

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIAS PARA A SUSTENTABILIDADE
CAMPUS DE SOROCABA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

JULIANA PIRAJA

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES DOS FILMES DE FOSFATO DE CÁLCIO
PRODUZIDOS PELA TÉCNICA DE SPUTTERING**

Sorocaba 2015

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIAS PARA A SUSTENTABILIDADE
CAMPUS DE SOROCABA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

JULIANA PIRAJA

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES DOS FILMES DE FOSFATO DE CÁLCIO
PRODUZIDOS PELA TÉCNICA DE SPUTTERING**

Dissertação apresentada ao Programa de
Pós-Graduação para obtenção do título de
mestre em Ciências dos Materiais.

Orientação: Prof. Dr. Johnny Vilcarromero
López.

Sorocaba 2015

Piraja, Juliana.
P667e Estudo das propriedades dos filmes de fosfato de cálcio produzidos pela
técnica de sputtering. / Juliana Piraja. -- 2015.
88 f. : 28 cm.

Dissertação (mestrado)-Universidade Federal de São Carlos, *Campus*
Sorocaba, Sorocaba, 2015

Orientador: Johnny Vilcarromero López

Banca examinadora: Tércio Guilherme De Souza Cruz, Steven Frederick
Durrant

Bibliografia

1. Filmes finos. 2. Hidroxiapatita. 3. Materiais biomédicos. I. Título. II.
Sorocaba-Universidade Federal de São Carlos.

CDD 610.28

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca do *Campus* de Sorocaba.


FOLHA DE APROVAÇÃO

JULIANA PIRAJA

**“ESTUDO DAS PROPRIEDADES DOS FILMES DE FOSFATO DE CÁLCIO
PREPARADOS PELA TÉCNICA DE SPUTTERING”**

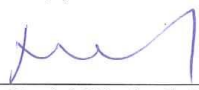
Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais - PPGCM, para obtenção do título de mestre em Ciência dos Materiais. Área de concentração Nanociência e Nanotecnologia de Materiais, da Universidade Federal de São Carlos. Sorocaba, 30 de novembro de 2015.

Orientador(a)



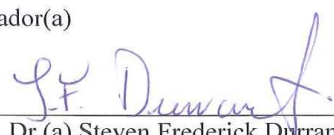
Prof (a). Dr.(a) Johnny Vilcarromero López
UFSCar – Universidade Federal de São Carlos, campus Sorocaba

Examinador(a)



Prof (a). Dr. (a) Tércio Guilherme de Souza Cruz
UFSCar – Universidade Federal de São Carlos, campus Sorocaba

Examinador(a)



Prof (a). Dr.(a) Steven Frederick Durrant
UNESP – Universidade Estadual Paulista “Julio de Mesquita Filho, campus Sorocaba



AGRADECIMENTOS

Aos meus pais David e Maria.

A Faculdade de Tecnologia de Sorocaba.

A professora Sílvia Pierre Irazusta.

A todos os amigos da Faculdade de Tecnologia de Sorocaba, em especial ao Anderson Cardozo.

Ao Rafael Borges Merlo do Laboratório de Pesquisas Fotovoltaicas.

Ao professores Nilson e Elidiane pelos conselhos e por todo conhecimento transmitido.

A todos os amigos do Laboratório de Plasmas Tecnológico.

