material e formação do tecido ósseo [15].

O processo de reabsorção do biomaterial varia do que ocorre naturalmente devido essencialmente às diferenças de textura dos materiais. Os cristais do osso mineral são muito finos e conseqüentemente possuem elevada área superficial. Enquanto que a HA é composta por partículas mais espessas, logo com menor área superficial. Assim, enquanto que estrutura óssea é dissolvida e digerida pelos ácidos e enzimas produzidos nos osteoclastos, as partículas de HA são inicialmente degradadas em cristais e só depois dissolvidas [15,16].

### **1.2.2.2. Hidroxiapatite como revestimento**

Um dos maiores problemas no uso de revestimentos de hidroxiapatite é a sua fraca adesão ao substrato. Esta é causada pela diferença na estrutura, módulo de elasticidade e coeficiente de expansão do substrato e do filme [17].

A fim de melhorar a resposta dos tecidos, novas formas de deposição têm sido investigadas/desenvolvidas, com o objectivo otimizar as propriedades do revestimento, reduzir o *stress* na interface das camadas e melhorar a adesão do filme ao substrato.

O método mais utilizado para a deposição de filmes em implantes é o plasma *spray*, esquematizado na figura 3. Esta técnica é amplamente utilizada pois possui uma alta taxa de deposição e baixo custo, comparativamente com os outros processos [2]. A deposição por esta

técnica usa um arco eléctrico como fonte de calor. Este é resultante de uma ruptura dieléctrica de um gás, produzindo uma descarga de plasma. Esta descarga ocorre no espaço preenchido pelo gás (árgon, nitrogénio, hidrogénio ou hélio) entre dois eléctrodos. Este processo aumenta a temperatura do gás até se atingirem valores muito elevados, provocando a dissociação de moléculas, átomos e a ionização do gás. A chama de plasma formada é basicamente capaz de fundir ou vaporizar praticamente qualquer substância [18].

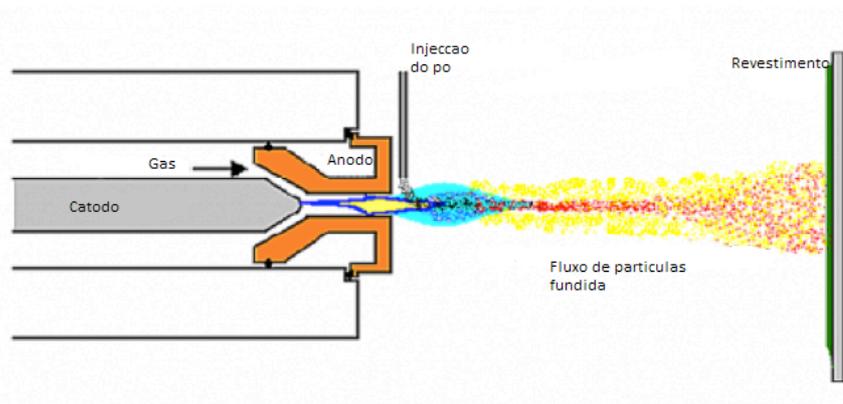


Figura 3. Esquema da deposição por plasma *spray* [19].

Os revestimentos produzidos por esta técnica têm boas propriedades superficiais: são densos, fortes, limpos e pouco porosos. O seu uso tem a grande vantagem de pulverizar materiais com elevado ponto de fusão. É um dos processos de revestimento mais versáteis e tem uma vasta gama de aplicações como: protecção de superfícies expostas à corrosão, oxidação, desgaste, altas temperaturas, recuperação de partes desgastadas do substrato e revestimento de biomateriais metálicos e cerâmicos [18,19]. Tem porém a desvantagem do seu elevado custo e complexidade do processo [20]. Relativamente aos filmes estes podem ter problemas de adesão entre substrato e revestimento, de uniformidade na espessura e de integridade e composição do filme [21]. Como é um processo que utiliza altas temperaturas, pode ainda causar decomposição e alterações da estequiometria e propriedades químicas da hidroxiapatite [22].

Outras técnicas como a deposição por feixe de iões e a deposição por sol-gel são também usadas para as deposições. Deposição por feixe de iões produz revestimentos finos de alta densidade e adesão superior [23]. Através da técnica de sol-gel obtém-se um bom controlo da estequiometria e composição da HA. Porém pode existir uma fase de separação entre o carbono e o fosfato que a constituem [24].

Uma outra técnica, que embora ainda não seja utilizada na produção comercial dos revestimentos, está a ser investigada e tem-se mostrado promissora é a pulverização catódica em modo magnetron. Com esta técnica produzem-se filmes de boa aderência, densidade e espessura apropriada, boa suavidade, uniformidade e homogeneidade tanto em estrutura como em composição [17,25]. O revestimento mantém também estequiometria e propriedades químicas semelhantes ao alvo [22]. Todavia estes filmes são amorfos, pelo que precisam de tratamento por calor para passarem para uma forma cristalina [21].

A cristalinidade do filme é um factor preponderante no correcto crescimento do tecido ósseo. Um revestimento de hidroxiapatite com elevada cristalinidade promove uma reabsorção mais lenta, gerando uma osteointegração mais baixa. Por sua vez, um revestimento com baixa cristalinidade dá origem a uma reabsorção muito elevada da hidroxiapatite, que pode induzir uma má produção de osso. Assim, os valores ideais de cristalinidade variam entre os 50 e 70% [26].

# **Capítulo 2**

## **Materiais e Métodos**

O presente capítulo trata os materiais e a metodologia utilizada para a produção e caracterização de filmes depositados por pulverização catódica, de forma a auxiliar a compreensão e interpretação dos resultados.

## 2.1. Pulverização Catódica

De forma a produzir revestimentos com melhores propriedades, uma vasta gama de técnicas de produção de revestimentos tem sido estudada. Sendo que cada processo difere em vários parâmetros, como pressão, temperatura e tempo de deposição. É através da variação destes parâmetros que conseguimos criar materiais com as características desejadas.

As técnicas mais utilizadas para produzir este tipo de revestimentos são: pulverização catódica, plasma spray, processos de sol – gel e deposição por feixe de iões [15].

Neste trabalho para a deposição dos filmes utiliza-se a técnica de **pulverização catódica** (“*Sputtering*” – PC). Esta técnica insere-se nos processos de deposição física em fase de vapor (“*Physical Vapour Deposition*” – PVD), e de forma geral tem como objectivo transmitir átomos de um alvo para um substrato criando um filme fino sobre ele. Este processo compreende essencialmente três fases:

1. Passagem do estado sólido para o estado gasoso do material a depositar;
2. Transporte do vapor do alvo para o substrato;
3. Condensação do vapor na superfície do substrato com a consequente formação.

Através do uso de baixas pressões e de um elevado campo eléctrico, um alvo (material que formará o revestimento) é bombardeado por iões provocando a ejeção de átomos do material, que são depois depositados no substrato [27].

A pulverização catódica pode ter várias variantes: com ou sem polarização do substrato; de corrente directa ou de **radiofrequência**; díodo, tríodo ou **magnetron**; reactiva ou **não reactiva**. Cada variante é escolhida consoante as necessidades do material pretendido bem como as características do alvo. A variante utilizada neste trabalho foi a pulverização catódica por radiofrequência em modo magnetron. Note-se que a base do processo de pulverização é a mesma em todas as variantes. Na figura 4 temos um esquema do processo de pulverização catódica.

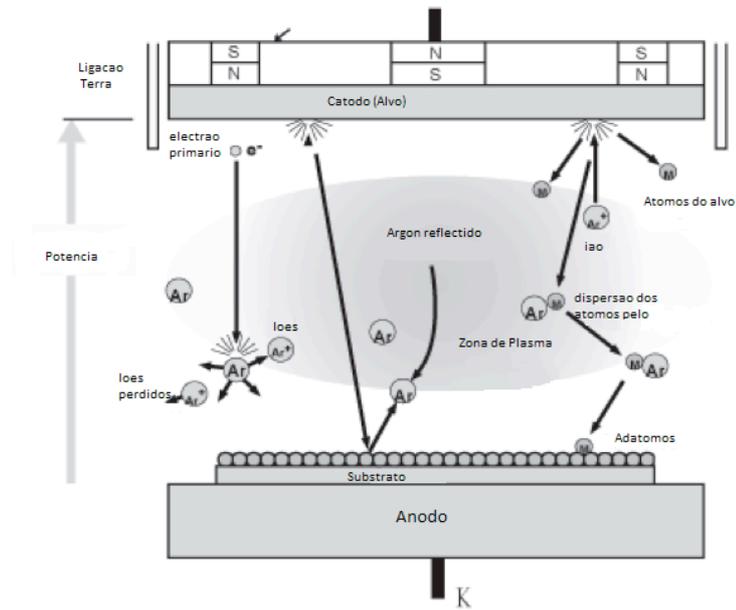


Figura 4: Esquema da pulverização catódica (modificada de: [28]).

Este processo ocorre dentro de uma câmara de deposição em vácuo, onde o alvo e o substrato são colocados frente a frente e servem de eléctrodos (substrato – ânodo; alvo – cátodo). É depois colocado na câmara um gás raro, normalmente o argón, a baixas pressões. Utilizam-se este tipo de gases devido a serem praticamente inertes, ou seja, não formam compostos com o material do alvo. Aliás, usa-se o argón em específico devido ao seu baixo custo, vasta disponibilidade e peso atómico, que garante um coeficiente de pulverização adequado para quase todos os elementos químicos [27].

O processo de pulverização só começa quando se aplica um campo eléctrico entre os eléctrodos, que vai ionizar o gás, levando à formação de um plasma no espaço intereléctrodos [29]. O plasma tem um papel fundamental na pulverização, pois é este que induz a aceleração de electrões livres e a criação dos iões do gás necessários ao bombardeamento do alvo. É necessário mantê-lo estável para que a ionização ocorra de forma continua. Durante o movimento dos electrões no plasma, quando estes apresentam energia superior à energia de ionização do gás, ao chocarem com os átomos do gás formam sucessivos pares ião/electrão. Os iões resultantes, que estão numa região onde existe diferença de potencial, são acelerados e ao embaterem no alvo ejectam electrões secundários. Os electrões secundários são acelerados e podem dar origem a novos iões aquando do choque com os átomos do gás, que por sua vez irão embater no alvo originando novos

electrões secundários e assim sucessivamente. É assim garantida a estabilidade do plasma [27].

Para dar continuidade a este processo, é necessário não só um potencial elevado entre os eléctrodos, de modo a que os iões e electrões possuam energia suficiente, mas também que ocorra a colisão de cada electrão com vários átomos, havendo assim a produção vários pares ião-electrão. A pressão dentro da câmara também é fundamental para a continuidade do mesmo, não podendo ser muito baixa, já que reduz a possibilidade dos electrões colidirem com os átomos as vezes necessárias; nem demasiado elevada, pois os iões não devem sofrer muitas colisões no seu percurso já que estas diminuem a sua energia, não conseguindo depois provocar a emissão dos electrões secundários quando chocarem com os eléctrodos [27].

Quando o alvo é bombardeado pelo feixe de partículas, os iões do gás incidente ao chocarem com o alvo levam, não só à emissão dos electrões secundários já referidos, mas também à ejeção de átomos ou agregados de átomos do alvo, por trocas de quantidade de movimento. A ejeção destas partículas dá-se de forma aleatória e só ocorre se os iões tiverem uma energia superior à barreira de potencial da superfície do alvo [29].

Como a câmara de deposição está a altas temperaturas, necessárias para a formação do plasma, as partículas ejectadas vão sofrer um elevado número de colisões quando estiverem a atravessar o espaço intereléctrodos – difusão gasosa – para atingirem o substrato, perdendo assim grande parte da sua energia inicial [27].

O rendimento de pulverização, ou seja, o número de átomos ejectados por partícula incidente, é dependente de vários factores, entre eles: a natureza e energia das partículas; a direcção do feixe incidente; a energia de deslocação; a energia superficial do material do alvo [27]. Assim uma forma de melhorar este rendimento é, por exemplo, aumentar a intensidade do campo eléctrico, que consequentemente aumenta a energia de bombardeamento, resultando num aumento da taxa de deposição do material, ou como alternativa utilizar um magnetron.

Na **pulverização em modo magnetron** são colocados ímanes atrás ou ao lado dos alvos, criando um campo magnético que associado ao campo eléctrico cria uma trajectória obrigatória para os electrões secundários (emitidos do alvo) e direcciona os átomos do alvo para o substrato [30].

No processo do dÍodo simples, os electrões repelidos do alvo dirigem-se directamente para o substrato ou para as paredes da câmara de deposição podendo, ao sair da zona do plasma, não só ser desperdiçados como criar efeitos indesejáveis. Na pulverização por magnetrão, os electrões percorrem trajectórias junto ao alvo impostas pela associação dos dois campos, aumentando o número de electrões secundários no espaço interelectrodos, aumentando a eficiência dos electrões (cada electrão pode produzir um número muito grande de colisões de ionização). É assim possível diminuir as pressões de deposição e a obter correntes iónicas muito elevadas para o alvo [29].

Este processo tem como principais vantagens: aumento das taxas de pulverização e deposição; uso pressões mais baixas, favorecendo a produção de filmes mais puros; uso de temperaturas baixas no alvo, aumentando assim a qualidade do filme; possível limpeza do substrato, eliminando possíveis óxidos à superfície, melhorando assim adesão do revestimento ao substrato; possibilidade de rodar e deslocar as amostras, que em conjunto com o efeito dispersivo dos gases na câmara, leva à produção de filmes mais uniformes [31].

A principal desvantagem está na erosão desigual do alvo devido à concentração do plasma na zona que engloba as trajectórias dos electrões. Este desgaste ocorre na zona onde se faz sentir a influência do campo magnético [27].

Os revestimentos depositados por esta técnica apresentam boa aderência, densidade, suavidade, uniformidade, propriedades químicas e estequiometria idênticas à da hidroxiapatite do alvo [17,22]. Têm porém a desvantagens de serem amorfos, mas que podem ser expostos a tratamentos por calor para melhorar a sua cristalinidade [21].

### **2.1.1. Equipamento de deposição**

O equipamento utilizado para as deposições, figura 5, um *Edwards Coating System E306A*. Este equipamento apresenta a possibilidade de trabalhar em modo dÍodo ou em magnetrão, com ou sem polarização e é constituído fundamentalmente por uma câmara de deposição, o sistema de vácuo e duas fontes de potência.

A câmara consiste num cilindro de aço inoxidável com dois cátodos na sua base inferior, de base em cobre, arrefecidos a água. O ânodo encontra-se em frente ao cátodo, a uma distância constante de 65 mm.

O sistema de vácuo permite a evacuação da câmara em duas etapas, através de uma bomba rotativa de dois estágios, responsável pelo vácuo primário, em seguida, por uma bomba turbomolecular, responsável pelo alto vácuo necessário ao processo.

Antes das deposições a câmara de vácuo é revestida com protecções de alumínio, para evitar contaminações dos possíveis restos de filmes que podem ter depositado nas paredes da câmara. A leitura das pressões é efectuada por duas sondas: a *Pirani Penning*, específica para valores vácuos mais baixos, e a *Balzers*, mais precisa para alto vácuo.



Figura 5: Edwards Coating System E306A [32].

O gás de descarga, árgon 99,9999% é introduzido na câmara, sendo a sua pressão ajustada automaticamente através de uma válvula de fuga servo-assistida.

As fontes de potência utilizadas são dois geradores de radiofrequência (13,56 MHz) de potência máxima 1000 W e 500 W para a polarização, respectivamente, do alvo e do substrato.

O sistema possui também um sintonizador automático de impedâncias entre a fonte de potência e a câmara de deposição de forma a evitar danos na fonte.

### 2.1.2. Procedimento de deposição

Os revestimentos foram depositados numa atmosfera não reactiva de árgon e apenas um dos locais para colocar os alvos está ocupado. O alvo

encontra-se na parte inferior da câmara, enquanto que o porta-substratos é colocado na parte superior.

Após introduzir as amostras na câmara de deposição, evacua-se a câmara, através da bomba rotativa, seguida da bomba turbomolecular até se atingir alto vácuo. Em seguida, introduz-se o gás a uma pressão de 0,6 Pa. Ficando assim criadas condições para gerar o plasma.

O passo seguinte compreende a limpeza dos alvos e substratos. Para tal, aplica-se uma potência de 150 W tanto no alvo como no substrato durante 15 minutos. Deste modo evita-se a contaminação das superfícies.

Segue-se a deposição da camada de hidroxiapatite nos substratos, realizada em três fases de deposições. A primeira com o intuito de escolher os parâmetros de deposição, a segunda com o fim de otimizar esses parâmetros nos substratos de aço e silício e por fim a deposição final nos substratos de titânio.

Todas as deposições foram efectuadas sem polarização dos substratos, com o argon a 0,6 Pa. As diferentes condições utilizadas em cada uma das etapas estão especificadas na tabela 3.

**Tabela 3. Condições de deposição utilizadas durante a deposição dos filmes.**

<b>Condições de deposição</b>		
<b>1ª fase</b>	Potência do alvo	300 – 400 W
	Tempo de deposição	30 – 120 min
	Substratos	Silício e Aço
<b>2ª fase</b>	Potência do alvo	300 – 400 W
	Tempo de deposição	60 – 240 min
	Substratos	Silício e Aço
<b>3ª fase</b>	Potência do alvo	300 W
	Tempos de deposição	180 – 300 min
	Substratos	Silício e Titânio

## 2.2. Materiais e Métodos

As deposições foram realizadas pela técnica de pulverização catódica por radiofrequência em modo magnetron.

### 2.2.1. Alvo

O material que formará o revestimento designa-se por alvo. O alvo utilizado nas deposições foi um alvo circular de hidroxiapatite [ $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ], com uma pureza de 99,9%, 10,16 cm de diâmetro e 7 mm de espessura.

É importante frisar os problemas que surgiram no decorrer deste trabalho até se conseguir estabelecer um regime de pulverização estável no alvo, já que estes condicionaram fortemente os resultados obtidos. Tratando-se de um alvo cerâmico com alguma fragilidade, as primeiras deposições foram as mais cuidadosas possíveis de modo a não danificar o alvo. Para não partir, os parafusos que o apertam ao equipamento começaram por não estar muito apertados, porém deste modo não se criava plasma na câmara, pelo que se foi apertando mais e mais até se concluir que o alvo precisava estar o mais apertado possível para se conseguir proceder às deposições. Mesmo após a obtenção de um plasma estável e duradouro, foi necessária a realização de pulverizações sucessivas de limpeza, já que a superfície do alvo passava por uma fase de escurecimento (devido possivelmente a formação de uma camada de óxido) antes de se encontrar em condições de deposição.

Devido às forças, os diferentes coeficientes de expansão térmica entre o alvo e a placa de cobre, e a temperatura a que o alvo estava sujeito, este acabou por ceder e partir no decorrer das primeiras deposições. Foi necessário assim montar o “puzzle” que o alvo se tornou nas deposições seguintes. O uso de cola foi maior, levando à necessidade de um maior número de limpezas pré-deposição, mesmo assim podem ter ocorrido contaminações. Continuaram a ocorrer atrasos no início das deposições derivados à instabilidade do plasma. Nota-se também um claro desgaste no alvo na zona onde o campo magnético estava a ser aplicado, o que era de esperar visto a técnica utilizada.

### 2.2.2. Substratos

As deposições foram realizadas numa atmosfera de argon com 99,999% de pureza. Numa fase inicial deste trabalho foram utilizados

substratos de silício, de 1x1 cm, e de aço, de diâmetro 22 mm e altura 4 mm, para proceder a uma caracterização preliminar dos filmes.

Os substratos de silício foram retirados de pastilhas já polidas, enquanto que os substratos de aço foram mecanicamente polidos com lixas de carboneto de silício com granulometria decrescente entre 300 e 800 mesh e em seguida em diamante de granulometria de 6, 3 e 1  $\mu\text{m}$ .

Imediatamente antes de serem colocados na câmara de deposição, todos os substratos foram limpos em banho de ultra-som, sucessivamente em acetona e álcool, ambos por 10 minutos. Os substratos foram secos e colados com cola de prata num porta-substrato. Em cada conjunto de amostras escolheu-se uma para colocar um risco de nitreto de boro, sendo necessário para a posterior medição a espessura da amostra.

Posteriormente utilizaram-se chapas quadradas de titânio (Ti) denso, 1,6 x 1,6 x 0,3 e 0,8 x 0,8 x 0,05 mm, cujas superfícies foram devidamente preparadas por tratamento químico (ácido fluorídrico e ácido nítrico), e de titânio poroso, sujeito a limpeza e decapagem, figura 6.

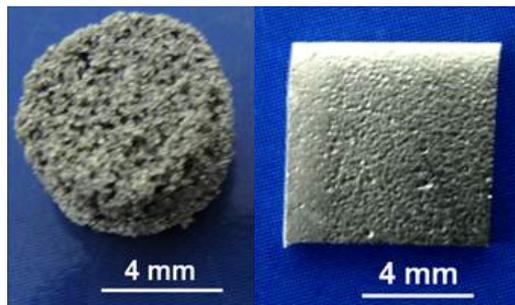


Figura 6. Amostras de titânio poroso (a) e puro (b), decapado.

### 2.3. Técnicas de Caracterização

As propriedades da superfície do biomaterial são um factor chave para a sua biocompatibilidade. Assim, ao compreender as características da superfície através das suas propriedades ajudará a prever a sua biocompatibilidade e a melhorar o desempenho do implante. As técnicas utilizadas para o estudo das propriedades da superfície estão apresentadas na tabela 4.

Tabela 4: Técnicas de caracterização da superfície dos filmes.

Propriedade da superfície	Técnica de caracterização da superfície
Composição química	Microsonda electrónica (EPMA) Espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS)
Estrutura	Difracção raios X (XRD)
Dureza	Nanoindentação
Morfologia	Microscopia electrónica de varrimento (SEM) Microscopia de força atómica (AFM)
Espessura	Perfilometria
Adesão	Teste de indentação deslizante

#### 2.3.1. Microsonda electrónica

As superfícies das amostras foram quimicamente modificadas pela deposição de hidroxiapatite através da pulverização catódica por magnetron. Para avaliar a composição química destes filmes utiliza-se a microanálise por electrónica.

A microsonda electrónica (*"Electron Probe Microanalysis"* – EPMA), permite uma análise qualitativa e quantitativa precisa da composição química de uma amostra através da análise de pequenas áreas da mesma.

De forma geral este equipamento, esquematizado na figura 7, é composto por: uma fonte de electrões; uma série de lentes electromagnéticas, localizadas no tubo de electrões e tem como objectivo focar e condensar o feixe (opera de forma análoga com a óptica da luz); uma câmara com um porta amostras, em vácuo para que o gás e as moléculas de vapor não interfiram com o feixe de electrões; detectores de raios X e de electrões secundários emitidos após o contacto do feixe com a amostra. A sonda está ainda ligada a consolas onde se controlam as suas condições de funcionamento, e se visualiza a interface de controlo e o sinal de saída

através das telas de visualização, e a um computador para o controle e aquisição de dados [33].

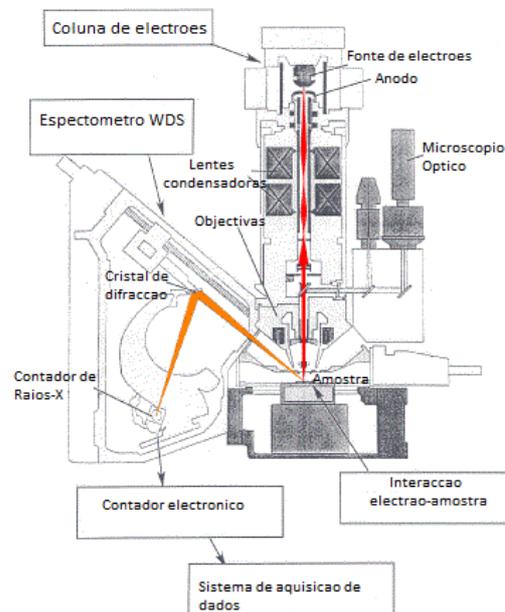


Figura 7: Diagrama de uma microsonda (modificada de: [34]).

O equipamento utilizado para a análise da composição química dos filmes foi um *CANECA*, modelo *Camebax SX 50*, cujos detectores específicos são dois espectrómetros de dispersão de comprimento de onda e seis cristais distintos.

O feixe de electrões é acelerado e focado sobre a superfície a analisar, à medida que passa no tubo onde se encontram as lentes electromagnéticas. O bombardeamento dos electrões sobre a amostra vai induzir a emissão de raios X característicos. Em seguida os detectores recebem os raios X característicos, com um comprimento de onda específico, e as respectivas intensidades são convertidas em concentrações.

Esta técnica requer um curto período de tempo de execução, tem alta resolução espacial e sensibilidade. Além disso, é considerada “não destrutiva” uma vez que os raios X criados não levam a perdas de volume da amostra, sendo possível assim analisar mais do que uma vez a mesma amostra [33].

### 2.3.2. Espessura e Perfilometria

Para a medição da espessura dos filmes utilizou-se a técnica de perfilometria. Para tal, coloca-se uma gota de nitreto de boro no substrato

antes da deposição, impedindo a deposição sobre o substrato nesse local. Após a deposição retira-se o nitrato de boro ficando assim um relevo no filme. Este relevo corresponderá a um degrau na amostra que possibilitará a medição da espessura do filme de hidroxiapatite.

O equipamento utilizado para a medição da espessura foi o rugosímetro MAHR, modelo *Perthometer S4P*, com cabeça óptica, responsável pelo varrimento da superfície numa gama de 5  $\mu\text{m}$ . Na figura 8 está representado um esquema geral do sistema.

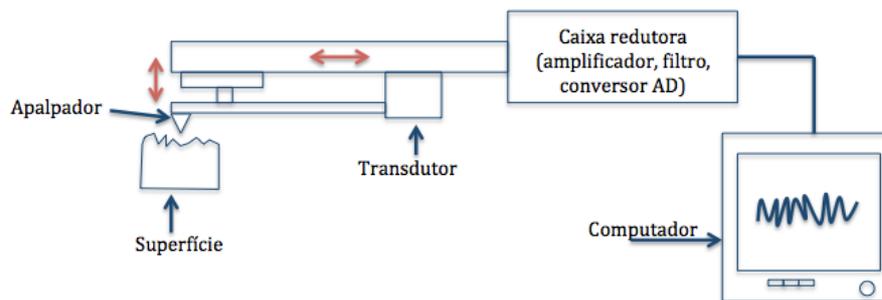


Figura 8: Esquema de um perfilômetro (modificada de: [35]).

A cabeça óptica (apalpador) funciona como sonda que mede as irregularidades da superfície, alturas em cada ponto do percurso, que são depois convertidas no transdutor em sinais eléctricos. Estes sinais servem para a determinação do valor da espessura do filme e dos diferentes valores característicos da rugosidade da superfície [36]. São utilizados preferencialmente os perfilómetros ópticos pois evitam problemas de contacto com a superfície e fazem uma avaliação bidimensional.

### 2.3.3. Difraccção de Raios X

Conhecer a estrutura de um material é essencial para compreender o seu comportamento. Uma estrutura policristalina é constituída por diversos cristais organizados com uma certa ordem estrutural, em pequenos domínios coerentes separados por redes de deslocações. Em cada domínio conseguem-se estabelecer planos de átomos, separados por uma distância interplanar. Através das distâncias interplanares pode-se então caracterizar a estrutura cristalina de um composto.

É usada a difracção de raios X (*X-Ray Diffraction - XRD*) para determinar de forma “não destrutiva” a estrutura cristalina dos filmes depositados, bem como a sua composição química e propriedades físicas do material constituinte do revestimento.

Quando um feixe de raios X, na mesma ordem de grandeza das distâncias interplanares, incide sobre a amostra, penetra na rede cristalina, e ao interagir com os electrões é difractado. Através das medidas dos ângulos de difracção dos raios emergente, obtém-se as distâncias interplanares e, conseqüentemente, a estrutura cristalina. Este fenómeno está esquematizado na figura 9 e é analisado através da lei de Bragg:

$$2 \cdot d \cdot \sin\theta = n \cdot \lambda \quad (1)$$

onde  $\theta$  corresponde ao ângulo de difracção,  $\lambda$  o comprimento de onda dos raios X usados e  $d$  a distância interplanar dos cristais.

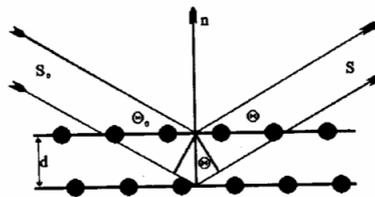


Figura 9: Esquema da lei de Bragg [37].

Os feixes difractados são detectados, os ângulos dos feixes difractados são lidos e processados, sendo traçado um desenho da rede cristalina e da estrutura gerada.

Através da posição, intensidade e forma do pico de difracção consegue-se analisar a estrutura do revestimento. A posição do pico informa acerca da natureza do material e da fase, pois está relacionada com o valor médio das distâncias interplanares dos planos cristalográficos. A intensidade do pico está relacionada com a fracção volúmica de material a difractar, sendo afectada pela orientação dos domínios coerentes de difracção do material policristalino. A forma do pico relaciona-se com as dimensões, deformações e heterogeneidade de cada domínio coerente [38].

Para a obtenção dos espectros de XRD foi utilizado o difractómetro Philips, modelo *X'Pert*, com goniómetro PW 3020/00, tensão de aceleração de 40 kV e intensidade de corrente de 35 mA, equipado com um detector de arco circular de 120°, resolução de 0,01° e geometria Bragg-Brentano, figura 10. A ampola de raios X possui um anticátodo de cobalto com comprimentos de onda  $\lambda(k\alpha_1) = 0,178896 \text{ nm}$  e  $\lambda(k\alpha_2) = 0,179285 \text{ nm}$ , com colimador e monocromador de grafite. Os ensaios foram realizados em modo rasante, com ângulo de incidência 2°, passo 0,04° e tempo de aquisição de 30 s por canal.

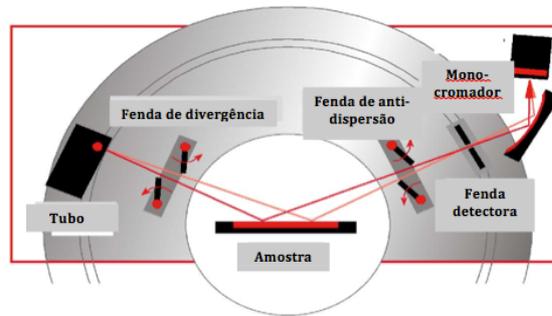


Figura 10: Geometria Bragg-Brentano [modificado de 37].

Os dados obtidos foram tratados em computador no programa *X'Pert HighScore Plus* (PHILIPS), tendo-se procedido à identificação e indexação das fases presentes nos filmes.

### 2.3.4. Nanoindentação

A dureza e o módulo de elasticidade são propriedades que estão directamente relacionadas com a força de ligação e empacotamento dos átomos. Para a medição da dureza dos filmes usa-se a técnica de nanoindentação, visto ser simples, de baixo custo e “não destrutiva”, deixa apenas uma pequena marca nas amostras.

O equipamento utilizado para a medição da dureza dos filmes foi o *MicroMaterials NanoTest*, constituído por um sistema de carga aliado a um sistema capacitivo que permite identificar a posição de um indentador. Este equipamento permite a aquisição, registo e tratamento de dados, processados posteriormente no programa *NanoTest Platform*.

O indentador vai actuar sobre a superfície da amostra, sendo-lhe aplicada uma carga. A posição do indentador relativamente à amostra é monitorizada através do sistema capacitivo, e são obtidos valores da carga aplicada e da posição do indentador necessários para os cálculos. O valor da dureza ( $H$ ) é depois determinado através da fórmula:

$$H = \frac{P_{max}}{A_c} \quad (2)$$

onde  $P_{max}$  é a carga máxima aplicada e  $A_c$  é a área de contacto entre o indentador e a amostra, no início da descarga, projectada na superfície da amostra.

Para obter a área de contacto entre o indentador e a amostra obtém-se através da fórmula:

$$A_c = A + Bh_c + Ch_c^2 \quad (3)$$

sendo  $h_c$  a profundidade de deformação plástica, e as constantes determinadas após os testes de calibração.

Através destes valores é possível obter o módulo de elasticidade dos filmes ( $E$ ), através do módulo de elasticidade reduzido ( $E_r$ ):

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1 - \nu^2}{E} + \frac{1 - \nu_i^2}{E_i} \quad (4)$$

onde  $E_i$  é o módulo de elasticidade do indentador,  $\nu$  e  $\nu_i$  correspondem aos coeficientes de Poisson da amostra e do indentador respectivamente [39].

### 2.3.5. Morfologia

As propriedades da superfície do implante são capazes de controlar a sua interacção com o sistema vivo. A rugosidade e topografia da superfície são factores importantes na determinação da resposta celular aos materiais implantados.

Está provado que a rugosidade da superfície pode afectar a adesão celular devido ao aumento/diminuição da área de contacto, proporcional à força adesiva interfacial. Assim, através da variação dos parâmetros de deposição pode-se alterar a morfologia da superfície, alterando a sua rugosidade e consequentemente a área de contacto do tecido com a superfície do implante. Nos casos onde se pretende uma forte adesão celular, como em implantes dentários e ortopédicos, as superfícies devem ser feitas o mais ásperas possível [40].

A morfologia e a topografia são caracterizadas através da microscopia de varrimento electrónico (*“Scanning Electron Microscopy”* – SEM) e da microscopia de força atómica (*“Atomic Force Microscopy”* – AFM).

#### 2.3.5.1. Microscopia de varrimento electrónico

O microscópio electrónico de varrimento é composto por uma câmara, que se encontra em vácuo, um tubo onde os electrões são acelerados, um detector de electrões secundários e um detector de electrões retro-fundidos.

Após a aplicação de uma diferença de potencial de 10 kV, os electrões, emitidos no cátodo, são acelerados para o ânodo. Através de um sistema

óptico, composto por uma lente condensadora e uma lente objectiva, foca-se finamente o feixe de electrões. Seguidamente, o feixe passa por um conjunto de bobinas de varrimento que o deflectem horizontal e verticalmente para que varra uma dada área da amostra [38].

Quando o feixe primário interage com a amostra, os electrões perdem a sua energia por dispersão e absorção, resultando na emissão de electrões secundários que são depois colectados nos detectores específicos. Nesses detectores o sinal é amplificado, através de um tubo fotomultiplicador, gerando um sinal eléctrico, que leva à produção da imagem SEM [38].

Para melhores resultados, em sólidos não condutores, como é o caso da hidroxiapatite, deve-se cobrir o material com uma camada ultrafina de material electricamente condutor, como ouro por exemplo. Assim previne-se a acumulação de campos eléctricos estáticos na amostra, provocados pela irradiação eléctrica durante a produção/aquisição da imagem, e melhora-se também o contraste das imagens [41].

As imagens foram obtidas por um equipamento Philips XL30 SEM, onde foi aplicada uma diferença de potencial de 10 kV, acelerando os electrões a 10 keV no tubo de aceleração. Utilizaram-se ampliações de 3000 e 6000 vezes.

O equipamento possui também um detector para espectroscopia de raios X por dispersão de energia (*Energy Dispersive Spectrometer* – EDS), permitindo uma rápida, porém qualitativa, análise da composição química da amostra num dado ponto ou área.

### **2.3.5.2. Microscopia de força atómica**

O microscópio de força atómica permite uma caracterização tridimensional da superfície com elevada resolução, permitindo a extração dos parâmetros de rugosidade da amostra.

O equipamento de AFM utilizado foi um *Veeco di Inova System*, de resolução atómica que permite a cobertura de uma área até 90x90  $\mu\text{m}^2$ . As amostras foram varridas numa área de 5.0x5.0  $\mu\text{m}^2$  e o software utilizado para as analisar foi o *WSxM 4.0 Beta 4.1*.

O microscópio de força atómica compreende, um cantilever com um ponta afiada (sonda), um scanner piezoeléctrico, um laser e um fotodíodo.

A ponta afiada, geralmente de 100 a 200  $\mu\text{m}$  de comprimento e com menos de 100  $\text{\AA}$  de diâmetro, está ou em contacto ou em grande proximidade com a amostra da superfície a ser analisada [42].

Durante o varrimento da amostra, diferentes forças actuam entre esta e o cantilever, sendo que estas forças são relacionadas com as deflexões produzidas no cantilever. Um laser de focagem é apontado para a ponta do cantilever e, à medida que o cantilever altera a sua posição, são medidos os feixes do laser reflectido numa matriz de fotodíodos. As alterações no feixe são posteriormente calculadas e os valores são depois registados e processados num software de imagem. Os dados recolhidos no fotodíodo (em volts) correspondem a uma imagem em amplitude, esta leva à criação da imagem topográfica, que é a distância percorrida pela ponta para voltar à amplitude do ponto de ajuste [43,44].

A AFM opera em modo estático (modo de contacto), figura 11, ou dinâmico (sem contacto ou *tapping*).

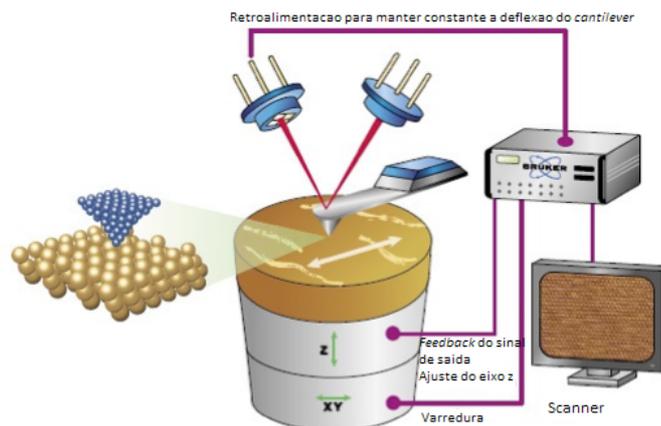


Figura 11: Esquema do AFM de modo contacto (modificada de: [45]).

O modo utilizado nas análises efectuadas foi o modo contacto onde a ponta e as amostras estão em contacto permanente durante a varredura por rastreio (linha a linha) e os contornos das superfícies são medidos directamente através da deflexão do cantilever. O sinal no detector é uma medida da deflexão do cantilever em Z. No modo de realimentação, o sinal de saída geralmente ajusta a posição Z (distância ponta-amostra) para manter uma força constante entre elas – ponto de ajuste de deflexão [45].

Esta técnica apesar de fornecer maior contraste e resolução que o SEM, é-lhe complementar, estas técnicas em conjunto dão uma representação mais completa da superfície a analisar.

A rugosidade é frequentemente utilizada para a caracterização de uma superfície. Os parâmetros de rugosidade obtidos através da AFM são:

- Rugosidade média ( $S_a$ ), desvio médio de todos os pontos do perfil de rugosidade da superfície a uma linha ao longo do comprimento de avaliação;
- Altura máxima do perfil ( $S_t$ ), é a altura de pico-a-pico máxima, ou seja, o valor absoluto entre o pico mais alto e o mais baixo;
- Altura máxima média do perfil ( $S_{tm}$ ), corresponde à diferença entre o pico mais alto e o vale mais baixo dentro de múltiplas amostras, num comprimento de avaliação [45].

### 2.2.6. Teste de indentação deslizante

A adesão dos filmes aos substratos é um factor importante quando se realizam testes biológicos, visto condicionar o bom desempenho do filme no meio em que será inserido. O método de deposição e o arrefecimento que o segue influencia as tensões residuais no filme e consequentemente a adesão.

O equipamento onde foram realizados os ensaios de *scratch* era constituído por uma célula de carga, que regista a força normal e força de atrito, e uma ponteira onde foi inserido um indentador de diamante de ponta cónica. Esta célula está ligada a um equipamento da marca *Mikron VCE 500*, equipamento de maquinaria com três eixos. Foram realizados ensaios em áreas de 4 a 5  $\mu m$  aplicando uma carga normal progressiva de 0 a 1 N e de 0 a 2 N. Os software de aquisição de dados do aparelho foi o *Virtualbench-Logger*, sendo estes posteriormente tratados em Excel. A superfície dos filmes riscados foi observada ao microscópio óptico.

## 2.4. Tratamento térmico

Os filmes depositados foram sujeitos a tratamento térmico com o intuito de melhorar a cristalinidade.

O tratamento térmico consiste num conjunto de operações de aquecimento e arrefecimento sobre condições de pressão, temperatura, velocidades de aquecimento e arrefecimento e atmosfera controladas. Para que se realizem as alterações desejadas, a temperatura de aquecimento e as velocidades de aquecimento e arrefecimento utilizadas devem ter em conta a temperatura de recristalização. Em certos casos, atmosfera deve ser controlada para evitar processos de oxidação, o que não acontece com a hidroxiapatite.

Durante o recozimento, ocorre o aumento da energia térmica que provoca modificações microestruturais e conseqüentemente modificações das propriedades mecânicas do filme. A velocidade de arrefecimento é um factor importante pois, um arrefecimento muito rápido vai congelar a estrutura final do recozimento. Já um arrefecimento lento pode permitir a recristalização do cristal resultando num arranjo final diferente daquele alcançado durante o recozimento [2].

Da literatura sabemos que a temperatura a que ocorre a recuperação da cristalinidade dos revestimentos é a 600 °C e que a partir da dos 400 °C já se obtém alterações significativas na mesma.

### 2.4.1. Forno eléctrico

O recozimento foi realizado num forno eléctrico, constituído por paredes de cerâmica e por resistências no seu interior. Estes fornos baseiam-se nas leis de Ohm,  $R = \frac{E}{I}$ , e de Joule,  $Q = I^2 \times R \times t$ . Segundo a lei de Ohm, quando se aplica uma diferença de potencial nos terminais de uma resistência, cria-se uma corrente eléctrica proporcional a essa diferença de potencial. A corrente eléctrica ao percorrer a resistência, durante um certo período de tempo, dissipando calor – lei de joule. A temperatura do forno é assim definida de acordo com a potência aplicada ao conjunto de resistências, e é mantida constante pelo controlador de voltagem [37].

No presente trabalho, os tratamentos térmicos foram efectuados a 500 e 600 °C em atmosfera aberta. Quando o forno atingia a temperatura desejada, as amostra eram colocadas no forno num cadinho de porcelana, permanecendo lá por uma hora. Em seguida passavam por um resfriamento

lento, onde as amostras são mantidas no forno até este atingir a temperatura ambiente.

Para o tratamento térmico usou-se o sistema *Chevenard Journier* da marca *Adamal Lhomargy*.

## 2.5. Testes *in vitro*

De forma a prever o sucesso ou fracasso da inclusão de um novo biomaterial no organismo é importante simular a interação deste com o ambiente fisiológico em que será inserido. Como já foi referido as propriedades superficiais do implante são cruciais para a sua aceitação no organismo, porém com o tempo que este passa no organismo podem ocorrer alterações na sua superfície, alterando assim a sua funcionalidade.

Para verificar o comportamento dos filmes em ambiente fisiológico, as amostras são imersas num fluido humano simulado (*“Simulated Body Fluid”* - SBF), que simula a constituição iónica do plasma humano. A imersão dos filmes permite-nos analisar a formação de aglomerados de fosfatos de cálcio nos revestimentos, bem como a possível decomposição do mesmo. A tabela 5 contém as concentrações iónicas do SBF e do plasma e na tabela 6 encontra-se a composição detalhada do fluido [46].

Tabela 5. Comparação da concentração iónica e pH entre o SBF e o plasma humano [46].

Iões	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	PH
<b>SBF</b> (mM)	142,0	5,0	1,5	2,5	147,8	4,2	1,0	0,5	7,25
<b>Plasma Humano</b> (mM)	142,0	5,0	1,5	2,5	103,0	27,0	1,0	0,5	7,20 – 7,40

O objectivo principal da imersão é perceber o tipo de modificações que ocorrem na superfície revestida após um dado intervalo de tempo.

Tabela 6. Composição detalhada do SBF [46].

Composto	Concentração (mol/dm <sup>3</sup> )
<b>NaCl</b>	1,5
<b>NaHCO<sub>2</sub></b>	1,8
<b>KCl</b>	2,0
<b>CaCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O</b>	2,0
<b>MgCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O</b>	1,3
<b>Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>	1,4
<b>K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>.3H<sub>2</sub>O</b>	1,5

As amostras de silício revestidas foram submersas em SBF durante 12 dias. Os fracos contendo a SBF e as amostras foram colocados num banho a 37 °C utilizando o viscosímetro cuja temperatura é controla pelo termorregulador GTR 190, que permite manter a temperatura constante.

## **Capítulo 3**

### **Análise e Discussão dos Resultados**

Os resultados experimentais obtidos são apresentados no seguinte capítulo, desde caracterização elementar dos revestimentos, aos processos de recozimento e de imersão no SBF de forma a determinar a selecção de um revestimento que apresente o melhor desempenho.

### 3.1. Introdução

O trabalho experimental foi desenvolvido em três etapas sucessivas de deposições, pelo que, para uma melhor organização e compreensão, o presente capítulo está organizado em função dessas etapas experimentais.