RESUMO

O estudo de recobrimentos de hidroxiapatita para aplicação em implantes metálicos tem aumentado com intuito de melhorar a interação entre o tecido e o implante. Filmes finos de hidroxiapatita foram depositados por rf-sputtering e rf- magnetron sputtering sobre substratos de Si e Ti. Para os filmes depositados por rf-sputtering, os alvos foram prensados em uma matriz cilíndrica de aço com uma carga de $2,5 \times 10^3$ kg e recozidos a uma temperatura de 600°C por 1 hora. Para a técnica de rf-magnetron sputtering os alvos foram prensados com uma carga de $1,5 \times 10^3$ kg até $3,5 \times 10^3$ kg e a temperatura de recozimento foi de RT (temperatura ambiente) até 750°C por 1 hora. A estrutura química, a composição e a morfologia dos recobrimentos foram caracterizadas por difração de raios-X (DRX), espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), perfilometria, microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectrometria de dispersão de energia (EDS) e avaliação da bioatividade sobre fluido biológico in vitro (SBF) das amostras. Essa dissertação teve como objetivo avaliar a influência dos parâmetros de deposição utilizados na preparação das amostras por rf-sputtering tais como: voltagem de autopolarização (bias) e temperatura do substrato nas propriedades estruturais e características físico-químicas dos recobrimentos. Através das análises dos dados de difração de raios-x das amostras preparadas por rf-sputtering e rf-magnetron sputtering foi observado uma cristalização significativa dos recobrimentos resultante da presença de picos em (002) e (112) e tamanho de grão da ordem de 30 nm. O estudo da estrutura através de FTIR sobre as amostras preparadas por ambas as técnicas indica a presença de bandas de absorção referentes à hidroxiapatita em 1030 cm^{-1} e 520 cm^{-1} . A presença dessas bandas intensas e bem definidas indica que os filmes possuem uma estrutura ordenada e próxima da estrutura da hidroxiapatita. A relação entre as concentrações atômicas Ca/P das amostras preparadas por rf-sputtering decresceu com o aumento da voltagem de autopolarização. Entretanto, uma razão próxima de 1,67 foi obtida para os recobrimentos preparados por rf-magnetron sputtering. Ainda foi observado que a taxa máxima de deposição das amostras preparadas por rf-sputtering foi obtida na temperatura do substrato de 200°C . As análises de MEV identificaram a presença de grãos de hidroxiapatita uniformemente distribuídos nos filmes preparados por ambas as técnicas. Esses resultados indicam que os filmes possuem potencial para aplicações biomédicas.

Palavras- chave: filmes finos, hidroxiapatita, sputtering, biomaterial.

ABSTRACT

The study of calcium phosphate coatings, in particular hydroxyapatite for applications on metal implants, has increased in order to improve the interaction between the tissue and the implant. In this work, calcium phosphate thin films were deposited by rf-sputtering and rf-magnetron sputtering techniques over Si and Ti substrates. For the films deposited by rf-sputtering the target was pressed at $2,5 \times 10^3$ kg and sintered at 600°C for 1 h. For the films deposited by rf-magnetron sputtering the target was pressed in the range of $1,5 \times 10^3$ kg to $3,5 \times 10^3$ kg and sintered in the range of RT (room temperature) to 750°C for 1 h. The chemical structure, composition and morphology of the coatings were evaluated using X-ray diffraction (XRD), infrared transmission (FTIR), scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive spectrometry (EDS), thickness measurements and bioactivity evaluation over biologic fluid in vitro (SBF) procedures on the sample were made. The purpose of this work was evaluate the influence of the deposition parameters used in the sample prepared by rf-sputtering such as self bias voltage and substrate temperature on the structural properties and physicochemical characteristics of coatings. By the analysis of X-ray diffraction in samples prepared by rf-sputtering and rf-magnetron sputtering it was noted a significant crystallization of coatings resulting from the presence of (002) and (112) peaks and 30 nm grain size. Infra-red spectra results of the samples prepared by rf-sputtering and rf-magnetron sputtering showed one vibration frequency normally observed on hydroxyapatite samples at 1030 cm^{-1} and 520 cm^{-1} . The presence of this very intense and defined bands indicated that the phosphate bands are well-ordered and similar to the hydroxyapatite's structure. EDS analysis showed that the ratio between the atomic concentration Ca/P of thin films prepared by rf-sputtering decreased with the increase of rf power. On the other hand, a ratio of 1,67 was obtained for coatings prepared by rf-magnetron sputtering. It was also observed that the maximum deposition rate occurred in samples prepared by rf-sputtering at 200°C . SEM analysis revealed the presence of hydroxyapatite grains uniformly distributed in the films prepared by both techniques. These results indicate that the films have potential for biomedical applications.