A primeira etapa de deposições teve como objectivos a familiarização com o sistema em estudo e a realização de deposições preliminares que pudessem servir de ponto de partida para a realização de um estudo posterior mais pormenorizado. Numa primeira fase foram realizados testes com o alvo cerâmico de hidroxiapatite de forma a compreender o seu comportamento durante a pulverização (limpeza e deposição) e estabelecer os procedimentos experimentais mais adequados. Numa segunda fase foram efectuadas deposições preliminares com parâmetros de deposição seleccionados em função da informação obtida na literatura. Os filmes obtidos foram caracterizados com maior incidência na sua estrutura e composição química.

Uma vez que os resultados obtidos durante a primeira etapa de deposições não foram conclusivos, devido sobretudo as dificuldades encontradas para estabelecer um regime estável de deposição no alvo de hidroxiapatite, a segunda etapa iniciou-se com a repetição e validação de alguns dos resultados previamente obtidos. De seguida foram realizadas deposições com tempos de deposição mais prolongados, de forma a aumentar a espessura dos filmes, e foram realizados recozimentos com o intuito de melhorar a cristalinidade dos mesmos. Para além das caracterizações química, estrutural e morfológica mais aprofundadas foram também realizados ensaios de nanoindentação.

Na terceira etapa de deposições foram seleccionados dois tempos de deposição com base nos resultados obtidos na segunda etapa. Para além dos substratos de Si e aço utilizados nas fases anteriores, foram também utilizados substratos de titânio, denso e poroso e foram realizados recozimentos dos filmes a 500 °C. Foram realizadas deposições de forma a produzir um número suficiente de amostras para os testes *in vitro*, em que amostras foram mergulhadas em fluido biológico simulado, a fim de prever a sua reacção no corpo humano. Os filmes obtidos foram caracterizados quanto a sua morfologia, estrutura, composição química e propriedades mecânica (dureza e adesão).

Tal como foi referido na secção 2.2.1, o comportamento do alvo de hidroxiapatite sempre que este era colocado na câmara de deposições condicionou fortemente os resultados neste trabalho. Em cada uma das

etapas de deposições foi necessário passar por um processo de adaptação do alvo, incluindo apertos e limpezas sucessivas, que durou vários dias. Para além da redução do tempo disponível para realizar as deposições propriamente ditas, o comportamento do alvo também limitou a variação dos parâmetros experimentais utilizados neste estudo. Com efeito, a optimização das condições de deposição do alvo para potências de 300 W não se revelou adequado quando se tentou aumentar este parâmetro, tal como os resultados indicam. Por último, não foi possível assegurar condições idênticas de optimização do alvo em cada uma das etapas de deposição, pondo em causa a repetibilidade dos resultados.

### 3.2. Deposições preliminares

Após a familiarização com o equipamento de deposição e uma revisão pela literatura, realizaram-se deposições a 300 e 400 W, com um intervalo de tempo a variar de 30 a 120 minutos. Sendo que numa das deposições recorreu-se à polarização do substrato a -50 V, o que leva a que o filme em crescimento seja bombardeado pelos iões do plasma, ficando mais compacto.

Realizou-se então uma caracterização básica dos filmes, começando por medir a sua espessura no perfilómetro óptico. Seguiu-se o XRD, para avaliar a estrutura dos revestimentos, e EDS, com o objectivo de fazer uma caracterização qualitativa da composição química dos filme. E por fim algumas das amostras foram analisadas no AFM para avaliar a superfície do filme. A espessura, como referido no capítulo anterior foi obtida através de um perfilómetro óptico. As espessuras, estimadas através de uma análise aos perfis de espessura obtidos, estão expostas na tabela 7.

Tabela 7. Espessura e condições de deposição dos filmes de HA.

Potência do alvo (W)	Polarização do substrato (V)	Tempo de deposição (min)	Espessura (nm)
300	-	30	N/A
300	-	60	120
300	-	90	210
300	50	90	180
300	-	120	220
400	-	30	120
400	-	60	N/A

Sabendo que o erro associado ao aparelho é cerca de 50 nm e que o perfilómetro normalmente é utilizado para medir espessuras acima dos 400 nm, podemos concluir que estes dados não sejam muito precisos. Porém é possível mesmo assim tirar algumas conclusões que nos ajudarão a escolher as melhores condições de deposição.

Numa análise grosseira podemos constatar que para uma mesma potência aplicada no alvo de HA, variando apenas o tempo de deposição e mantendo as restantes condições de deposição inalteráveis, a espessura dos filmes aumenta de forma proporcional ao tempo de deposição. Sendo a velocidade de deposição (espessura/tempo de deposição) aproximadamente a mesma. O facto de não se ter conseguido medir a espessura da primeira amostra leva a crer que esta está próxima do valor do

erro do aparelho, pelo que assim sendo obteríamos velocidades de deposição, para uma potência de 300 W, é de aproximadamente 2 nm/min.

Comparando a amostra polarizada a 50 V com a amostra sujeita às mesmas condições mas sem polarização, vemos que o filme da primeira amostra é menos espessa, o que faz sentido uma vez que com a polarização do substrato o filme em crescimento é bombardeado por iões do plasma compactando-o.

Seria de esperar que com o aumento da potência aplicada, a velocidade de deposição aumentaria, visto que o aumento da potência leva a um aumento da quantidade de partículas a serem ejetadas do alvo e a um conseqüente aumento de energia nos átomos bombardeados, aumentando o número de partículas depositadas no substrato. Tal acontece com a amostra depositada a 400 W durante 30 min, contudo quando o tempo de deposição aumenta a espessura do filme não aumenta como esperado.

### 3.2.1. Morfologia

A análise morfológica das superfícies foi realizada através de SEM e AFM. Todas as imagens de SEM foram obtidas com uma ampliação de 3000x. Para uma melhor análise à superfície dos filmes fez-se o SEM tanto do substrato de Si sem revestimento como do alvo de HA utilizado, figura 12.

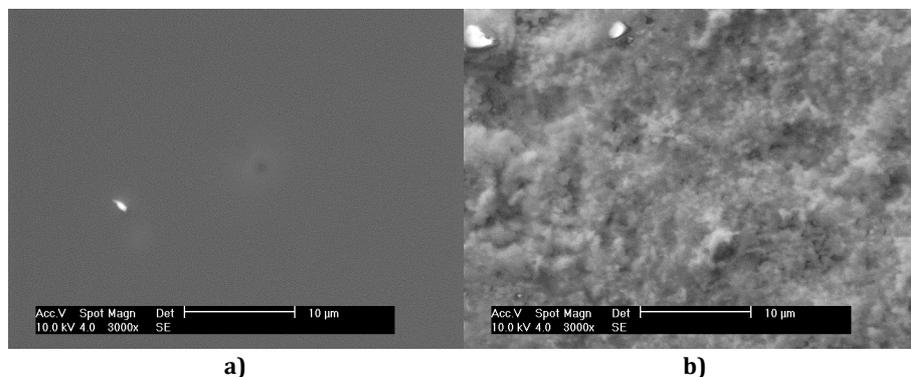
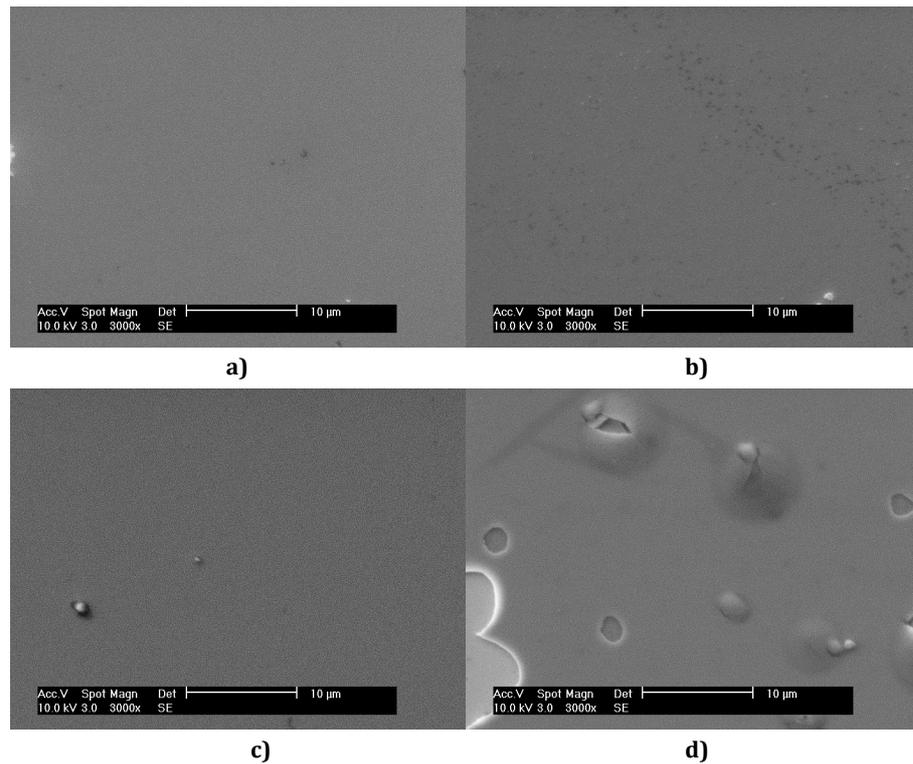


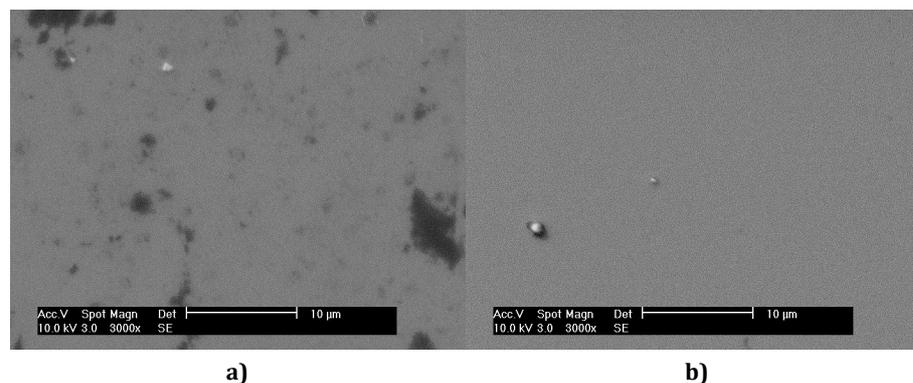
Figura 12. SEM do substrato de Si (a) e do alvo de HA (b).

A figura 13 apresenta as imagens de SEM obtidas para os diferentes tempos de deposição, a 300 W. Da análise das imagens podemos concluir que os filmes apresentam uma morfologia superficial homogénea e lisa, à semelhança dos substratos de silício utilizados neste trabalho. A partir dos 120 min de deposição os filmes começam a descolar do filme. Este resultado poderá estar relacionado com uma deficiente adesão ou com o desenvolvimento de tensões internas para maiores espessuras.



**Figura 13. SEM dos revestimentos depositados durante: 30 min (a); 60 min (b); 90 min (c); 120 min (d), a 300 W.**

Na figura 14 apresentam-se dois filmes depositados com e sem polarização. Tal como nos revestimentos anteriores obtiveram-se filmes lisos, sendo que o filme que sofreu polarização apresenta uma morfologia diferente com o aparecimento de zonas mais escuras.



**Figura 14. SEM dos filmes depositados a 300 W durante 90 min com (a) e sem (b) polarização de 50V.**

Por fim, os filmes depositados a 400 W, figura 15, possuem também uma superfície lisa e com grande semelhança ao substrato de Si.

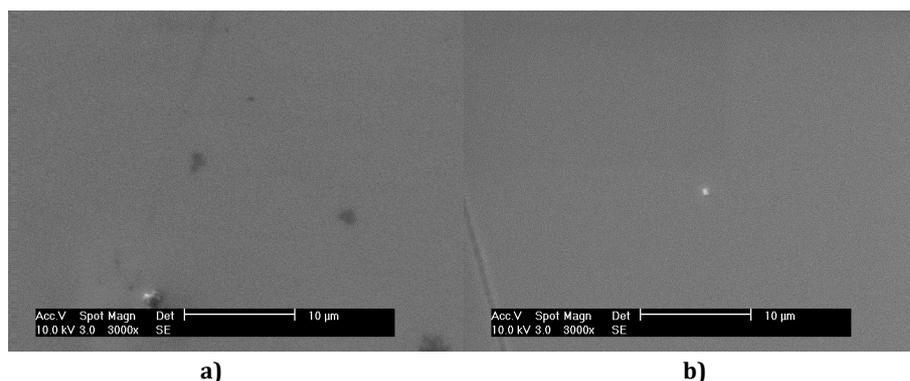


Figura 15. SEM dos filmes depositados a 400 W durante 30 (a) e 60 min (b).

Todos os filmes apresentam a mesma superfície lisa, que cresce acompanhando a forma superficial lisa do silício. Mesmo quando o filme descola, nas zonas onde este se mantém aderido continua a existir a mesma superfície lisa. O único caso que parece diferir é o dos filmes polarizados. Deste modo, para comparar melhor as diferenças estruturais devidas à polarização fez-se uma análise AFM desses dois filmes, figura 16.

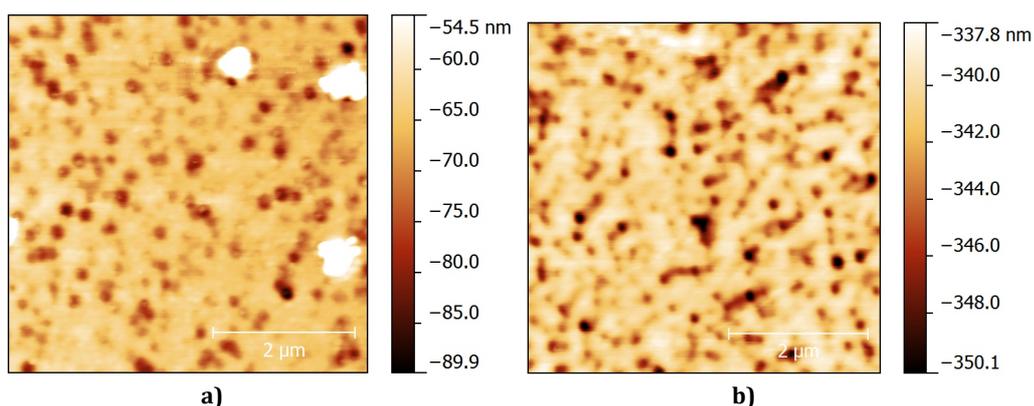


Figura 16. Topografia AFM dos filmes depositados a 300 W durante 90 min com (a) e sem (b) polarização de 50V.

Os parâmetros de rugosidade obtidos no AFM foram  $R_a = 2,68$  nm na deposição com polarização do substrato e  $R_a = 1,34$  nm para a deposição sem polarização do substrato, sendo as restantes condições de deposição iguais. Daqui se conclui que a polarização leva a um aumento da rugosidade do filme. Quanto à morfologia os filmes não apresentam nenhuma irregularidade estando de acordo com os dados de SEM que mostram uma superfície lisa uniforme. Não há qualquer diferença significativa entre os filmes analisados o que se pode dever também à espessura reduzida do filme.

### 3.2.2. Composição Química

Como já referido, o facto dos filmes terem espessuras reduzidas limitou as técnicas de caracterização utilizadas. Resolveu-se realizar apenas uma análise qualitativa da composição química dos filme. Esta é realizada através do EDS. Foi realizado também o EDS a um pedaço de alvo, figura 17 para uma melhor compreensão dos resultados obtidos.

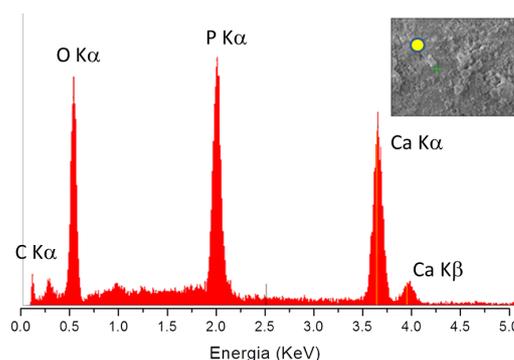
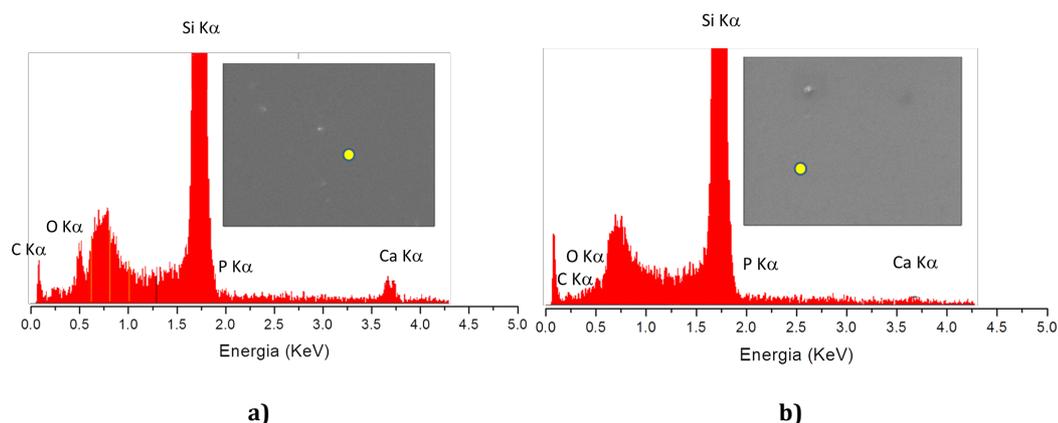
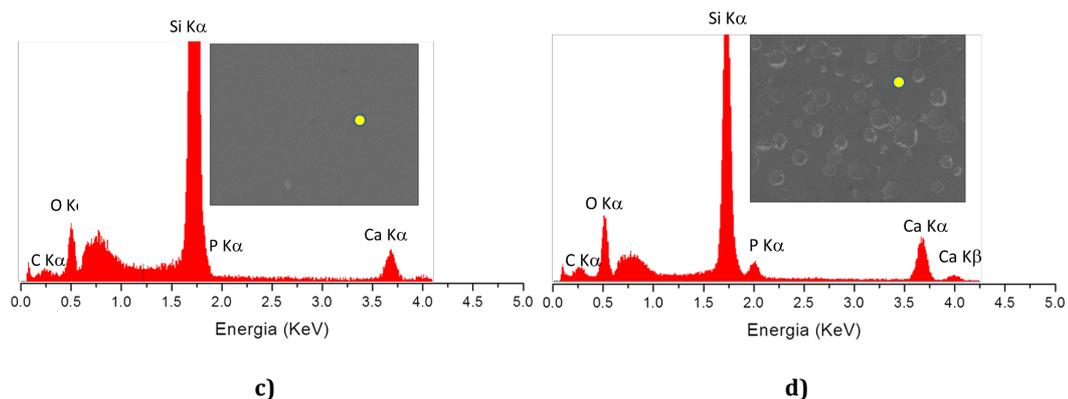


Figura 17. Análise qualitativa da composição química do alvo através do EDS.

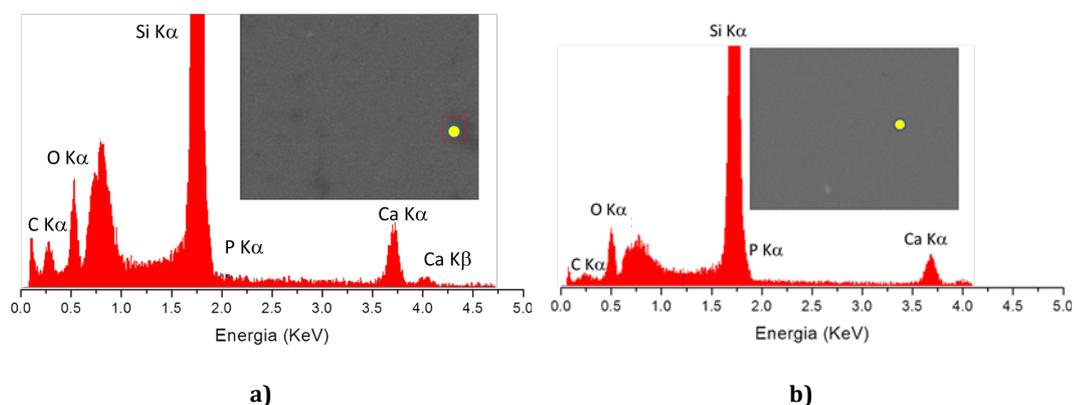
A figura 18 contém a evolução temporal do EDS dos revestimentos depositados a 300 W. Através de uma análise preliminar destes resultados são evidentes os picos de fósforo e cálcio, com uma redução significativa da quantidade de fósforo depositado em relação ao alvo. O pico correspondente ao silício é bastante significativo uma vez que os filmes possuem pouca espessura. Com o aumento do tempo de deposição observa-se um aumento da quantidade relativa de Ca e P.





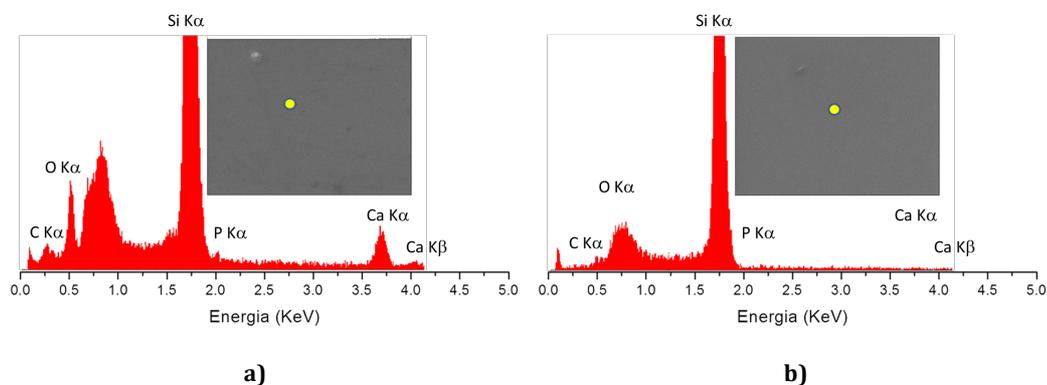
**Figura 18. EDS dos revestimentos depositados durante: 30 min (a); 60 min (b); 90 min (c); 120 min (d), a 300 W.**

condições de deposição é a polarização do substrato, figura 19, constata-se que esta não tem influência significativa no espectro EDS.



**Figura 19. EDS dos filmes depositados a 300 W durante 90 min com (a) e sem (b) polarização a 50V, respectivamente.**

Por fim a figura 20 contém a análise qualitativa da composição química dos filmes depositados a 400 W.



**Figura 20. EDS dos filmes depositados a 400 W durante 30 (a) e 60 min (b), respectivamente.**

No revestimento depositado durante 30 min a 400 W podem-se observar os picos de cálcio e fósforo e, tal como nos revestimentos anteriores, há uma grande deficiência de fósforo. O filme depositado durante 60 min não possui picos além dos do substrato, o que leva a crer que ou não foi depositado filme nesta amostra, por qualquer problema durante a deposição, ou o filme não possuía aderência suficiente e descolou do substrato.

### 3.2.3. Estrutura

Nas figuras 21 e 22 estão representados os difractogramas das deposições efectuadas com o uso de uma potência de 300 e 400 W respectivamente com diferentes tempos de deposição. Os filmes depositados nestas condições apresentam-se amorfos, com dois picos com grande largura a meia altura situados por volta dos 37-38 ° e 44 °. O segundo pico foi indexado com pertencente à fase CaO, resultante muito provavelmente do excesso de Cálcio detectado em todos os filmes. O primeiro pico pode também pertencer a fase CaO apesar de não se poder excluir a presença de hidroxiapatite nos filmes já que esta fase também apresenta picos de difracção entre 37-38 °.

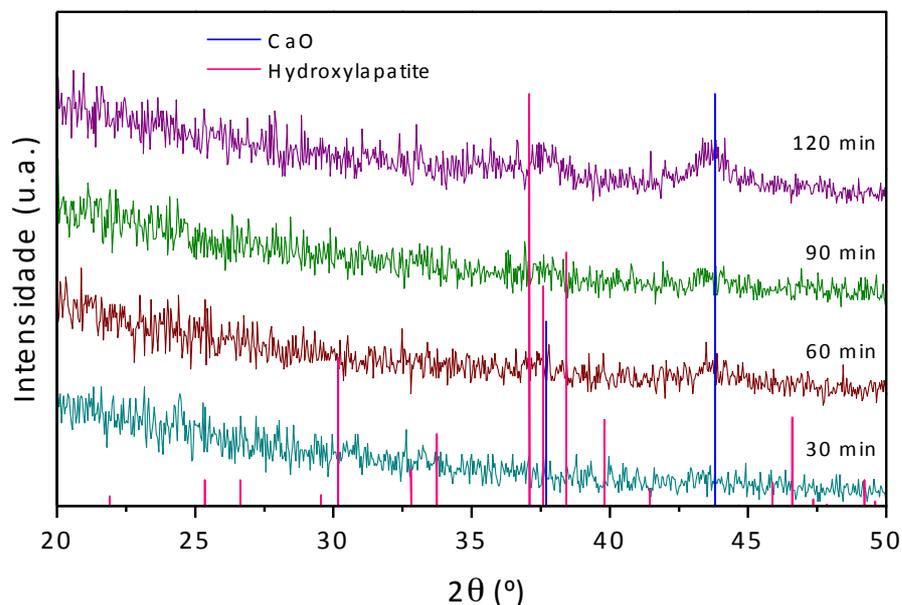


Figura 20. Difractogramas de raios X dos revestimentos depositados durante 30 min, 60 min, 90 min e 120 min, a 300 W.

Ocorre um aumento da intensidade dos picos de HA e CaO devido ao aumento da espessura dos filmes, que aumenta com o aumento do tempo de deposição.

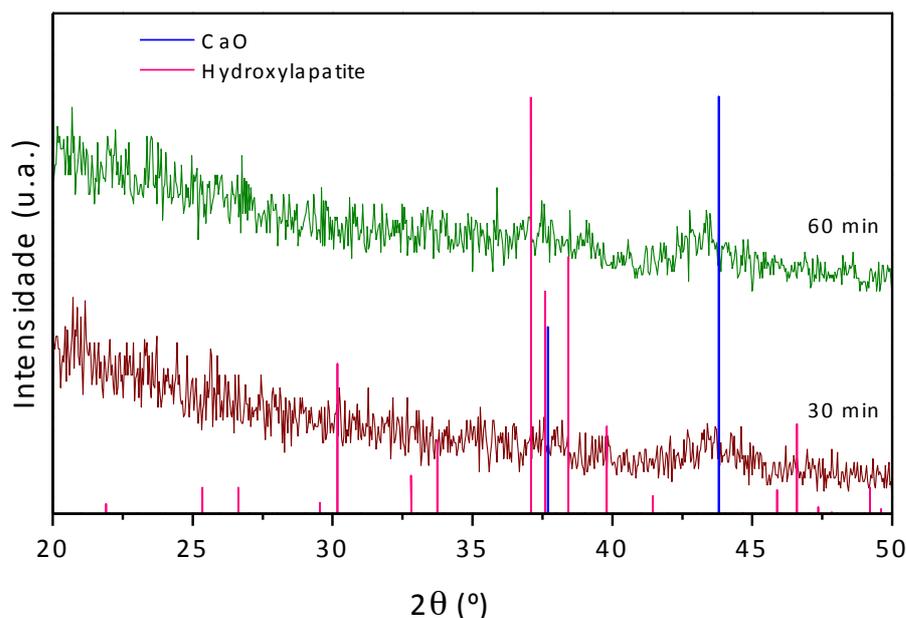


Figura 21. Difractogramas de raios X dos revestimentos depositados durante 30 min, 60 min, 400 W.

Por fim, através da figura 23 pode-se avaliar a influência da polarização do substrato na estrutura do revestimento. O uso de polarização aumenta a intensidade dos picos de difração apesar de acarretar uma diminuição de espessura tal como mostrado anteriormente.

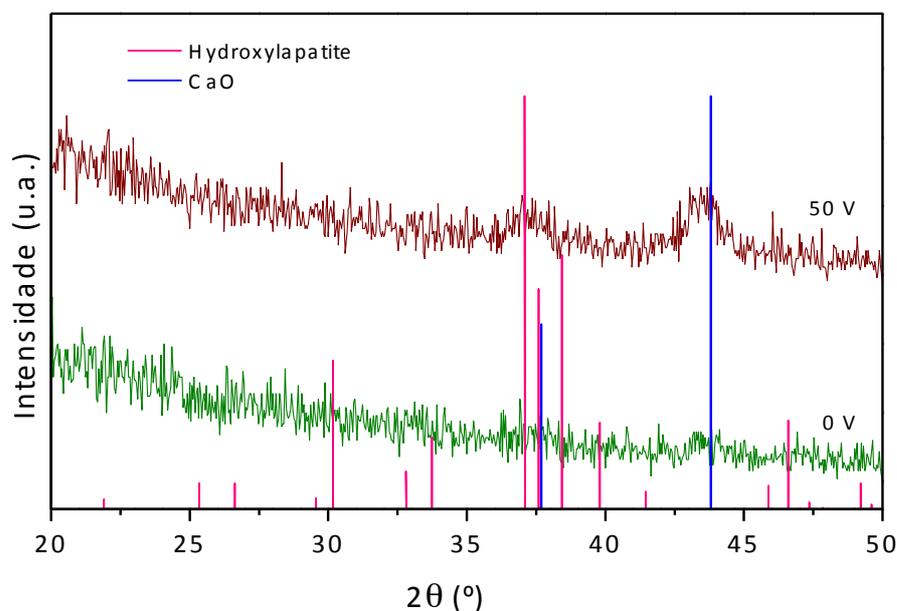


Figura 22. Difractogramas de raios X dos revestimentos depositados a 300 W durante 90 min com e sem polarização de 50V, respectivamente.

### 3.2.4. Conclusões parciais

- A morfologia superficial dos filmes é homogénea e lisa.
- Não foi possível depositar filmes com espessura superior a 200nm.
- Todos os filmes são deficientes em fósforo.
- Os resultados obtidos com 400 W não são conclusivos.
- A polarização não acarreta um efeito significativo nos resultados.
- Foi depositada a fase CaO em todos os filmes (possivelmente em conjunto com a HA).

Após analisar as conclusões preliminares resultantes da primeira etapa de deposições, conclui-se que o maior problema dos filmes obtidos era a sua pequena espessura. Assim sendo, com vista a obtenção de revestimentos mais espessos, optou-se por aumentar os tempos de deposição a 300 W. Por outro lado, optou-se também por efectuar novas deposições a 400 W de potência no alvo já que os resultados obtidos com esta potência não foram conclusivos. Pretendia-se não só aumentar a taxa de deposição mas também trabalhar com maior potência de forma a potenciar a deposição da fase HA. Optou-se ainda por não utilizar polarização já que apesar de aumentar o grau de cristalinidade, este parâmetro também acarretou uma diminuição da espessura dos filmes.

### 3.3 Segunda etapa de deposições

Numa primeira fase foram realizadas deposições com uma potência de 400 W e com maiores tempos de deposição com o intuito de tentar ultrapassar e/ou confirmar os resultados negativos obtidos com esta potência de deposição durante a primeira etapa de deposições. De seguida foram realizadas deposições a 300 W mas com maiores tempos de deposição em relação à primeira etapa deste trabalho (até 240 min). Em ambos os casos pretendia-se depositar filmes com maiores espessuras que permitissem uma caracterização mais aprofundada. Foram realizados recozimentos de forma a ultrapassar o reduzido grau de cristalinidade dos filmes e potenciar a formação da fase HA. Os recozimentos realizaram-se durante 60 min a temperaturas de 500 e 600 °C, valores escolhidos após se verificar na literatura que só a temperaturas superiores a 400 °C é que se observam diferenças considerativas na estrutura da HA e que acima dos 800 °C os filmes se começavam a degradar.

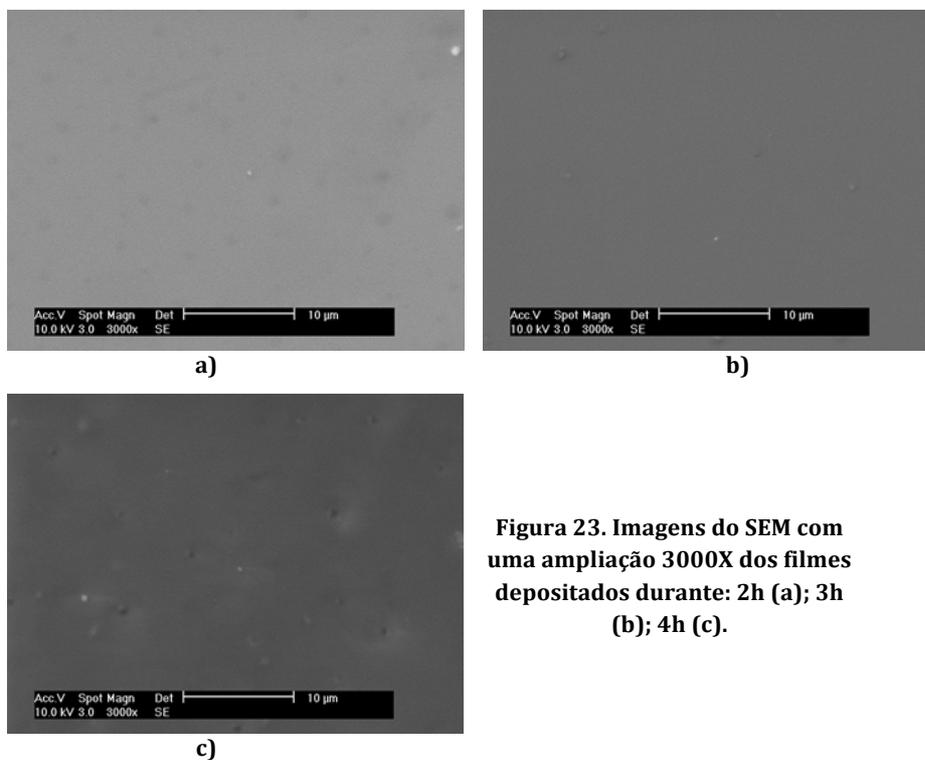
Nesta etapa, realizou-se uma caracterização dos revestimentos antes e após o recozimento, começou-se por tentar medir a sua espessura no perfilómetro óptico, perfilómetro mecânico e o microscópio *Alicona Infinity Focus*. Porém, como já antes referido, o erro associado às medições tem valores muito próximos dos da espessura do filme, pelo que se tornou impossível uma avaliação correcta da mesma. Seguiu-se o XRD, EDS e por fim o SEM para observar as diferenças morfológicas provocadas pelos revestimentos e a nanoindentação para obter os valores de dureza e modo de elasticidade dos revestimentos.

#### 3.3.1. Morfologia

Uma vez que não foi possível obter valores de espessura por perfilometria as amostras de 2 e 4h de deposição foram analisadas em SEM, sendo que os valores obtidos foram aproximadamente de 210 e 310 nm, respectivamente.

A caracterização morfológica dos revestimentos fornece informação importante sobre a superfície dos revestimentos. Como já foi mencionado, a superfície dos biomateriais tem um papel crucial no seu comportamento em meio biológico, assim a análise desta superfície pode ajudar a prever o seu comportamento em ambiente biológico.

Tal como nos casos anteriores, os filmes apresentam uma morfologia superficial homogênea e lisa, embora apresentem alguns defeitos superficiais, em número reduzido, que se tornam mais evidentes com o aumento do tempo de deposição (Figura 24).



**Figura 23. Imagens do SEM com uma ampliação 3000X dos filmes depositados durante: 2h (a); 3h (b); 4h (c).**

A morfologia superficial dos filmes após recozimento a 500 °C é apresentada na figura 25. Nos filmes obtidos com 2 e 3 horas de deposição observa-se o aparecimento de bolhas e descolamentos com dimensões semelhantes. Este resultado pode ser devido à ocorrência de uma transformação estrutural durante o recozimento, que, devido a diferenças de densidade das fases envolvidas, poderá ter levado à formação de bolhas, que ao atingirem um certo diâmetro crítico acabaram por originar os descolamentos.

Há uma clara degradação no filme depositado com o maior tempo de deposição (figuras 25 e e f), observando-se o aparecimento de numerosos descolamentos com maior extensão que nos casos anteriores. Este resultado poderá dever-se a uma maior cristalização aquando do recozimento, tal como indiciado pela formação de bolhas esbranquiçadas em quase toda a superfície do filme.

Tendo em conta o nível de degradação dos filmes sujeitos a temperaturas de recozimento de 500 °C, optou-se por não caracterizar os filmes recozidos a 600 °C e seleccionar a temperatura de 500 °C para os recozimentos posteriores.

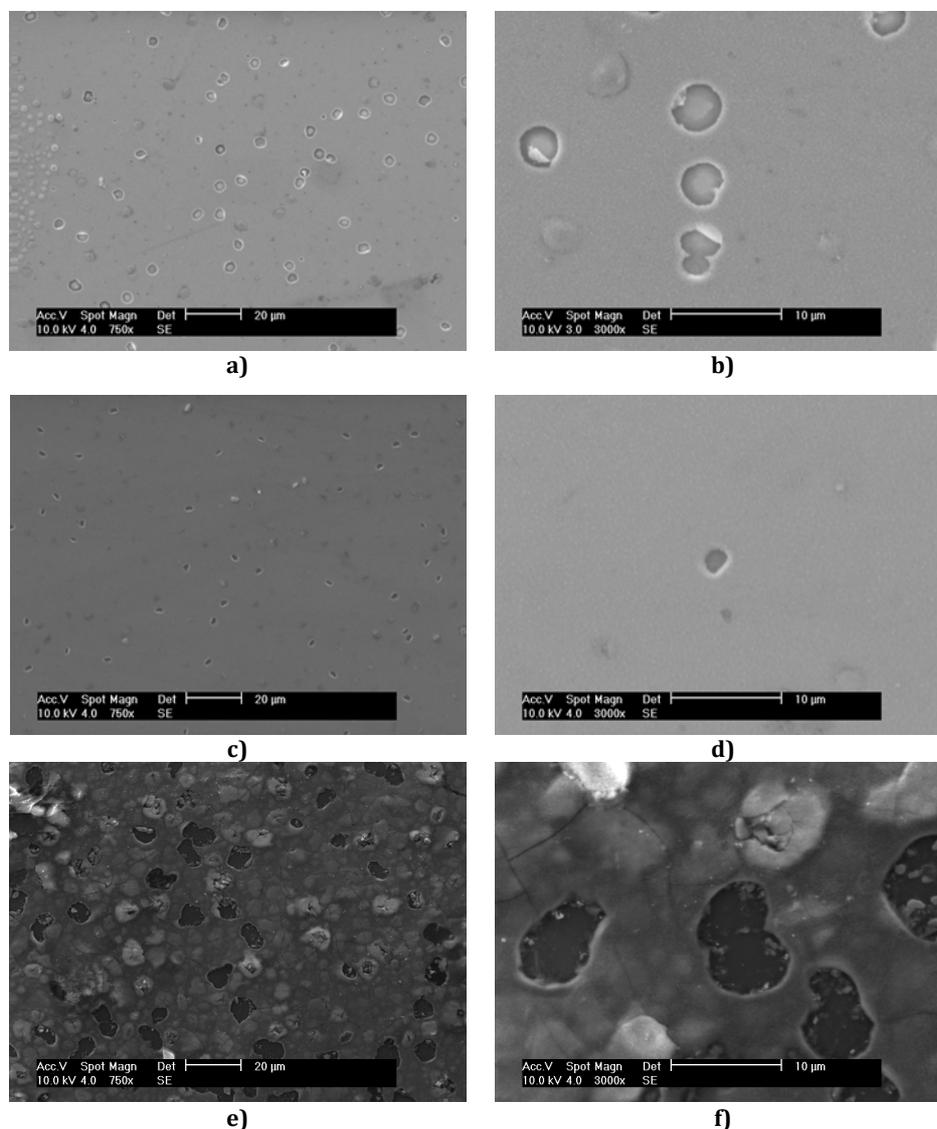


Figura 25. Imagens do SEM com uma ampliação de 750 e 3000X dos filmes depositados durante: 2h (a, b); 3h (c, d); e 4h (e, f) após recozimento a 500 °C.

### 3.3.2. Composição química

Apesar da espessura reduzida dos filmes, a composição química das amostras depositadas com 120 e 240 min foi avaliada por microsonda electrónica. Os resultados obtidos são apresentados na tabela 8. Tal como esperado, os somatórios mássicos das medidas realizadas são demasiado baixos (inferiores a 98 %) e não permitem uma análise rigorosa dos

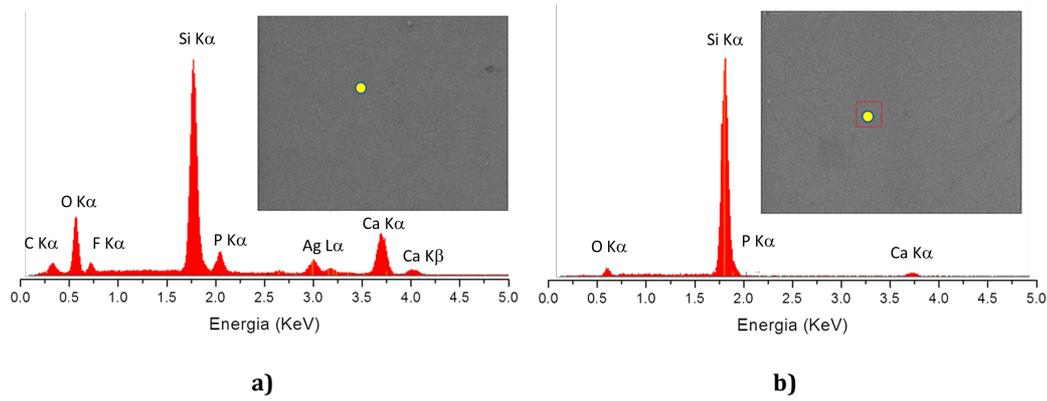
resultados. No entanto, a amostra depositada durante 240 min apresenta uns somatórios de 93%, pelo que se pode confirmar qualitativamente a deficiência em fósforo já observada por EDS nas amostras depositadas durante a primeira etapa deste trabalho.

**Tabela 8. Composição química medida por microsonda electrónica dos filmes depositados com 120 e 240 min..**

<b>Tempo de deposição</b>	<b>Ca (% at.)</b>	<b>P (% at.)</b>	<b>O (% at.)</b>	<b>Somatório mássico ponderal (%)</b>
120	29.3	1.8	68.9	57.3
240	34.9	5.0	60.1	93.6

Observando as imagens de EDS das figuras 26, 27, 28 e 29 detectam-se, que tal como nos filmes do subcapítulo anterior, picos de Ca, P e O, constituintes principais da HA.

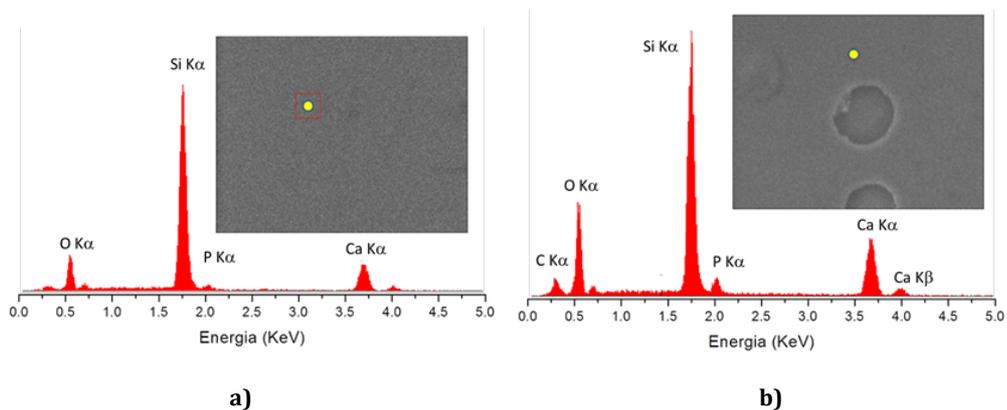
Os revestimentos obtidos com uma potência de 400 W, figura 26, sobre o alvo mostram-se de novo incoerentes. Com o uso desta potência os filmes têm um comportamento inconstante. No subcapítulo anterior viu-se que os filmes depositados durante 1h não possuíam Ca e P no revestimento, nesta nova deposição, usando as mesmas condições de deposição estes elementos já aparecem. Tal como acontece com as potências de 300 W esperava-se que o aumento do tempo de deposição levasse a um aumento da quantidade de P e Ca depositada, porém analisando o ESD dos revestimentos tal não acontece. Assim sendo, devido a esta incoerência nos resultados, decidiu-se descartar definitivamente o uso desta potência para a obtenção dos filmes.



**Figura 26. EDS dos filmes revestidos durante 1 (a) e 2h (b) com uma potência de 400 W sobre o alvo.**

Os filmes depositados com o uso de uma potência de 300 W corroboram as conclusões obtidas no subcapítulo anterior. Observa-se a presença dos picos relativos aos elementos P, O e Ca com intensidades crescentes com o tempo de deposição (figuras 27a, 28a e 29a). Os espectros EDS dos filmes após recozimento (figuras 27a, 28a e 29a) são semelhantes aos obtidos após deposição. No entanto observa-se um aumento da intensidade do pico do oxigênio em relação aos picos de P e Ca. Este resultado indica que ocorreu incorporação de oxigênio nos filmes durante o recozimento.