Keywords: Thin films, hydroxyapatite, sputtering, biomaterial.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: Estrutura hexagonal da hidroxiapatita	16
Figura 2.2: Representação espacial da célula unitária da hidroxiapatita.....	16
Figura 2.3: Esquema da pulverização catódica (sputtering).....	18
Figura 2.4: Esquema do sistema utilizado na pulverização catódica	19
Figura 2.5: Esquema do arranjo magnetron	21
Figura 2.6: Difração de acordo com a lei de Bragg.....	22
Figura 2.7: Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier.....	23
Figura 2.8: Gráfico representando o perfil da superfície de uma amostra como função da distância percorrida pela ponta do perfilômetro	25
Figura 2.9: Esquema de coluna do MEV	26
Figura 3.1: Sistema utilizado na confecção dos recobrimentos	28
Figura 3.2: Esquema do sistema utilizado na produção dos recobrimentos.....	29
Figura 3.3: Equipamento utilizado na confecção dos recobrimentos preparados por rf-magnetron sputtering	30
Figura 3.4: Prensa utilizada na preparação dos alvos de HAp.....	31
Figura 3.5: Matriz utilizada na preparação dos alvos.....	32
Figura 3.6: Detalhamento das peças que compõem a matriz e preparação dos alvos (unidades em nm)	32
Figura 3.7: Alvo após a prensagem.....	33
Figura 3.8: Difratorômetro de raios-X.....	34
Figura 3.9: Gráfico representando o ajuste na determinação dos cristalitos.....	35
Figura 3.10: Espectro de absorção no infravermelho por transformada de Fourier.....	36
Figura 3.11: Perfilômetro utilizado nas caracterizações de rugosidade e espessura.....	37
Figura 3.12: Microscópio eletrônico de varredura utilizado nas análises da morfologia dos recobrimentos	38
Figura 4.1: Espessura das amostras de fosfato de cálcio preparadas por rf-sputtering sobre substratos de silício com variação da voltagem de autopolarização	41
Figura 4.2: Espessura das amostras de fosfato de cálcio preparadas por rf-sputtering sobre substratos de silício com variação da temperatura	42
Figura 4.3: Taxa de deposição das amostras de fosfato de cálcio preparadas por rf-sputtering sobre substratos de silício com variação de temperatura.....	43

Figura 4.1: Concentração atômica das amostras de fosfato de cálcio preparadas por rf-sputtering sobre substratos de silício com variação da voltagem de autopolarização.....	43
Figura 4.2: Taxa Ca/P das amostras de fosfato de cálcio preparadas por rf-sputtering sobre substratos de silício com variação da voltagem de autopolarização (bias)	44
Figura 4.3: Concentração atômica das amostras de fosfato de cálcio preparadas por rf-sputtering sobre substratos de silício com variação da temperatura.....	45
Figura 4.4: Taxa Ca/P das amostras de fosfato de cálcio preparadas por rf-sputtering sobre substratos de silício com variação de temperatura	46
Figura 4.5: Concentração atômica das amostras de fosfato de cálcio preparadas por rf-magnetron sputtering sobre substratos de titânio	47
Figura 4.6: Taxa Ca/P das amostras de fosfato de cálcio preparadas por rf-magnetron sputtering sobre substratos de titânio	47
Figura 4.7: Concentração atômica das amostras de fosfato de cálcio preparadas por rf-magnetron sputtering sobre substratos de titânio imersos em SBF.....	48
Figura 4.8: Taxa Ca/P das amostras de fosfato de cálcio preparadas por rf-magnetron sputtering sobre substratos de titânio imersos em SBF	49
Figura 4.9: Difratoograma do alvo da hidroxiapatita.....	50
Figura 4.10: Difratoograma do titânio	51
Figura 4.11: Difratoograma das amostras de fosfato de cálcio preparadas por rf-sputtering sobre substratos de silício com variação da tensão de autopolarização (bias)	52
Figura 4.12: Intensidade das amostras de fosfato de cálcio preparadas por rf-sputtering sobre substratos de silício com variação da voltagem de autopolarização.....	53
Figura 4.13: Tamanho do cristalito das amostras de fosfato de cálcio preparadas por rf-sputtering sobre substratos de silício com variação da voltagem de autopolarização.....	54
Figura 4.14: Difratoogramas das amostras de fosfato de cálcio preparadas por rf-sputtering sobre substratos de silício com variação de temperatura.....	55
Figura 4.15: Intensidade das amostras de fosfato de cálcio preparadas por rf-sputtering sobre substratos de silício com variação de temperatura.....	56
Figura 4.16: Tamanho do cristalito das amostras de fosfato de cálcio preparadas por rf-sputtering sobre substratos de silício com variação de temperatura.....	57
Figura 4.17: Difratoogramas das amostras de fosfato de cálcio preparadas por rf-magnetron sputtering sobre substratos de titânio com variação de temperatura	58

Figura 4.18: Intensidade das amostras de fosfato de cálcio preparadas por rf-magnetron sputtering sobre substratos de titânio com variação de temperatura	59
Figura 4.19: Tamanho do cristalito das amostras de fosfato de cálcio preparadas por rf-magnetron sputtering sobre substratos de titânio com variação de temperatura	60
Figura 4.20: Difractogramas das amostras de fosfato de cálcio preparadas por rf-magnetron sputtering sobre substratos de titânio não imersos em fluido corpóreo simulado	61
Figura 4.21: Difractogramas das amostras de fosfato de cálcio preparadas por rf-magnetron sputtering sobre substratos de titânio imersos em fluido corpóreo simulado	62
Figura 4.22: Espectro de infravermelho do alvo de hidroxiapatita	63
Figura 4.23: Espectro de infravermelho das amostras de fosfato de cálcio preparadas por rf-sputtering sobre substratos de silício com variação da voltagem de autopolarização (bias)	64
Figura 4.24: Espectro de infravermelho das amostras de fosfato de cálcio preparadas por rf-sputtering sobre substratos de silício com variação de temperatura.....	65
Figura 4.25: Espectro de infravermelho da amostra de fosfato de cálcio preparada por rf-magnetron sputtering sobre substrato de titânio não imerso em fluido corpóreo simulado	66
Figura 4.26: Espectro de infravermelho da amostra de fosfato de cálcio preparada por rf-magnetron sputtering sobre substrato de titânio imerso em fluido corpóreo simulado.....	67
Figura 4.27: Rugosidade das amostras de fosfato de cálcio preparadas por rf-sputtering sobre substratos de silício com variação da voltagem de autopolarização (bias).....	69
Figura 4.28: Rugosidade das amostras de fosfato de cálcio preparadas por rf-sputtering sobre substratos de silício com variação de temperatura.....	69
Figura 4.29: Micrografia do substrato de titânio.....	69
Figura 4.30: Micrografia dos filmes de fosfato de cálcio preparados por rf-magnetron sputtering sobre substratos de titânio submetidos a variação de temperatura	70
Figura 4.31: Micrografia dos filmes de fosfato de cálcio preparados por rf-magnetron sputtering sobre substratos de titânio imersos em fluido corpóreo simulado.....	71
Figura 4.32: Micrografia do substrato de silício	72
Figura 4.33: Micrografia dos filmes de fosfato de cálcio preparados por rf-sputtering sobre substratos de silício submetidos a variação da voltagem de autopolarização	73

SUMARIO

Capítulo 1	11
1.1 Introdução.....	11
1.2 Objetivos	14
1.2.1 Objetivos Específicos.....	14
Capítulo 2	15
2.1 Fundamentação teórica	15
2.1.1 A Hidroxiapatita	15
2.1.2 Pulverização catódica (<i>sputtering</i>)	18
2.1.3 Duas possibilidades do rf- sputtering: o rf e o rf- magnetron sputtering	19
2.1.4 Magnetron sputtering	20
2.2 Técnicas de caracterização estrutural.....	21
2.2.1. Difração de raios- X	21
2.2.2. Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	23
2.2.3. Perfilometria	24
2.2.4. Microscopia eletrônica de varredura	25
Capítulo 3	27
3.1 Métodos	27
3.1.2 Preparação dos alvos de Hidroxiapatita	29
3.1.3 Preparação dos substratos.....	30
3.1.4 Difração de raios X (XRD)	32
3.1.5 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) ..	34
3.1.6 Espessura e rugosidade dos recobrimentos	35
3.1.7 Microscopia eletrônica de varredura	36