Tal como observado por SEM, o recozimento dos filmes levou ao aparecimento de bolhas e descolamentos na superfície dos filmes. Os espectros EDS obtidos nestas zonas estão apresentados nas figuras 27, 28 e 29.



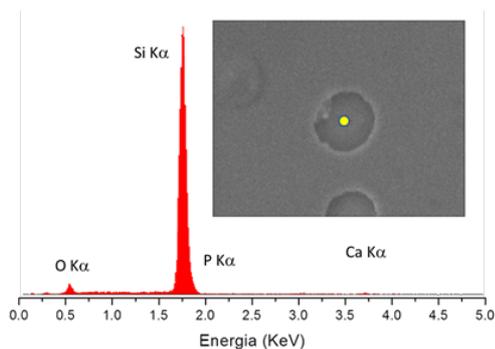


Figura 27. EDS do revestimento depositado durante 2 h antes (a) e após (b, c) recozimento a 500°C.

c)

As figuras 27c, 28c e 29c mostram que os descolamentos são completos, ou seja, o filme é completamente removido e só se observa a presença do pico EDS do substrato. Os espectros EDS realizados nas bolhas (figuras 28d e 29d) são em tudo semelhantes aos obtidos nas zonas lisas do filme.

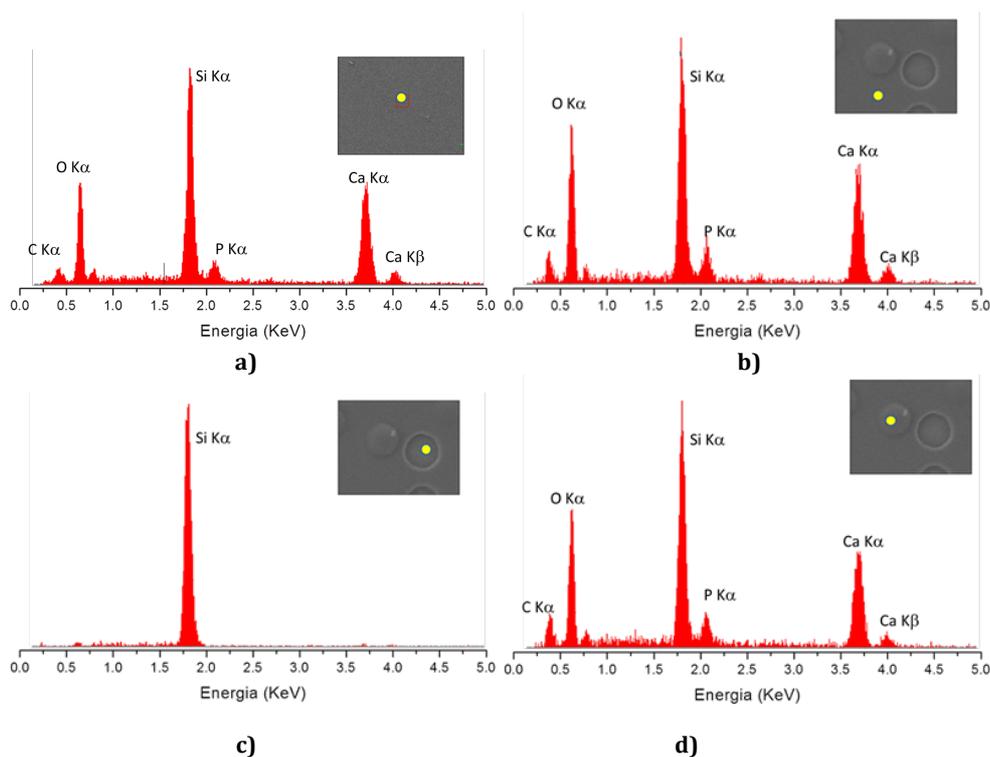


Figura 28. EDS do revestimento depositado durante 3 h antes (a) e após (b, c, d) recozimento a 500 °C.

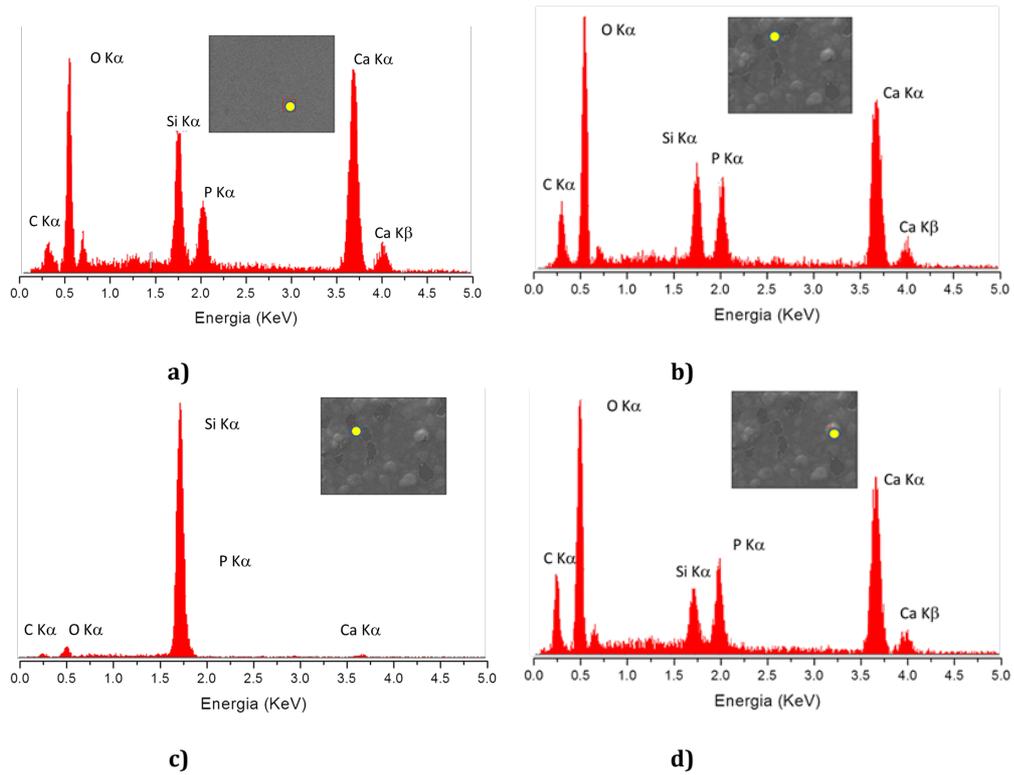
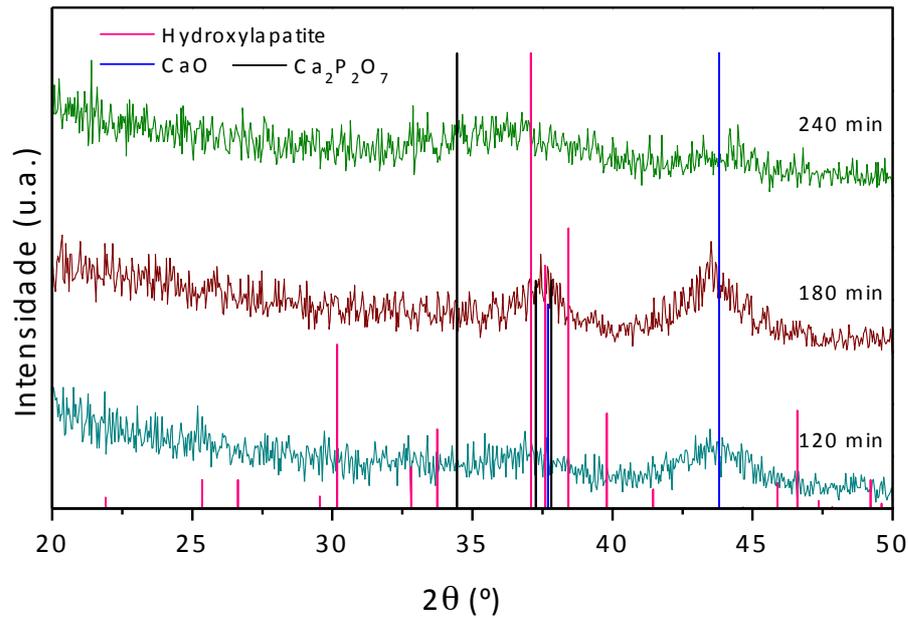


Figura 29 . EDS do revestimento depositado durante 4 h antes (a) e após (b, c, d) recozimento a 500 °C.

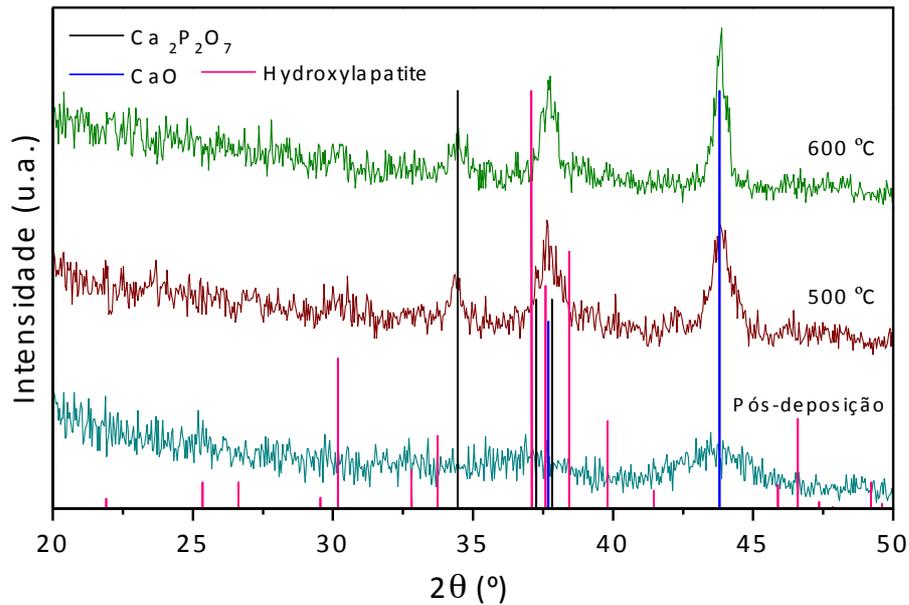
### 3.2.3. Estrutura

A análise dos difractogramas de raios X (DRX) serviu para avaliar a estrutura do filme, bem como as alterações provocadas pelo recozimento nas amostras. Na figura 30 estão representados os difractogramas das amostras sujeitas a deposição de 2, 3, e 4h a 300W. Os filmes apresentam uma estrutura quase amorfa de fosfatos de cálcio. Através da análise do gráfico vemos uma ligeira semelhança entre os filmes de 2 e 3 h, a presença das fases de CaO. Já no filme de 4h é muito difícil distinguir qualquer fase uma vez que em vez de um pico temos uma bossa que pode compreender várias fases de vários fosfatos de cálcio.



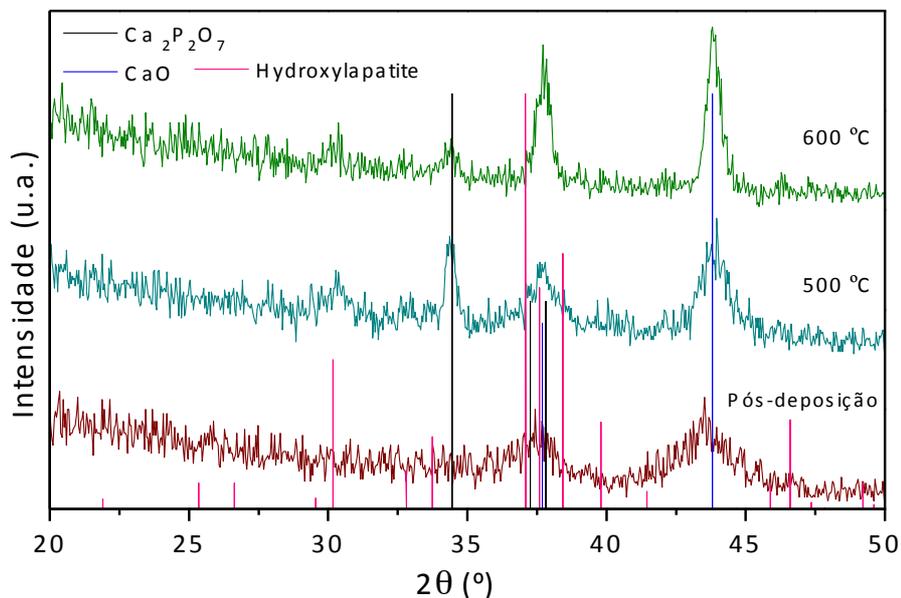
**Figura 30. Difractogramas de raios X dos filmes de HA com diferentes tempos de deposição.**

Os difractogramas do filme depositados durante 2h com uma potência de 300W e dos seus recozimentos a 500 e 600 °C encontram-se na figura 31. O difractograma obtido no filme tal como depositam é semelhante aos obtidos durante a primeira etapa de deposições, observando-se a presença dos picos de difracção do CaO com elevada largura a meia altura. Os picos correspondentes ao CaO estão também presentes no difractograma após recozimento a 500°C, mas apresentam uma menor largura a meia altura que indica a cristalização deste composto. Por outro lado o recozimento leva também à formação de novos picos que foram indexados as fases hidroxiapatite e fosfato de cálcio ( $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ). O aumento da temperatura de recozimento para 600 °C não acarretou alterações estruturais significativas em comparação com o recozimento a 500 °C já que os difractogramas após recozimento são muito semelhantes.



**Figura 31.** Difractogramas de raios X dos filmes de HA com tempo de deposição de 2h após deposição e depois de recozidos a 500 e 600 °C.

Os difractogramas do filme depositados durante 3h com uma potência de 300W e dos seus recozimentos a 500 e 600 °C encontram-se na figura 32. De uma forma geral o efeito do recozimento nos filmes depositados com 3h é semelhante ao já referido para os filmes depositados com 2h. Após recozimento observa-se a cristalização do CaO e a formação das fases hidroxiapatite e fosfato de cálcio (Ca<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>).



**Figura 32.** Difractogramas de raios X dos filmes de HA com tempo de deposição de 3h e sujeitos a recozimento.

Os difractogramas do filme depositados durante 4h com uma potência de 300 W e dos seus recozimentos a 500 e 600 °C encontram-se na figura 33. Mais uma vez, o recozimento do filme a 500 °C promove a cristalização da fase CaO e a formação das fases hidroxiapatite e fosfato de cálcio (Ca<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>). No entanto, os picos indexados à fase HA apresentam maiores intensidades em comparação com os difractogramas dos filmes depositados com 2 e 3 h após recozimento a 500 °C. A uma temperatura de recozimento de 500 °C aparecem vários picos característicos da HA comprovando assim a sua presença. O difractograma do filme recozido a 600 °C não apresenta qualquer estrutura de difracção o que indica a ocorrência de um descolamento total durante o recozimento.

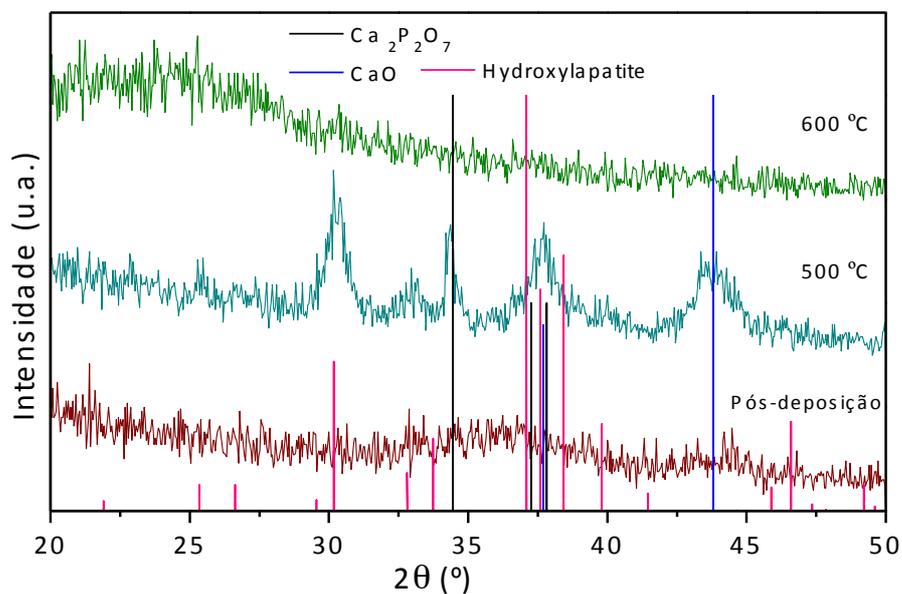


Figura 33. Difractogramas de raios X dos filmes de HA com tempo de deposição de 4h e sujeitos a recozimento.

Observou-se em todos os recozimentos a formação simultânea de Ca<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> e HA. Este facto pode ser devido às concentrações relativas de P e Ca presentes no filme. No estado pós deposição os filmes apresentam uma deficiência em P em comparação com a razão atómica Ca/P na HA estequiométrica. O Ca liga-se ao oxigénio formando uma fase de CaO com baixa cristalinidade enquanto o P é retido no interior dessa matriz. Durante o recozimento ocorre a cristalização do CaO e segregação do P. Este elemento fica então disponível para a formação de novas fases tais como a HA e o Ca<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.

### 3.2.4. Dureza e modo de elasticidade

A dureza dos revestimentos é influenciada por vários factores como o tipo de ligações químicas, estrutura e morfologia do filme. Os valores de dureza podem variar consoante as condições de deposição.

Devido ao entrave da espessura dos filmes foi utilizada uma carga máxima de 2 mN, cujas curvas de carga-deslocamento encontram-se ilustradas na figura 34. Através destas curvas e com o software do equipamento retiraram-se os valores de dureza e módulo de elasticidade reduzido expostos na tabela 9. Os valores para o módulo de elasticidade não variam mais de 10% dos retirados com este programa.

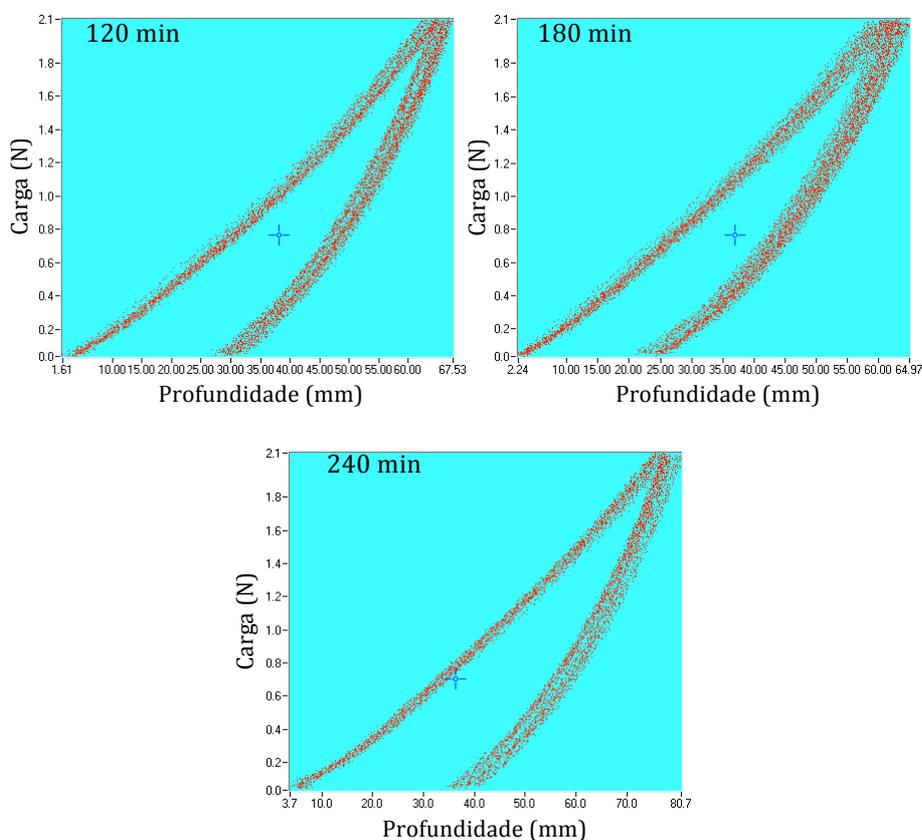


Figura 34. Curvas carga-deslocamento dos filmes de HA a diferentes tempos de deposição.

Pela literatura a nanodureza do material em si é aproximadamente 5-6 GPa e o módulo de elasticidade de 100-110 GPa [17]. Enquanto que os revestimentos depositados por esta técnica possuem durezas entre 3 e 5 GPa e módulos de elasticidade que variam de 120 a 150 GPa [47,48]. Tendo em conta a aplicação biomédica que desejada para os revestimentos é

desejável obter boas propriedades mecânicas, como dureza, aderência, rigidez e módulo de elasticidade semelhantes aos específicos para o osso humano, que varia entre 10 e 30 GPa [8].

Tabela 9. Propriedades mecânicas dos revestimentos depositados.

<b>Tempo de Deposição (min)</b>	<b>Dureza (GPa)</b>	<b>Módulo de Elasticidade Reduzido (GPa)</b>
<b>120</b>	$13,5 \pm 0,9$	$191 \pm 8$
<b>180</b>	$15,0 \pm 0,9$	$189 \pm 8$
<b>240</b>	$10,3 \pm 0,6$	$177 \pm 14$

Os valores obtidos são próximos entre si, levando à suposição que são independentes do tempo de deposição. O módulo de elasticidade e a dureza dos revestimentos são significativamente superiores aos esperados para a técnica utilizada. Estes resultados eram esperados já que tal como foi concluído a partir da análise estrutural a fase presente nos filmes após deposição é o CaO com baixo grau de cristalinidade.

### 3.2.5. Conclusões parciais

- A inconsistência dos resultados obtidos com uma potência de 400 W foi confirmada;
- A utilização de maiores tempos de deposição permitiu depositar filmes mais espessos, tal como era esperado;
- À semelhança dos resultados obtidos na primeira etapa, os filmes apresentam a fase CaO no estado pós-deposição, com um baixo grau de cristalinidade, e uma morfologia superficial lisa e homogênea;
- O recozimento dos filmes leva à formação de HA e fosfato de cálcio para além de aumentar o grau de cristalinidade da fase CaO;
- O recozimento provocou também o aparecimento de bolhas e descolamentos nos filmes. Em alguns casos ocorreu mesmo um descolamento total;

Com esta informação adicional foram seleccionados dois conjuntos de parâmetros experimentais para realizar as deposições finais sobre substratos de titânio. Optou-se por realizar deposições com uma potência de 300 W durante 3 e 5 horas. Optou-se ainda por efectuar recozimentos a 500 °C já que se observou uma degradação acentuada dos filmes durante os recozimentos a 600 °C.