3.1.8 Flúido corpóreo simulado (SBF).....	37
Capítulo 4	38
4.1 Resultados e Discussões	38
4.1.2 Espessura das amostras de fosfato de cálcio preparadas por rf-sputtering .	39
4.1.3 Concentração atômica das amostras de fosfato de cálcio preparadas por rf-sputtering	43
4.1.4 Concentração atômica das amostras de fosfato de cálcio preparadas por rf-magnetron sputtering	47
4.1.5 Imersão das amostras de fosfato de cálcio preparadas por rf-magnetron sputtering em flúido corpóreo simulado	49
4.1.6 Difratomogramas das amostras de fosfato de cálcio preparadas por rf-sputtering	51
4.1.7 Difratomogramas das amostras de fosfato de cálcio preparadas por rf-magnetron sputtering	59
4.1.8 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier das amostras de fosfato de cálcio preparadas por rf-sputtering.....	64
4.1.9 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier das amostras de fosfato de cálcio preparadas por rf-magnetron sputtering.....	67
4.1.10 Rugosidade das amostras de fosfato de cálcio preparadas por rf-sputtering	69
4.1.11 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	71
Capítulo 5	76
5.1 Conclusões.....	76
Referências	78

CAPÍTULO 1

1.1 Introdução

O crescente número de acidentes por trauma e doenças degenerativas faz aumentar a necessidade por cirurgias de reparo ou de substituição de tecidos, articulações e outras partes do corpo humano. No caso das cirurgias envolvendo o tecido ósseo, por exemplo, são utilizados certos tipos de biomateriais com propriedades específicas para o restabelecimento das funções de partes danificadas^[1].

Os implantes ortopédicos são em geral, fabricados a partir de materiais metálicos devido a sua capacidade de suporte de carga. Esses dispositivos são confeccionados de aço inoxidável, alumínio, titânio e ligas a base de cobalto e utilizados como articulações de quadril e placas ósseas com o intuito de aumentar as funções, reparar ou estabilizar a fratura até o processo natural de recuperação do tecido ósseo^[2].

O titânio e suas ligas são amplamente utilizados em aplicações biomédicas devido as suas excelentes propriedades mecânicas rigidez, e resistência a tração e a fadiga. No entanto, a grande diferença nas propriedades mecânicas entre o implante e o osso aliada à fraca bioatividade desse material, ou seja, sua incapacidade de se ligar ao tecido ósseo pode resultar em falhas na fixação, longos tempos de restabelecimento além de respostas inflamatórias indesejáveis. Além disso, os íons liberados da oxidação do implante podem ser tóxicos, causando dores, o que impossibilita a regeneração do osso^[3].

A fraca ligação dos biomateriais metálicos com o tecido ósseo pode ser melhorada através da aplicação de filmes de hidroxiapatita $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ sobre os implantes. Esse fosfato de cálcio tem sido utilizado como recobrimento em implantes metálicos devido as suas excelentes propriedades como não toxicidade e fraca resposta inflamatória. Além disso, a hidroxiapatita é parte da composição inorgânica do tecido ósseo. Devido a essas propriedades a hidroxiapatita possui a capacidade de se ligar entre o osso e o implante. Assim, a aplicação desses recobrimentos permite unir as adequadas propriedades biológicas da hidroxiapatita às boas propriedades mecânicas do metal. No entanto, a aplicação da hidroxiapatita não é indicada em áreas de alta sollicitação mecânica pela sua baixa resistência a fratura^[3].

Várias técnicas como o plasma spray, a deposição por laser pulsado, a deposição por sol-gel e a pulverização catódica (*sputtering*) têm sido utilizados para produzir recobrimentos de hidroxiapatita em superfícies de implantes metálicos ^[4]. Dentre essas técnicas, o plasma spray é o método mais utilizado devido às elevadas taxas de deposição e baixo custo. No entanto, essa técnica induz falhas prematuras pela tensão residual gerada durante o resfriamento do revestimento. Esse acúmulo de tensões causa a delaminação do recobrimento cerâmico. A adesão ao substrato também pode ser diminuída devido à grande espessura do revestimento ^[4].