### 3.3. Deposições finais

A terceira etapa de deposições teve dois objectivos principais: produzir filmes depositados sobre substratos de Si em quantidades suficientes para realizar testes de emersão em meio biológico e revestir substratos de Ti densos e porosos para posterior caracterização *in vitro*, já fora do âmbito deste trabalho.

Tendo em conta os resultados e conclusões da segunda etapa de deposições, todos os filmes realizados nesta última etapa foram depositados com uma potências no alvo de HA de 300 W e com tempos de deposição de 180 ou 300 min. Os filmes depositados sobre substratos de Si foram também sujeitos a um recozimento de 60 min a 500 °C. De forma a avaliar o que aconteceria aos revestimentos em meio biológico e a influência do tempo de deposição e do recozimento dos filmes nesse comportamento, estes foram imersos num fluido biológico simulado.

Nesta fase final, realizou-se a caracterização dos revestimentos, começando pela composição química por EDS e EPMA. Seguiu-se a análise dos XRD para melhor compreender a estrutura dos filmes obtidos e observar a similaridade dos filmes depositados em Si e em Ti para assim ser possível realizar alguns paralelismos. Realizou-se também SEM e AFM destas amostras de forma a avaliar a superfície do filme nos diferentes substratos. Após a imersão em fluido biológico as amostra foram apenas observadas em SEM/EDS, sendo desnecessários outros testes visto o filme ter desaparecido após o primeiro intervalo de imersão. Tendo em conta os resultados obtidos foi necessário realizar também um teste de adesão para melhor corroborar as conclusões retiradas nesta fase. Num microscópio óptico observaram-se os filmes sujeitos ao teste de indentação deslizante.

#### 3.3.1. Morfologia

Tal como para etapa anterior, recorreu-se ao SEM para determinar espessura dos revestimentos. Os valores obtidos foram de 280 nm para a amostra depositada durante 3h e de 410 nm para a amostra de 5h.

A microestrutura da superfície do material vai desempenhar um papel fundamental no comportamento das células ligadas. Assim, a caracterização topográfica e morfológica da superfície fornece informações importantes para prever o comportamento destes revestimentos em meio biológico. Deste modo para uma melhor caracterização das superfícies foram obtidas imagens de SEM e AFM, bem como os parâmetros de rugosidade de cada scan.

O filme depositado sobre Si (figura 35) com um tempo de deposição de 180 min apresenta bolhas e descolamentos no estado pós-deposição, semelhantes aos observados nos filmes obtidos na etapa anterior mas após recozimento. O filme depositado durante 5h não apresenta o padrão de bolhas e descolamentos, possuindo uma superfície lisa e uniforme com apenas algumas saliências. Este último revestimento apresenta-se mais de acordo com o observado anteriormente. Esta diferença na morfologia superficial dos filmes poderá dever-se a uma alteração do estado do alvo durante as deposições. Com efeito, para produzir um número suficiente de filmes com vista a realização dos testes em meio fisiológico foi necessário repetir várias vezes a mesma deposição. Observou-se durante o decorrer do trabalho que, sobretudo no caso dos filmes depositados durante 3h, ocorriam variações significativas no estado da superfície das amostras. O filme das figuras 35a e 35b foi depositado numa das primeiras deposições realizadas nesta etapa pelo que o alvo de HA podia não estar ainda nas condições necessárias para a deposição e que, nomeadamente, podia ainda estar contaminado com a camada escura de óxido que se formou sempre durante a fase de limpeza do alvo. Devido a problemas com as amostras, explicados posteriormente, não foi possível caracterizar filmes produzidos com 3h de deposição mas pertencente a diferentes deposições.

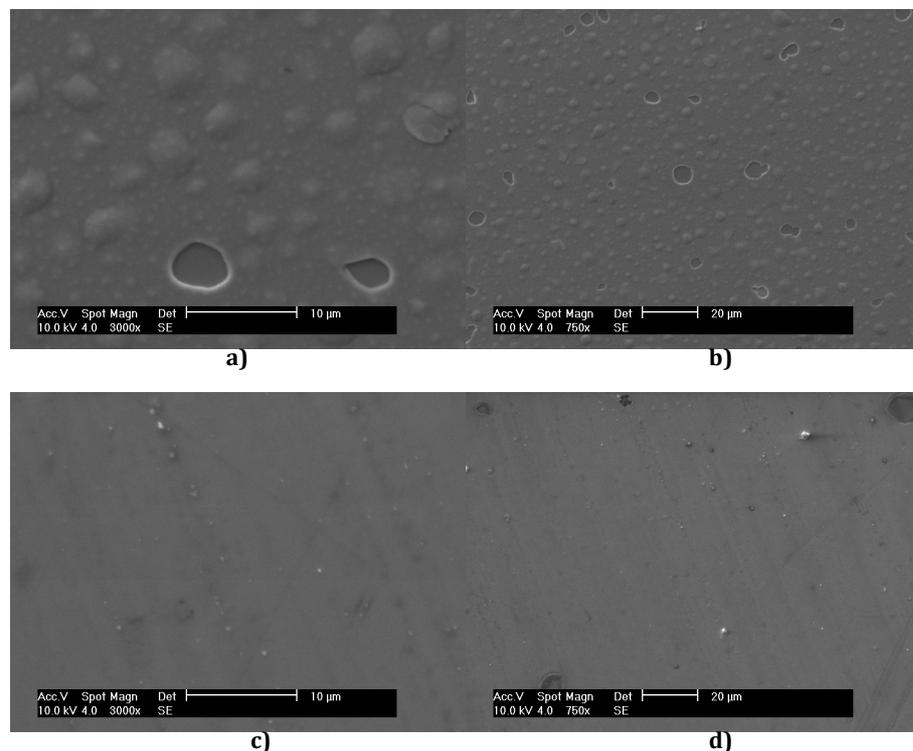


Figura 35. Imagens do SEM com uma ampliação de 750 e 3000X dos filmes depositados sobre Si durante: 3h (a, b) e 5h (c,d).

A topografia dos filmes depositados em Si com 3 e 5h foi também avaliada por AFM (figuras 36). Tal como nas imagens de SEM é possível observar para o filme de 3h (figuras 36a e 36b) a existência de bolhas e/ou descolamentos, que não são observadas no filme de 5h (figuras 36c e 36d). A rugosidade dos filmes apresenta valores em conformidade com a sua morfologia superficial, com  $R_a = 27,4$  e  $16,6$  nm para os filmes depositados com 3 e 5h, respectivamente.

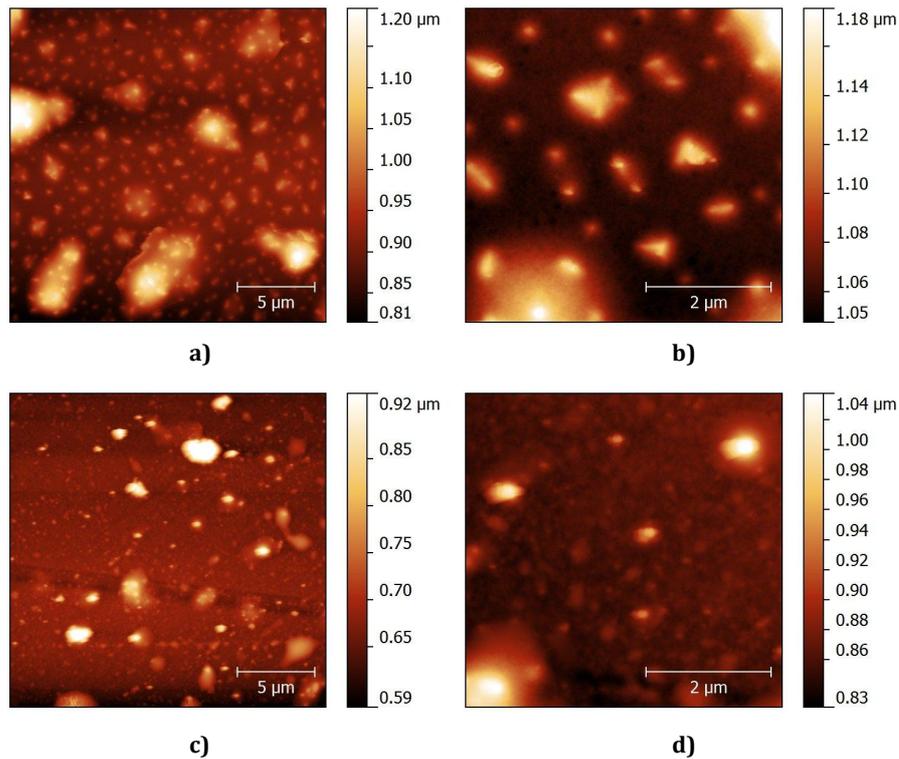
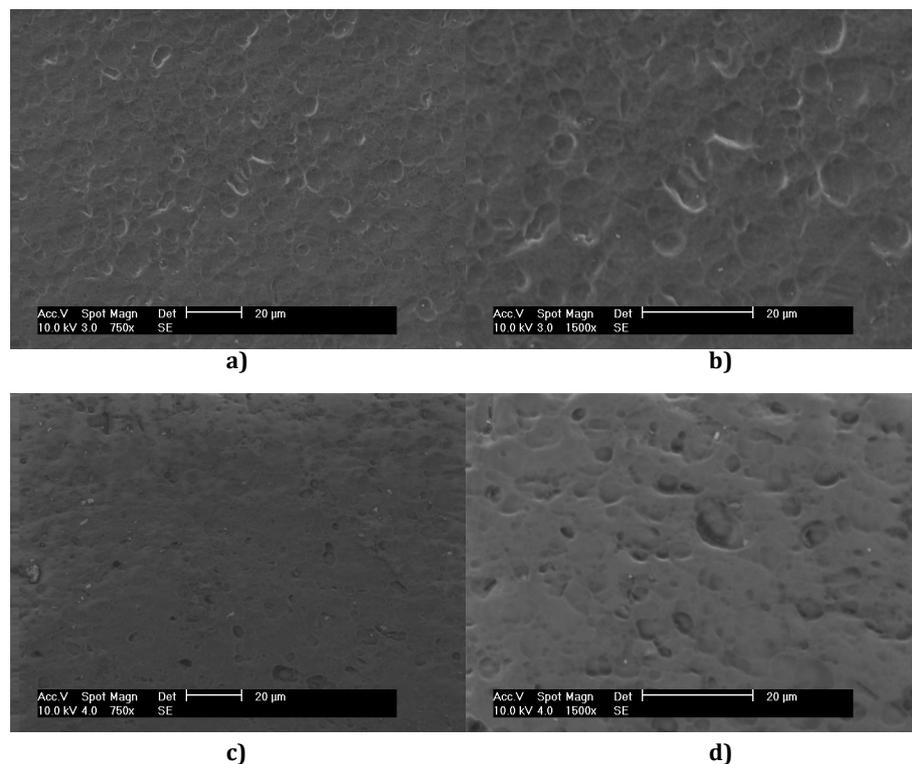


Figura 36. Imagens topográficas em AFM dos revestimentos depositados em Si durante: 3h (a, b) e 5h (c, d).

As superfícies dos filmes depositados durante 3 e 5h sobre substratos de titânio denso, figura 37, apresentam crateras com dimensões significativas que decorrem da própria topografia dos substratos. Apesar de se observar alguma diferença na quantidade e distribuição das crateras entre os dois filmes, estas devem ter origem no substratos e não parecem dever-se ao próprio filme já que a sua espessura é diminuta face a dimensão das crateras.

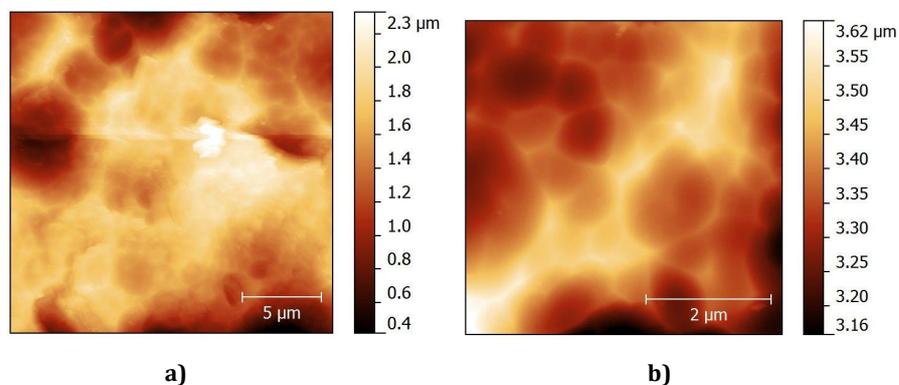
Nos filmes depositados durante 3h, contrariamente ao observado no Si, não existem bolhas nem saliências significativas. Relembrando que o filme depositado em Si durante 3h não foi depositado na mesma altura que este filme e que as condições de deposição eram mais instáveis, apoia a ideia que o aparecimento de grandes quantidades de bolhas naquele filme possa

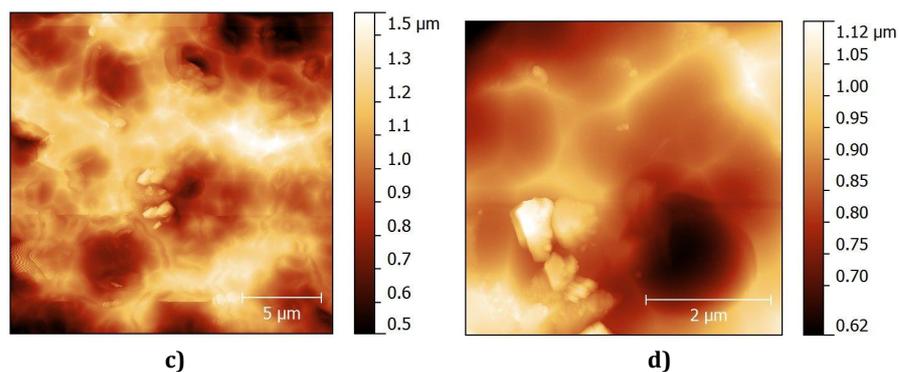
não ser características de superfícies depositadas durante 3h, mas resultado de problemas durante a deposição.



**Figura 37.** Imagens do SEM com uma ampliação de 750 e 1500X dos filmes de HA depositados em Ti denso durante: 3h (a, b) e 5h (c, d).

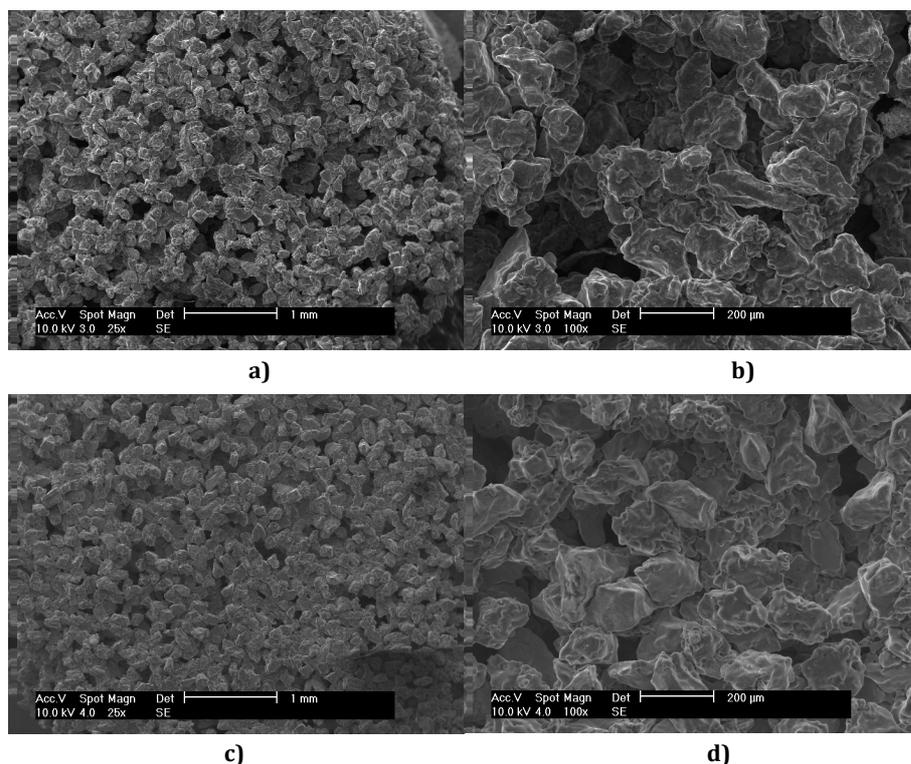
A topografia dos filmes analisada por AFM, figura 38, não apresenta grandes diferenças sendo os valores de rugosidade média de 174 e 113 nm para tempos de deposição de 3 e 5h, respectivamente. Tal como nos filmes de silício ocorre uma ligeira diminuição da rugosidade do filme com o aumento do tempo de deposição. Os valores de rugosidade obtidos embora baixos são superiores aos do silício o que é facilmente explicado visto as diferenças superficiais do substrato em si.





**Figura 38.** Imagens topográficas em AFM dos revestimentos depositados em Ti denso durante: 3h (a, b) e 5h (c, d).

A morfologia superficial de um substratos de Ti poroso sem e com deposição de filmes de 3 e 5h está apresentada na figura 39. Tal como se pode observar em todas as micrografias, estes substratos apresentam uma morfologia porosa, com poros de dimensões variáveis, muitas vezes superiores à centena de micrómetros. Esta morfologia foi desenvolvida com o intuito de facilitar a osteointegração de implantes de Ti. Apesar das reduzidas dimensões das micrografias não se detectam quaisquer sinais de descolamento dos filmes.



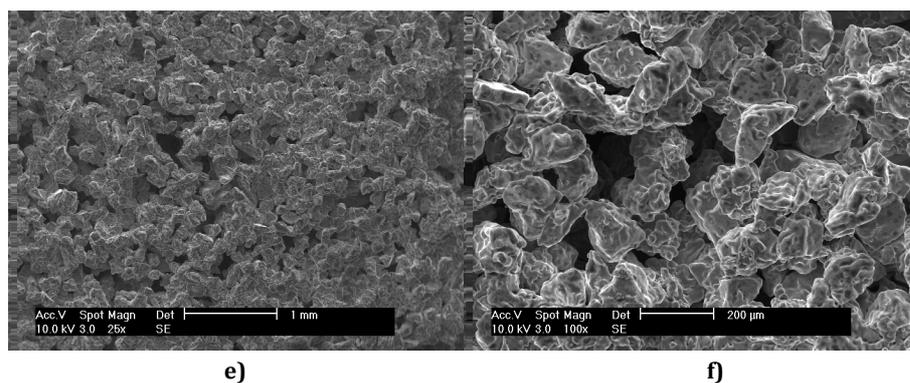


Figura 39. Imagens do SEM com uma ampliação de 25 e 100X dos substratos de Ti poroso; antes da deposição (a, b); com 3h (c, d) e 5h de deposição (e, f).

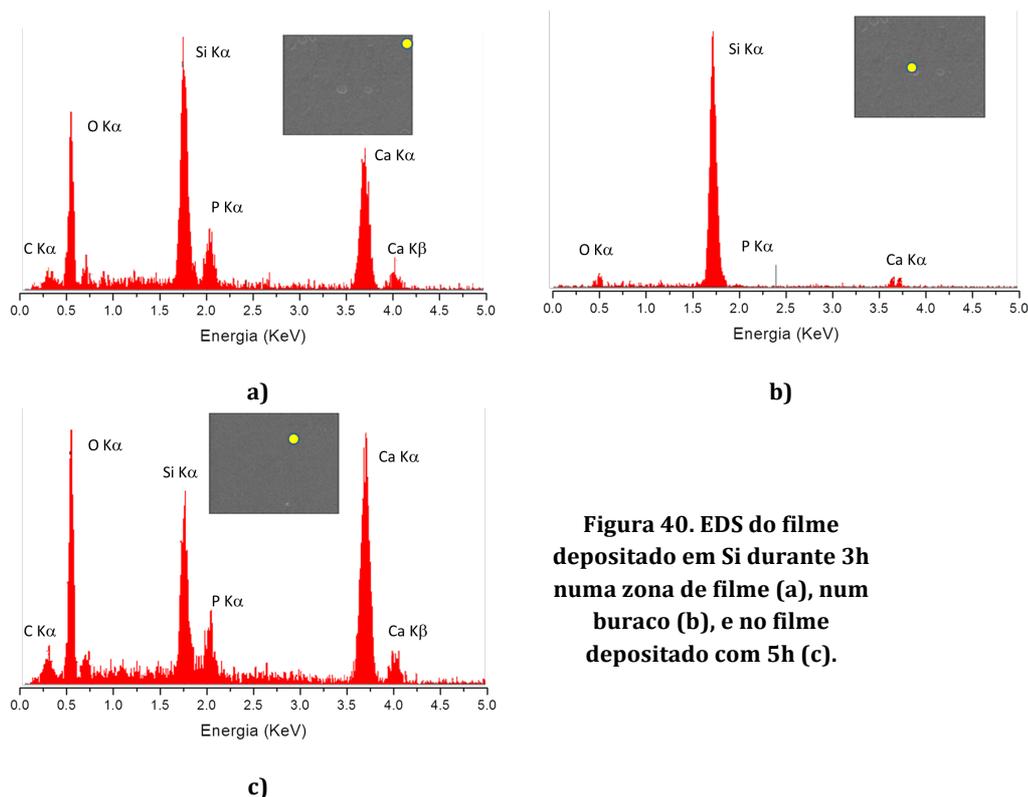
### 3.3.2. Composição química

A composição química das amostras depositadas com 3 e 5h foi avaliada por microsonda electrónica. Os resultados obtidos são apresentados na tabela 10. Tal como anteriormente, os somatórios mássicos das medidas realizadas são inferiores a 98 % pelo que não permitem uma análise rigorosa dos resultados. No entanto, mais uma vez, podemos inferir qualitativamente uma deficiência de fósforo, em comparação com a razão atómica Ca/P na HA.

Tabela 10. Composição química medida por microsonda electrónica dos filmes depositados com 120 e 240 min..