Uma técnica alternativa ao plasma spray é a pulverização catódica. Nessa técnica, átomos ou moléculas são ejetados do alvo pelo bombardeamento de íons de alta energia com o posterior recobrimento das partículas no substrato ^[5]. Diversos trabalhos tem demonstrado que a técnica de sputtering produz revestimentos densos e uniformes ^[5]. Dados da literatura de filmes finos produzidos por processos a plasma indicam que o grau de cristalinidade exerce influencia na bioatividade dos recobrimentos de hidroxiapatita ^[6]. Recobrimentos com alto grau de cristalinidade (cerca de 15 a 20 nm) foram obtidos por meio de plasma spray acoplado indutivamente depositados sobre Ti comercialmente puro ^[6]. De acordo com a literatura, o alto grau de cristalinidade é responsável por melhorar a adesão e o espalhamento de células em revestimentos de fosfato preparados sobre substratos de titânio ^[6]. Por outro lado, a técnica de pulverização catódica produz recobrimentos homogêneos de alta aderência com espessuras que variam de 0,5 a 3 µm. No entanto, os filmes de fosfato de cálcio produzidos por pulverização catódica apresentam baixa cristalinidade, sendo necessário submeter os revestimentos a tratamentos térmicos com intuito de melhorar a taxa de cristalização. O tratamento térmico auxilia no processo de cristalização dos filmes, pois os revestimentos cristalinos são menos propensos a dissolução quando exposto aos fluídos corpóreos ^[7].

Normalmente é observado na literatura que alguns fatores influenciam a interface entre o implante e o tecido, tais como a cristalinidade do implante, composição química, e rugosidade. Esses fatores também são importantes na avaliação do desempenho dos biomateriais ^[7]. Além disso, a proliferação e a adesão celular também são dependentes da rugosidade da superfície ^[8]. Em geral, as respostas celulares são mais eficazes em uma superfície menos rugosa ^[8]. Outro efeito importante é a estrutura do recobrimento de fosfato de cálcio. De acordo com a literatura, uma estrutura nanocristalina conduz uma

nucleação mais eficaz dos cristais de apatita devido ao maior número de locais disponíveis para a cristalização e a elevada energia de superfície do contorno de grão^[8].

Dados da literatura indicam também que os recobrimentos produzidos pela técnica de sputtering normalmente são amorfos, enquanto os recobrimentos produzidos pela técnica de rf- magnetron sputtering possuem alto grau de cristalinidade e composição química próxima da hidroxiapatita^[9].

1.2 OBJETIVOS

Dados da literatura permitem entender a importância do conhecimento dos processos de deposição de filmes finos por *sputtering* assim como a influência dos parâmetros de deposição nas características dos recobrimentos. Assim, essa dissertação tem como objetivo avaliar a influência dos parâmetros utilizados nas deposições tais como a voltagem de autopolarização (bias) e temperatura do substrato nas características dos recobrimentos produzidos com pó de hidroxiapatita de baixa pureza sobre substratos de silício e titânio. Com as informações obtidas através das caracterizações avaliar o parâmetro ideal para produzir revestimentos cristalinos e estequiométricos de hidroxiapatita. Essa dissertação também tem como objetivo testar a bioatividade dos recobrimentos *in vitro* utilizando o fluido biológico simulado (simulated biological fluid) (SBF).

1.2.1 Objetivos Específicos

- Avaliar a influência que a voltagem de autopolarização (bias), a potência e a temperatura exercem na composição química e na morfologia dos recobrimentos de HAp em substratos de silício e titânio preparados pela técnica de rf-sputtering.
- Produzir e caracterizar revestimentos utilizando alvos de HAp preparados com pó de hidroxiapatita de baixa pureza e comparar as propriedades obtidas com as dos filmes obtidos a partir de alvos de HAp preparados com pó da hidroxiapatita de alta pureza (dados da literatura).

CAPÍTULO 2

2.1 Fundamentação teórica

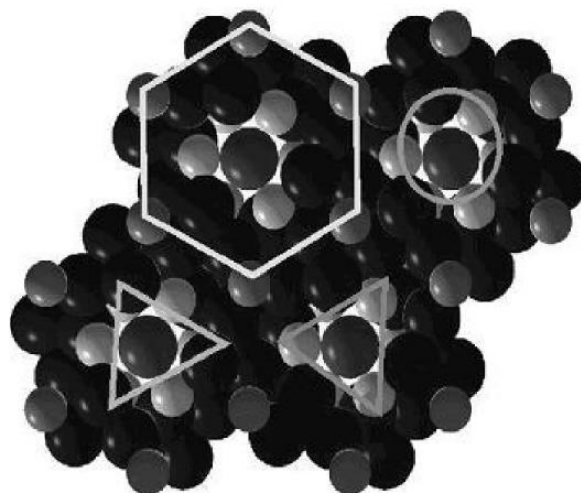
2.1.1 A Hidroxiapatita

As cerâmicas de fosfato de cálcio, em especial a hidroxiapatita, são utilizadas na área médica por ser a principal constituinte mineral dos ossos e dentes, devido a sua biocompatibilidade e sua bioatividade nos processos de integração óssea^[10].