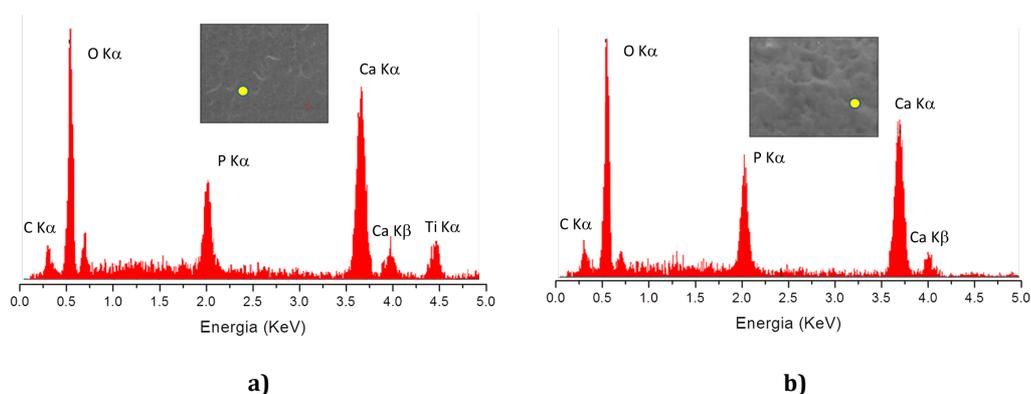
Tempo de deposição	Ca (% at.)	P (% at.)	O (% at.)	Somatório mássico ponderal (%)
180	32,8	5,0	62,2	86,4
300	35,2	5,5	59,2	95,9

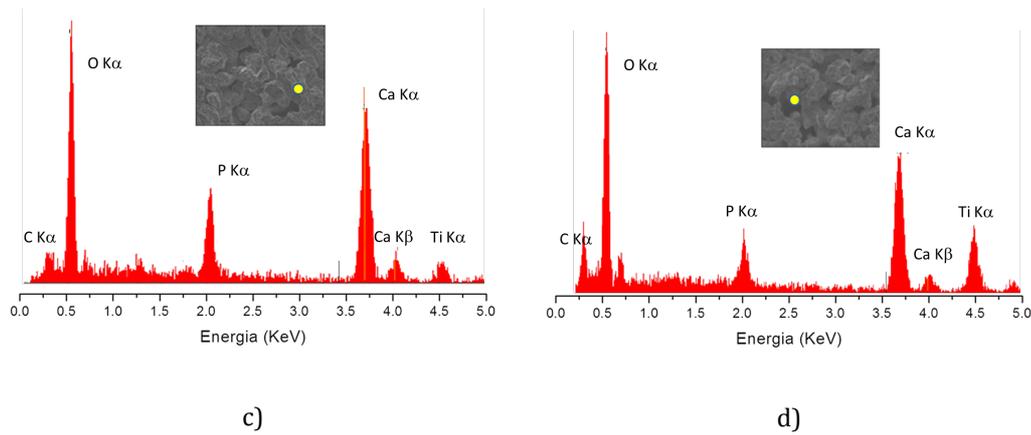
Os espectros EDS apresentados nas figuras 40a e 40b foram obtidos no filme depositado com 3h. As análises efectuadas mostram que os descolamentos observados por SEM correspondem a um descolamento total do filme. O espectro da figura 40c foi obtido num filme depositado com 5h e é semelhante ao espectro anterior obtido no filme depositado com 3h. Note-se no entanto que os picos EDS do P e do Ca são mais intensos em comparação com o pico do substrato no filme depositado com mais tempo, o que permite inferir a sua maior espessura.



**Figura 40. EDS do filme depositado em Si durante 3h numa zona de filme (a), num buraco (b), e no filme depositado com 5h (c).**

Para além do pico do substrato, os espectros EDS dos filmes depositados sobre Ti denso apresentam os picos de cálcio, fósforo e oxigénio (figura 41a e b). Constata-se no entanto que a razão de intensidades P/Ca é superior nos filmes depositados sobre substratos de Ti do que nos mesmos filmes depositados sobre substratos de Si (figura 40). No filme depositado com 3h sobre um substrato de Ti denso (figura 41b), a intensidade do pico do fósforo é mesmo comparável a intensidade do pico de Ca, sendo no entanto inferior a mesma razão no alvo de HA (figura 17). Os espectros EDS apresentados nas figuras 41c e 41d foram obtidos nos filmes depositados com 3 e 5h sobre substratos de Ti porosos. A intensidade dos picos de EDS é semelhante aos espectros obtidos sobre substratos de Ti densos, pelo que as se podem retirar as mesmas conclusões.





**Figura 41. EDS dos filmes depositados em Ti denso durante 3h (a) e 5h (b) e sobre Ti poroso durante 3h (c) e 5h(d).**

Uma vez que os substratos de Ti porosos apresentam poros com dimensões características acima dos 100 micrómetros, foi realizado um estudo mais pormenorizado com vista a avaliar a continuidade do filme depositado. Foram realizadas medidas de EDS em pontos na superfície do substrato e em pontos dentro dos poros. Os resultados obtidos estão apresentados na tabela 11 com base nas razões de intensidades  $P/(P + Ca)$ , que relaciona os teores relativos de P e Ca no filme, e  $Ti/(Ti + Ca)$ , que visa quantificar qualitativamente a quantidade de filme depositado (espessura do filme). A média da razão de intensidades  $P/(P + Ca)$  apresenta valores semelhantes, quer comparando as duas amostras analisada (3 e 5h de deposição) quer comparando os valores obtidos na zonas superficiais e no interior dos poros.

No que diz respeito ao rácio de intensidades  $Ti/(Ti + Ca)$ , observa-se uma diminuição deste valor com o aumento do tempo de deposição, em consequência da maior espessura do filme depositado, quer nas médias dos valores medidos à superfície do filme quer nas médias dos valores medidos dentro dos poros. O desvio padrão associado às medidas da razão  $Ti/(Ti + Ca)$  é superior na amostra depositada com 3h do que na amostra depositada com 5h. Este resultado traduz a maior uniformidade do filme depositado com mais tempo, quer na superfície quer nos poros. Saliente-se que no filme depositado com 3h foi possível encontrar pontos no interior dos poros em que não havia filme enquanto que no filme depositado com 5h foram encontrados picos significativos dos elementos do filme em todas as análises. Conclui-se portanto com o aumento do tempo de deposição melhora significativamente a continuidade do filme, para além de aumentar a sua espessura.

Tabela 11. Estimativa qualitativa (EDS) dos rácios atómicos P/(P + Ca) e Ti/(Ti + Ca) de diferentes zonas dos revestimentos.

		180 Minutos		300 Minutos	
		P / (P + Ca)	Ti / (Ti + Ca)	P / (P + Ca)	Ti / (Ti + Ca)
Superfície		0,24	0,81	0,23	0,06
		0,23	0,84	0,33	0,10
		0,32	0,24	0,26	0,11
		0,33	0,72	0,28	0,27
		0,23	0,53	0,30	0,28
		0,27	0,17	0,52	0,08
		Média: 0,27±0,05	Média: 0,55±0,29	Média: 0,32±0,1	Média: 0,15±0,1
Poros		0,50	0,96	0,30	0,35
		0,32	0,31	0,28	0,32
		0,09	0,43	0,38	0,07
		0,15	0,70	0,23	0,27
		0,16	0,48	0,35	0,14
		0,13	0,73	0,35	0,45
		0,28	0,45	0,38	0,41
		0,06	0,50	0,48	0,45
	Média: 0,21±0,15	Média: 0,57±0,21	Média; 0,34±0,08	Média: 0,31±0,14	

### 3.3.3. Estrutura

Uma vez que na segunda etapa de deposições foi realizado um estudo extensivo da estrutura dos filmes depositados sobre substratos de Si, quer sem quer após recozimento, nesta etapa a análise estrutural teve como objectivo comparar a estrutura dos filmes depositados sobre diferentes substratos.

Os difractogramas da figura 42 foram obtidos nos filmes depositados com 3 e 5h sobre substratos de Ti densos. Tal como se pode observar nesta figura, para além dos picos de difracção do Ti, os filmes apresentam um pico com elevada largura a meia altura centrado perto dos 35 ° que não coincide com os picos de CaO observados nos filmes depositados sobre substratos de Si. Este resultado pode resultar da deposição de uma maior quantidade de P relativamente ao Ca, o que diminui a quantidade de Ca livre nos filmes e impediu a formação de CaO. Note-se no entanto que tanto os filmes depositados sobre Si como os depositados sobre Ti apresentam um baixo grau de cristalinidade.

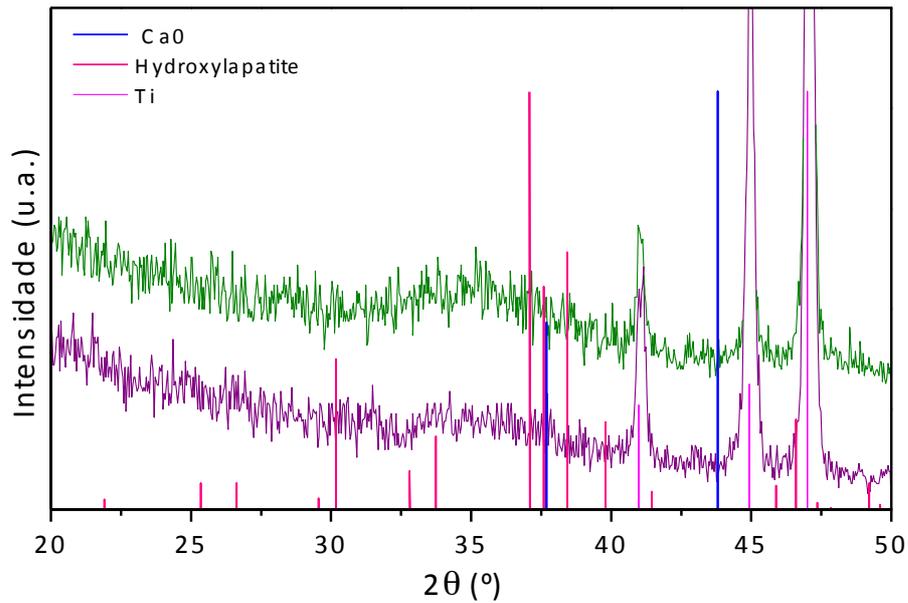


Figura 42. Difractogramas de raio X dos filmes de HA depositados em titânio durante 3 e 5h.

### 3.3.4. Dureza e modo de elasticidade

Como já referido devido à espessura reduzida dos revestimentos utilizou-se uma carga máxima de 2mN nos ensaios de nanoindentação. As curvas de carga-deslocamento obtidas nos filmes depositados com 3 e 5 h encontram-se na figura 43 e os valores delas retirados expostos na tabela 12.

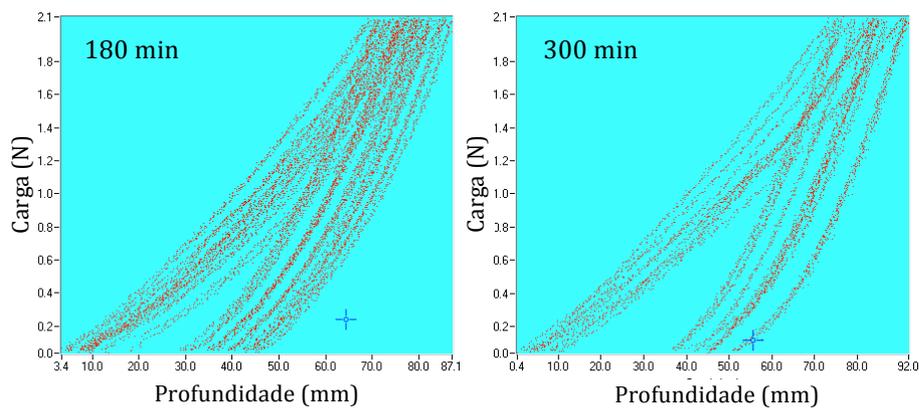


Figura 43. Curvas carga-deslocamento dos filmes de HA a diferentes tempos de deposição.

Consultando a literatura conclui-se que os valores de dureza e módulo de elasticidade típicos dos filmes depositados por pulverização

catódica variam entre 3-5 e 120-150 GPa, respectivamente, e que os valores de módulo de elasticidade para o osso humano variam de 10 a 30 GPa.

Tabela 12. Propriedades mecânicas dos revestimentos depositados.

Tempo de Deposição (min)	Dureza (GPa)	Módulo de Elasticidade Reduzido (GPa)
180	9,3 ± 2,2	145 ± 21
300	10,2 ± 1,7	149 ± 12

Os valores obtidos são próximos entre si, levando à suposição que são independentes do tempo de deposição. O módulo de elasticidade e a dureza dos revestimentos são significativamente superiores aos esperados para filmes de HA depositados por pulverização catódica. Estes resultados eram esperados já que tal como foi concluído a partir da análise estrutural a fase presente nos filmes após deposição é o CaO com baixo grau de cristalinidade.

### 3.3.5. Teste *in vitro*

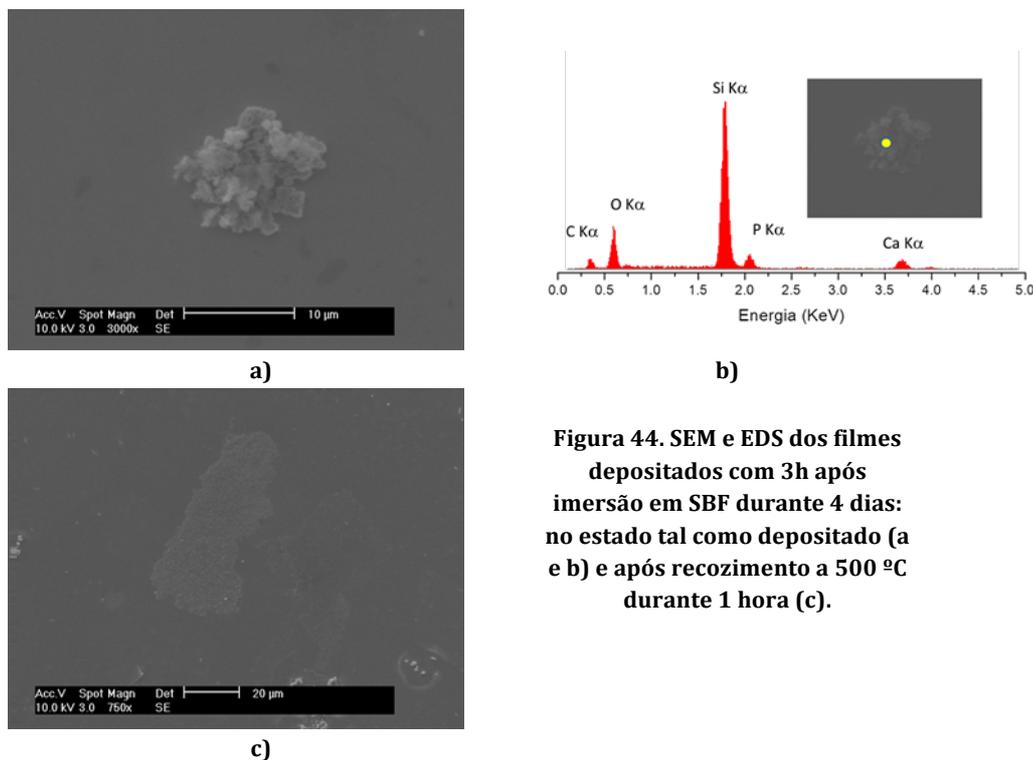
Como já referido, os filmes no estado tal como depositados e após tratamento térmico a 500°C e foram sujeitos à imersão em SBF, com temperatura constante de 37 °C, de forma avaliar o seu comportamento em sistemas biológicos, possível decomposição e/ou absorção de iões de cálcio e fósforo.

Duas coisas poderiam acontecer aquando da imersão: os revestimentos dissolviam-se, a velocidades desconhecidas, pois depende de vários factores como cristalinidade, morfologia, etc; ou a deposição de iões de cálcio e formação de uma camada de fosfato, que pode ser crucial para o início do crescimento ósseo sobre o substrato. Em alguns estudos a imersão neste fluido levou à passagem dos fosfatos de cálcio encontrados e da HA amorfa para a sua fase cristalina [49,50].

Foram imersos em SBF cinco conjuntos de amostras idênticas de forma a poderem ser analisados após diferentes tempos de imersão. O primeiro grupo de amostras foi retirado 4 dias após a sua imersão, tendo-se então analisado os filmes por SEM e EDS (figuras 44 e 45).

No caso das amostras depositadas com 3 horas (figura 44) conclui-se a partir da observação por SEM que os revestimentos já não se encontravam sobre os substratos de silício, quer na amostra recozida quer na amostra sem recozimento. Apenas foi possível encontrar alguns fragmentos do

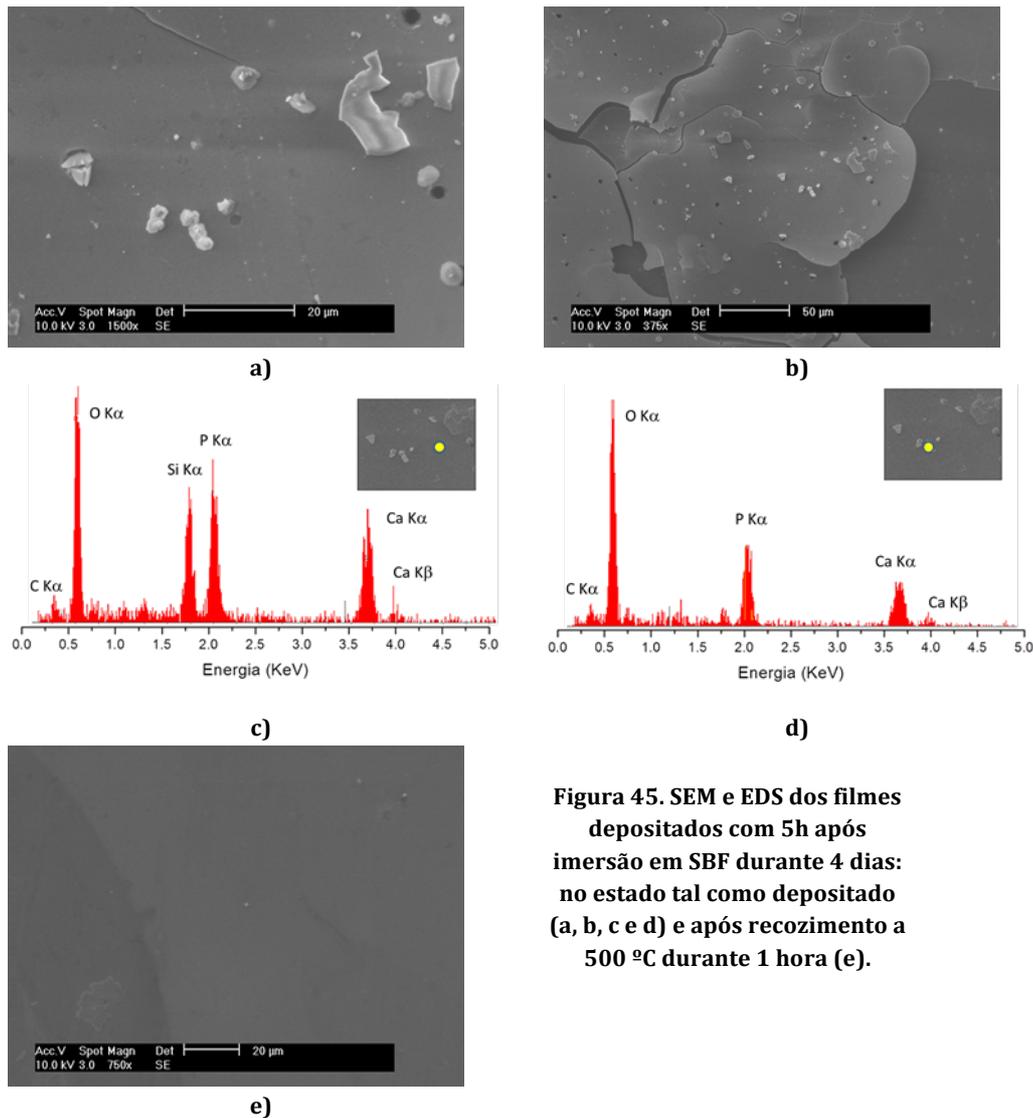
revestimento, tal como exemplificado na figura 44a e confirmado pela análise EDS apresentada na figura 44b.



**Figura 44. SEM e EDS dos filmes depositados com 3h após imersão em SBF durante 4 dias: no estado tal como depositado (a e b) e após recozimento a 500 °C durante 1 hora (c).**

A análise por EDS do fragmento de filme (figura 44b) mostra que o fragmento de filme possui uma relação de intensidades P/Ca superior à observada no revestimento antes de ser imerso em SBF, o que poderá ser um indício de que durante a imersão o filme pode ter absorvido iões de fósforo ou perdido cálcio.

Os filmes depositados durante 5h, figura 45, também apresentam uma degradação substancial após 4 dias de imersão em SBF. Mais uma vez conclui-se a partir da observação por SEM que os revestimentos já não se encontravam sobre os substratos de silício (figuras 45a e 45e), só sendo possível encontrar pequenos fragmentos do filme dispersos na superfície dos substratos de Si.



**Figura 45. SEM e EDS dos filmes depositados com 5h após imersão em SBF durante 4 dias: no estado tal como depositado (a, b, c e d) e após recozimento a 500 °C durante 1 hora (e).**

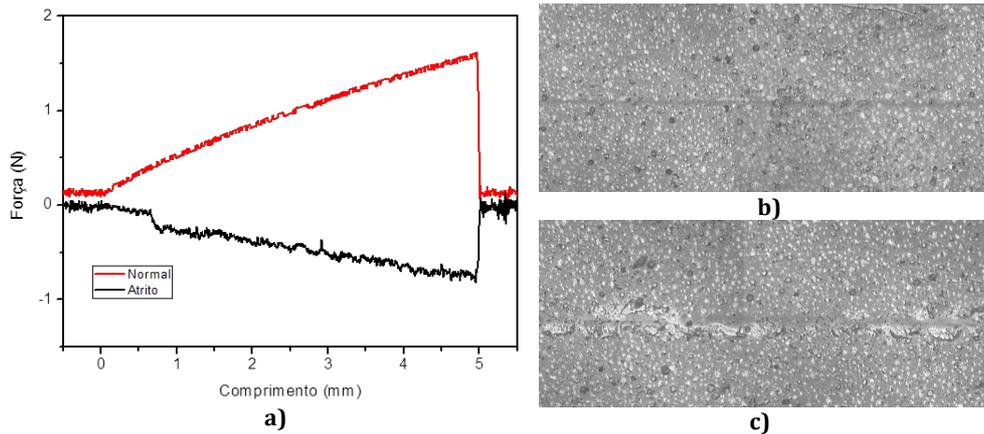
No entanto, no caso do filme sem recozimento foi possível encontrar zonas com extensão bastante limitada onde o filme não foi completamente descolado/dissolvido, tal como exemplificado na micrografia da figura 45b. Apesar de o filme ainda estar presente, verifica-se que este se encontra fissurado e com reduzida adesão ao substrato. Este resultado indicia que os filmes já não se encontram à superfície do substrato devido à sua fraca adesão e não como resultado de qualquer processo de dissolução durante o tempo de imersão. A fraca adesão ao silício foi também observada durante a preparação das amostras. Inicialmente para uma melhor limpeza das mesmas um grupo delas foi colocado em água Milli-Q, água ultra pura e desionizada. O procedimento de limpeza inclui um banho em ultra-sons que não deveria causar qualquer dano às amostras. Porém verificou-se que a limpeza em ultra-sons levou à completa descolagem da camada de revestimento.