Essas cerâmicas são inorgânicas, tipicamente duras, frágeis com altas temperaturas de fusão, baixa condutividade elétrica e térmica, e boa estabilidade química. Apresentam biocompatibilidade com o tecido além de excelentes propriedades mecânicas como resistência a tração, rigidez e resistência a fadiga^[10].

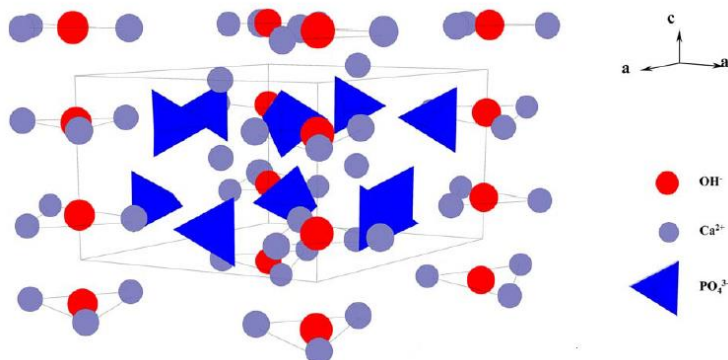
A célula unitária da hidroxiapatita é constituída por 10 íons de Ca^{2+} , 6 íons PO_4^{3-} e dois íons OH^- . Os íons Ca^{2+} encontram-se em duas camadas, sendo que 4 íons ocupam a primeira camada (Ca I) e 6 íons a segunda (Ca II). Os 24 íons de oxigênio localizam-se em 3 camadas na estrutura da hidroxiapatita. Já os 6 íons PO_4^{3-} e o grupo OH^- ocupam somente uma camada. Quando a célula unitária da hidroxiapatita é vista espacialmente, podem ser observados grupos fosfato formando tetraedros, os átomos de cálcio ocupando suas duas camadas e os grupos OH^- posicionados em canais ao longo do eixo c. Nessa configuração, os íons de Ca II constituem triângulos rotacionados em 60° ao longo do eixo c, definindo um canal hexagonal onde se alinham os grupos OH^- ^[11]. A figura 2.1 ilustra a estrutura hexagonal da hidroxiapatita e a figura 2.2 mostra a representação espacial da célula unitária da hidroxiapatita.

Figura 2.1 - Estrutura hexagonal da hidroxiapatita^[12]



Fonte: Avaliação da biodegradação de matrizes porosas a base de hidroxiapatita para aplicação como fontes radioativas em braquiterapia.

Figura 1. 2 - Representação espacial da célula unitária da hidroxiapatita^[11]



Fonte: Filmes Finos Cristalinos de Hidroxiapatita: Uma Abordagem Original Com Magnetron Sputtering De Alvos Opostos.

Os fosfatos de cálcio possuem diversas fases, sendo que a primeira delas é amorfa (ACP). Essa estrutura contém quantidades elevadas de cálcio e fosfato cristalinos em sua estrutura interna. Sua relação Ca/P é de aproximadamente 1,5. Quando em contato com fluidos aquosos, esse fosfato se cristaliza em octacálcio fosfato (OCP) e apatita. A forma mais estável de fosfato de cálcio do ponto de vista cristalográfico é a hidroxiapatita, com uma razão Ca/P de 1,67. No entanto, a diminuição da concentração de cálcio e fósforo favorece a formação de fases deficientes em cálcio como tricálcio fosfato (TCP), octacálcio fosfato (OCP) e monetita. O tricálcio fosfato é semelhante aos precursores

amorfo presentes nos ossos, sendo sua razão estequiométrica de 1,5. Dependendo da temperatura (acima de 1300°C) e do grau de umidade, o TCP pode se decompor nas fases α e β tricálcio fosfato^[13].