Uma análise mais cuidadosa dos fragmentos dispersos à superfície do substrato de Si mostra que alguns destes apresentam formas angulares e devem ser do filme que restaram após a fissuração e descolamento. No entanto, alguns dos fragmentos apresentam formas mais circulares e podem ter resultado da interação entre o filme e SBF. Em ambos os casos, a análise por EDS (figura 45c e 45d) mostra que a relação de intensidades entre os picos de P e Ca é mais elevada do que nos revestimentos antes de imersão, à semelhança do observado para a amostra deposita com 3h.

Para confirmar os resultados obtidos outro grupo de amostras foi retirado da imersão em SBF. Após observar que pouco ou nenhum filme tinha resistido à imersão nas amostras do segundo grupo, as restantes amostras foram retiradas e sessou-se o ensaio.

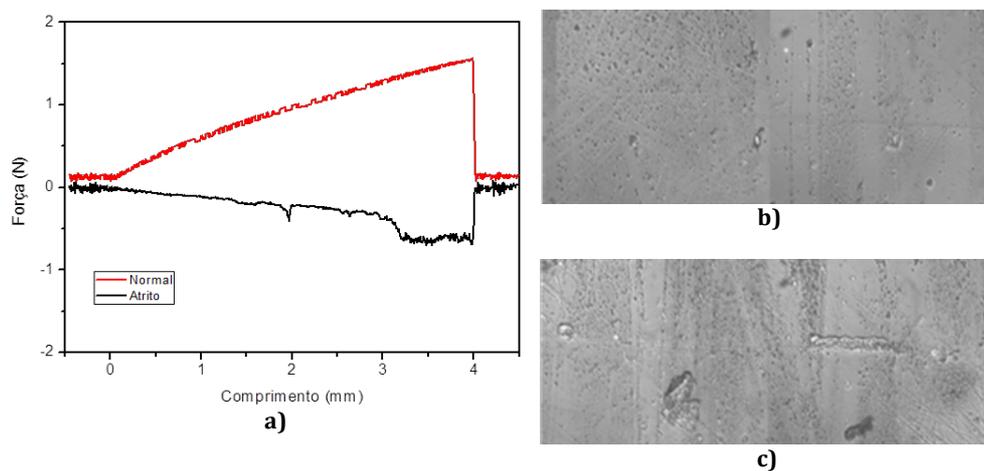
### **3.3.6. Adesão**

Uma vez que os resultados obtidos nos testes de imersão em SBF mostraram uma deficiente adesão dos filmes aos substratos de Si foram realizados testes de indentação deslizante com a vista a tentar quantificar esta grandeza. Na figura 46 são apresentados o gráfico de forças (normal e de atrito) obtido com uma carga máxima de 2N assim como imagens ópticas de diferentes zonas de uma indentação na amostra depositada sobre substrato de Si durante 3h. Observa-se uma diminuição brusca da força de atrito por volta dos 0,75 mm de pista, o que corresponde a uma força normal aplicada de 0,5 N, confirmando assim a deficiente adesão deste filme. As fotografias ópticas apresentadas nas figuras 46 confirmam claramente a ocorrências de falhas adesivas, com descolamentos do filme nos bordos da pista bem visíveis na zona central da pista (figura 46c).



**Figura 46.** Gráficos de forças obtido no filme de 3h em Si com carga máxima de 2N (a) e fotografias da zona inicial (b) e da zona central (c) de uma indentação com carga máxima de 1N no mesmo filme.

Na figura 47 são apresentados o gráfico de forças (normal e de atrito) assim como imagens ópticas de diferentes zonas de uma indentação deslizante produzida na amostra depositada sobre substrato de Si durante 5h. À semelhança do filme anterior, também se observa uma diminuição brusca da força de atrito mas, neste caso, ela ocorre a 3,75 mm do início da indentação, o que corresponde a uma força normal aplicada superior a 1N. Apesar do filme depositado com 5h apresentar uma melhor adesão que o anterior, confirma-se também neste caso a deficiente adesão ao substrato de Si. Nas fotografias ópticas apresentadas nas figuras 47 confirma-se que não ocorreram falhas adesivas na zona inicial e central da indentação (figuras 47b e 47c).



**Figura 47.** Gráficos de forças obtido no filme de 5h em Si com carga máxima de 2N (a) e fotografias da zona inicial (b) e da zona central (c) de uma indentação com carga máxima de 1N no mesmo filme.

Na figura 48 são apresentados o gráfico de forças (normal e de atrito) assim como uma imagem óptica da zona central de uma indentação deslizante produzida na amostra depositada sobre substrato de Ti denso

durante 3h. A força de atrito na figura 48a apresenta um padrão de oscilação crescente ao longo da indentação. Este resultado é uma consequência da topografia do substrato de Ti denso, com elevada rugosidade, e torna difícil ou mesmo impossível a identificação da ocorrência de falhas adesivas. No entanto a observação no microscópio óptico permitiu concluir a não ocorrência de falhas adesivas em toda a extensão da pista. As oscilações da força de átrio correspondem a desvios do indentador ao passar pelas zonas mais elevadas do substrato de Ti denso, originando um percurso encurvado tal como se pode observar na figura 48b.

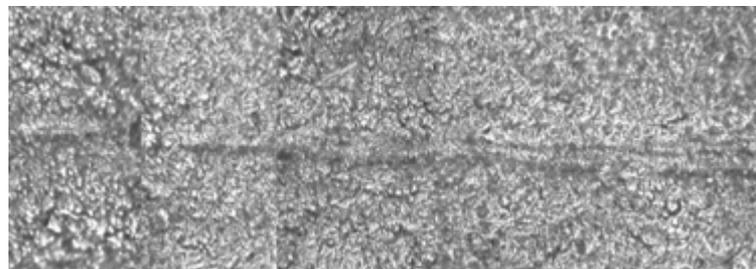
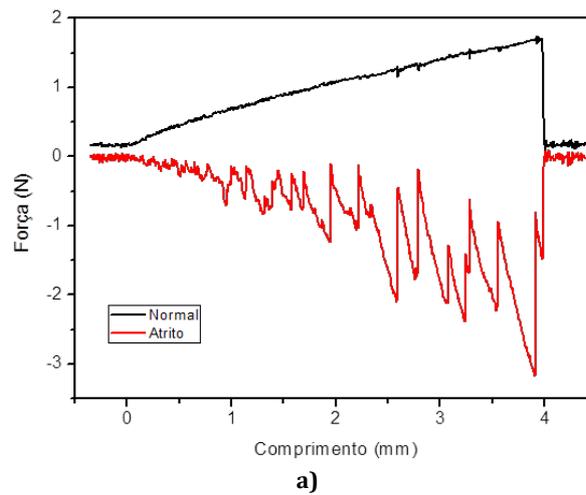


Figura 48. Gráficos de forças obtido no filme de 3h em Ti com carga máxima de 2N (a) e fotografias de uma zona central de uma indentação com carga máxima de 1N (b) no mesmo filme.

### 3.2.7. Conclusões parciais

- Os filmes depositados sobre substratos de Si apresentam uma baixa adesão e uma deficiência em P em comparação com a fase HA estequiométrica;
- Os filmes depositados sobre substratos de Ti (densos e porosos) apresentam uma boa continuidade e teores em P superiores aos depositados sobre substratos de Si. Em particular o filme

depositado durante 5h recobriu inteiramente a superfície dos substratos porosos, mesmo no interior dos poros;

- A deficiente adesão dos filmes provocou o seu descolamento durante os testes de imersão em fluido SBF após 4 dias de imersão. Observou-se no entanto um aumento do teor de P relativamente ao Ca nos filmes depois de imersão, o que indica a ocorrência de uma interação entre o fluido e os filmes.

## Conclusão

Os resultados obtidos neste trabalho foram fortemente condicionados pelo alvo de Hidroxiapatite utilizado em todas as deposições. Em cada uma das etapas de deposições foi necessário passar por um processo de adaptação do alvo, incluindo apertos e limpezas sucessivas, que durou vários dias. Para além da redução do tempo disponível para realizar as deposições propriamente ditas, o comportamento do alvo também limitou a variação dos parâmetros experimentais utilizados neste estudo. Com efeito, a optimização das condições de deposição do alvo para potências de 300 W não se revelou adequado quando se tentou aumentar este parâmetro, tal como os resultados indicam. Por último, não foi possível assegurar condições idênticas de optimização do alvo em cada uma das etapas de deposição, pondo em causa a repetibilidade dos resultados.

Os filmes depositados sobre substratos de Si apresentaram sempre uma deficiência em P em relação ao Ca, em comparação com os teores destes elementos na HA estequiométrica. Por outro lado, no estado pós deposição, estes filmes apresentaram uma estrutura de CaO com baixa cristalinidade. O recozimento dos filmes quer a 500 como a 600 °C provoca a cristalização desta fase e a formação simultânea de HA e fosfato de cálcio ( $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ). No entanto, os filmes recozidos apresentam descolamentos parciais e mesmo totais em algumas das amostras recozidas a 600 °C. Por último, os filmes depositados sobre substratos de Si possuem uma baixa adesão, observando-se descolamentos em todas as indentações deslizantes realizadas com uma carga máxima de 2N.

Os filmes depositados sobre substratos de Ti densos e porosos apresentam teores relativos em P superiores aos medidos nos filmes depositados sobre Si, mas mesmo assim inferiores aos da HA estequiométrica. Estes filmes também apresentam uma estrutura com baixa cristalinidade no estado tal como depositados mas não se descortina a presença da fase CaO. Apesar das dimensões dos poros presentes nos substratos de Ti porosos, foi possível depositar filmes contínuos por pulverização catódica. Em particular, nas deposições realizadas com 300 W e 5h, obteve-se um recobrimento total dos substratos de Ti poroso, quer na sua superfície quer no interior dos poros.

Os testes de imersão em fluido SBF levaram ao descolamento dos filmes ao fim de 4 dias, quer no caso dos filmes no estado tal como depositados quer no caso dos filmes recozidos. Este resultado deveu-se a deficiente adesão dos filmes que descolaram mesmo durante os banhos de

limpeza em ultra-sons. Apesar desta situação, foi possível analisar alguns fragmentos de filme remanescentes na superfície dos substratos de Si. Estes apresentaram um maior teor m P de que os filmes originais, indiciando a ocorrência de interação fluido-filme mesmo durante o reduzido tempo de imersão.

## Bibliografia

- [1] Zavgorodniy, Alexander V, Borrero-López, Oscar, Hoffman, Mark, Legeros, Racquel Z and Rohanizadeh, Ramin (2011). "Characterization of the chemically deposited hydroxyapatite coating on a titanium substrate". *Journal of materials science. Materials in medicine*, 22, pp. 1-9.
- [2] Yang, Y., Kim, K. H. and Ong, J. L. (2005). "A review on calcium phosphate coatings produced using a sputtering process--an alternative to plasma spraying". *Biomaterials*, 26, pp. 327-37.
- [3] BBC (2007) "Dedo egípcio de 2,6 mil anos pode ser prótese mais antiga". [online] Disponível em: [http://www.bbc.co.uk/portuguese/ciencia/story/2007/07/070727\\_primeiraproteseegitofn.shtml](http://www.bbc.co.uk/portuguese/ciencia/story/2007/07/070727_primeiraproteseegitofn.shtml) (acedido em Fevereiro de 2012).
- [4] Louro, Cristina (2011) "Introdução à Ciência e Engenharia de Materiais". Departamento de Mecânica (FCTUC), Coimbra.
- [5] Ratner, Buddy D, Hoffman, Allan S, Schoen, Frederick J and Lemons, Jack (2004). "Biomaterials Science : A Multidisciplinary Endeavor", *Biomaterials Science*, pp. 1-20.
- [6] Ratner, Buddy D., Hoffman, Allan S., Schoen, Frederick J. and Lemons, Jack E. (1996). *Biomaterials Science: An Introduction to Materials in Medicine*. [online] Disponível em: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/cbdv.200490137/abstract>.
- [7] Valereto, Ivone de Camargo Lavos (1998). "Caracterização de Implantes Dentais da Liga Ti6Al7Nb Revestidos por Hidroxiapatita pela Técnica Plasma-Spray". Dissertação de Doutorado, Universidade de São Paulo, São Paulo.
- [8] Braga, Neila de Almeida, Ferreira, Neidenêi Gomes, Cairo, Carlos Alberto Alves (2007). "Obtenção de Titânio Metálico com Porosidade Controlada por Metalurgia do Pó". *Quim. Nova*, 30(2):450-457.
- [9] Xu, S., Long, J. ,Sim, L., Diong, C.H., Ostrikov, K (2005). "RF plasma Sputtering deposition of hydroxyapatite bioceramics: synthesis, performance and biocompatibility". *Plasma Processes and Polymers*, 2:373-390.

- [10] Costa, A C F M, Lima, M G, Lima, L H M A, Cordeiro, V V and Viana, K M S (2009). "Hidroxiapatita: Obtenção , caracterização e aplicações". *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, 4.3, pp. 29-38.
- [11] Louro, Cristina (2011). "*Processamento de Materiais Cerâmicos*". Departamento de Mecânica (FCTUC), Coimbra.
- [12] Mavropoulos, Elena (1999). "A Hidroxiapatita como Removedora de Chumbo". Dissertação de Mestrado, Fundação Oswaldo Cruz, Escola Nacional de Saúde Pública, Rio de Janeiro.
- [13] "Hydroxylapatite". *Mineral Data Publishing*, versão 1, 2001-2005. [online] Disponível em: <http://www.handbookofmineralogy.org/pdfs/hydroxylapatite.pdf> (acedido em Janeiro de 2012).
- [14] Maria Cristina de Castro Ribeiro (1994). "Dissolução de Hidroxiapatite em Presença de Catiões Metálicos". Dissertação de Mestrado, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto.
- [15] Narayanan, R., Seshadri, S. K., Kwon, T. Y. and Kim, K. H. (2008). "Calcium phosphate-based coatings on titanium and its alloys". *Journal of biomedical materials research. Part B, Applied biomaterials*, 85B, pp. 279-299. [online] Disponível em: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/17853421>.
- [16] Gineste, L. Gineste, M., Ranz, X., Ellefterion, A., Guilhem, A., Rouquet, N., Frayssinet, P (1999). "Degradation of Hydroxyapatite, Fluorapatite and Fluorhydroxyapatite coatings of dental implants in dogs". *J. Biomed. Mater. Res*, 48:224.
- [17] Chen, M., Liu, D., You, C., Yang, X. and Cui, Z. (2007). "Interfacial characteristic of graded hydroxyapatite and titanium thin film by magnetron sputtering." *Surface and Coatings Technology*, 201, pp. 5688-5691. [online] Disponível em: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0257897206006219>.
- [18] Davis, G.D., Groff, G.B., Zatorski, R.A. (1997). "Plasma Spray Coating as Treatments for Aluminum, Titanium and steel adherents", *Surface and Interface Analysis*, 25: (5) 366- 373.
- [19] Jet, Plasma (2012). "Plasma spray process". [online] Disponível em: <http://plasmajet.ro/en/plasma-spray/> (acedido em Junho de 2012).

- [20] Surface Engineering Forum (2012). "Plasma Spray Process". [online] Disponível em: <http://www.gordonengland.co.uk/ps.htm> (acedido em Junho de 2012).
- [21] Van Dijk, K., Schaeken, H. G., Wolke, J. G. and Jansen, J. A. (1996). "Influence of annealing temperature on RF magnetron sputtered calcium phosphate coatings." *Biomaterials*, 17, pp. 405-410. [online] Disponível em: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/8938234>.
- [22] Yamaguchi, T., Tanaka, Y. and Ide-Ektessabi, A. (2006). "Fabrication of hydroxyapatite thin films for biomedical applications using RF magnetron sputtering." *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 249(1-2), pp. 723-725. [online] Disponível em: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0168583X06003533>.
- [23] Wang, C. X., Chen, Z. Q., Guan, L. M., Wang, M., et al. (2001). "Fabrication and characterization of graded calcium phosphate coatings produced by ion beam sputtering/mixing deposition." *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 179, pp. 364-372. [online] Disponível em: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0168583X01005857>.
- [24] Stoica, T., Morosanu, C., Slav, A., Osiceanu, P., et al. (2008). "Hydroxyapatite films obtained by sol-gel and sputtering." *Thin Solid Films*, 516, pp. 8112-8116. [online] Disponível em: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0040609008004057>.
- [25] Kim, J. U., Jeong, Y. H. and Choe, H. C. (2011). "Morphology of hydroxyapatite coated nanotube surface of Ti-35Nb-xHf alloys for implant materials." *Thin Solid Films*, 10. [online] Disponível em: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0040609011010108>.
- [26] Biomet (2007). "A focus on fixation." *Biotechnic & histochemistry: official publication of the Biological Stain Commission*, 82(3), pp. 141-54. [online] Disponível em: <http://www.biomet.co.uk/userfiles/files/Technologies/Focus-on-Fixation-PPS.pdf> (acedido em Maio de 2012).
- [27] Cavaleiro, Albano, Vieira, Maria Teresa (1995). "Engenharia de Superfícies e Degradação e Protecção de Superfícies". Departamento de Engenharia Mecânica (FCTUC), Coimbra.

- [28] SpeedTech (2011). "Sputtering application". [online] Disponível em: [http://www.speedtech.com.tw/web/html/prod\\_solu.asp?solu=46&psolu=42&lang=eng](http://www.speedtech.com.tw/web/html/prod_solu.asp?solu=46&psolu=42&lang=eng) (acedido em Janeiro de 2012).
- [29] Sultana, Sabiha (2010). "RF Magnetron Sputtering System". Centre for Excellence in Nano- Electronic , Indian Institute of Science, Bangalore.
- [30] AJA International, Inc (2012). "Sputtering - What is Sputtering?". [online] Disponível em: <http://www.ajaint.com/whatis.htm> (acedido em Janeiro de 2012).
- [31] Anon (2011). "Capítulo 1 - PULVERIZAÇÃO CATÓDICA." *RepositóriUM*, pp. 1-10. Disponível em: <http://repositorium.sdum.uminho.pt/bitstream/1822/3543/6/5-CAP1.pdf>.
- [32] Waterloo, University of (2012). "Edwards Sputtering System." [online] Disponível em: <http://g2n.uwaterloo.ca/equipment/deposition/edwards/> (acedido em Janeiro de 2012).
- [33] Goodge, John (2012). "Electron probe micro-analyzer (EPMA)". *University of Minnesota-Duluth*. [online] Disponível: [http://serc.carleton.edu/research\\_education/geochemsheets/techniques/EPMA.html](http://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/EPMA.html) (acedido em Maio de 2012).
- [34] The University of Arizona Electron Microprobe Laboratory. "Brief Introduction to the Electron Microprobe". [online] Disponível em: [http://pirlwww.lpl.arizona.edu/~domanik/UA\\_Microprobe/Intro.html](http://pirlwww.lpl.arizona.edu/~domanik/UA_Microprobe/Intro.html) (acedido em Junho de 2012).
- [35] "Tolerâncias de Acabamento Superficial - Rugosidade", [online] Disponível em: <http://www.ebah.com.br/content/ABAAAAD9UAA/metrologia-rugosidade> (acedido em Junho de 2012).
- [36] COSA (2012). "Rugosímetro Digital Portátil". [online] Disponível em: <http://www.cosa.com.br/manuais/tr200.pdf> (acedido em Junho de 2012).
- [37] Bruker AXS (2001). "Introduction to Powder X-Ray Diffraction". Disponível em:

- <http://www.smcr.fisica.unam.mx/8temasutiles/articulosutiles/Bas-XRD.pdf> (acedido em Maio de 2012).
- [38] Fonseca, Pedro Miguel Fernandes da (2011). "Filmes Finos para Sensores de Pressão em Próteses de Membros Inferiores". Dissertação de Mestrado, Departamento de Física (FCTUC), Coimbra.
- [39] Escudeiro, Ana Isabel Costa (2010). "Estudo do Comportamento Tribológico em Ambientes Biológicos de Revestimentos DLC Dopados com Ti". Dissertação de Mestrado, Departamento de Física (FCTUC), Coimbra.
- [40] Y.X. Wang, J.L. Robertson, William B. Spillman, and R.O. Claus (2004). "Effects on the chemical structure and the surface properties of polymeric biomaterials on their biocompatibility". *Pharmaceutical Research*, 21(8):1362–1375.
- [41] Wikipedia. "Scanning electron microscope". [online] Disponível em: [http://en.wikipedia.org/wiki/Scanning\\_electron\\_microscope](http://en.wikipedia.org/wiki/Scanning_electron_microscope) (acedido em Junho de 2012).
- [42] Galloway Group (2004). "Atomic Force Microscopy: A Guide to Understanding and Using the AFM".
- [43] Group, The Strongin Research (2012). "Atomic Force Microscopy". [online] Disponível em: <http://www.temple.edu/strongin/afm.html> (acedido em Maio de 2012).
- [44] Agilent Technologies (2012). "AFM/SPM Principles". *The Atomic Force Microscopy Resource Library*. [online] Disponível em: <http://www.afmuniversity.org/index.php/2011-07-25-05-54-22/afmspm-principles> (acedido em Maio de 2012).
- [45] Bruker (2012). "Probes and Acessories", [online] Disponível em: <http://www.talcuk.org/OrderFormFeb07.doc> (acedido em Junho 2012).
- [46] Kokubo, T., Kushitani, H., Sakka, S., Kitsugi, T., Yamamuro, T. (1990). "Solutions able to reproduce in vivo surface-structure changes in bioactive glass-ceramic". *J Biomed Mater Res*, 24(6):721–34.
- [47] Nelea, V., Morosanu, C., Iliescu, M., Mihailescu, I.N. (2004). "Hydroxyapatite thin films grown by pulsed laser deposition and

radio-frequency magnetron sputtering: comparative study". *Applied Surface Science*, 228:346–356.

- [48] Nelea, V., Morosanu, C., Iliescu, M., Mihailescu, I.N. (2003). "Microstructure and mechanical properties of hydroxyapatite thin films grown by RF magnetron sputtering". *Surface and Coatings Technology* 173:315–322.
- [49] Ding, Shinn-Jyh (2003). "Properties and immersion behavior of magnetron-sputtered multi-layered hydroxyapatite/titanium composite coatings". *Biomaterials* 24:4233–4238.
- [50] van der Wala, E., Wolke, J.G.C. , Jansen, J.A., Vredenberg, A.M. (2005). "Initial reactivity of rf magnetron sputtered calcium phosphate thin films in simulated body fluids". *Applied Surface Science* 246:183–192.