Por outro lado, o octacálcio fosfato está presente na fase de mineralização do tecido ósseo na forma de núcleos de fosfato de cálcio. Esses núcleos atuam como um molde para a proliferação de hidroxiapatita^[13]. No entanto, nano cristais de apatita também são utilizados na formação óssea inicial. Os fosfatos de cálcio tornam-se cálcio deficientes se impurezas inorgânicas como íons carbonato forem incorporados a rede cristalina. Estudos cristalográficos sugerem que a razão Ca/P dos fosfatos deficientes em cálcio possuem uma estrutura com excesso de hidrogênio. Dependendo do teor de hidrogênio presente na estrutura, o fosfato ácido pode corresponder a aproximadamente 40% do fosfato total. A relação estequiométrica desses compostos varia de 1,50 até 1,00 para a monetita^[14].

Os fosfatos de cálcio denominados de hidroxiapatita formam uma estrutura estável em meio fisiológico. Essa pode ser preparada pela sinterização de precipitados de sais de cálcio em temperaturas de 1000°C^[14]. A tabela 1 apresenta um resumo das propriedades químicas de alguns fosfatos de cálcio.

Tabela 1 - Propriedades químicas de alguns fosfatos de cálcio^[11]

Relação Ca/P	Nome	Fórmula química	Sigla	Toxicidade	Compatibilidade com o osso	Solubilidade
2,0	Tetracálcio fosfato	$\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9$	TTCP	Não	Boa	Alta
1,67	Hidroxiapatita	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	HAP	Não	Excelente	Baixa
1,5	Tricálcio fosfato	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	TCP	Não	Boa	Média
1,0	Pirofosfato de cálcio	$\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$	PYR	Não	Boa	Baixa
1,0	Oxido de cálcio	CaO	—	Alta	Ruim	Alta

Fonte: Filmes Finos Cristalinos de Hidroxiapatita: Uma Abordagem Original Com Magnetron Sputtering De Alvos Opostos.

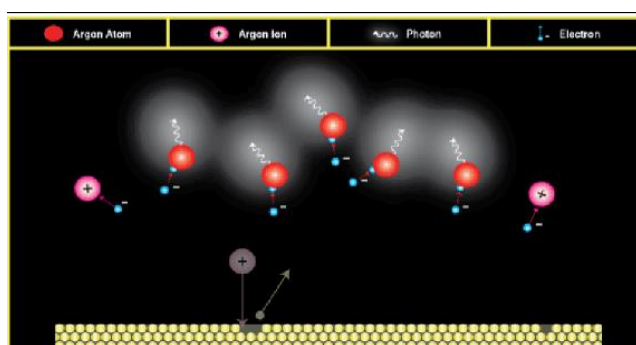
2.1.2 Pulverização catódica (*sputtering*)

Antes de entender o que é a pulverização catódica é preciso compreender um pouco sobre o plasma. O plasma é um gás ionizado composto por átomos, elétrons, íons e moléculas em tal proporção que o plasma é mantido eletricamente neutro. Uma forma de produzir o plasma é através do estabelecimento de uma corrente elétrica em um gás a baixa pressão ^[15]

Por outro lado, a técnica de Pulverização catódica (*sputtering*) é um processo de bombardeio iônico por transferência de momento de espécies energéticas com os átomos de um alvo (que envolvem as massas das espécies energéticas e dos átomos do alvo, M_1 e M_2 , respectivamente). Nessa técnica os íons são formados por colisões com elétrons livres energéticos, sendo que os íons positivos são responsáveis por produzirem o sputtering do material do alvo. Os íons são acelerados pela aplicação de um campo elétrico (gerado por uma fonte dc ou radiofrequência) entre o catodo (onde é inserido o alvo) e o anodo (onde são colocados os substratos) ^[16]. Nesse processo, um alvo é bombardeado e o material ejetado é depositado sobre o substrato ^[16]. A maioria das técnicas de pulverização catódica utiliza íons de átomos de gases nobres devido à inércia química e facilidade de formação de íons. No sputtering, a transferência de momento entre dois íons de massa M e m é eficaz se a relação entre as massas se aproximarem da unidade. No processo o argônio é utilizado com frequência, um fator que auxilia na escolha desse gás é à proximidade de sua massa atômica com as do cálcio e do fósforo ^[17].

A taxa do sputtering é definida como o número de átomos ejetados do alvo por íon incidente. Essa taxa depende da energia das partículas incidentes, da estrutura e orientação cristalográfica do alvo, do material do alvo e do ângulo de incidência das partículas. A figura 2.3 apresenta um esquema da pulverização catódica (*sputtering*) ^[17].

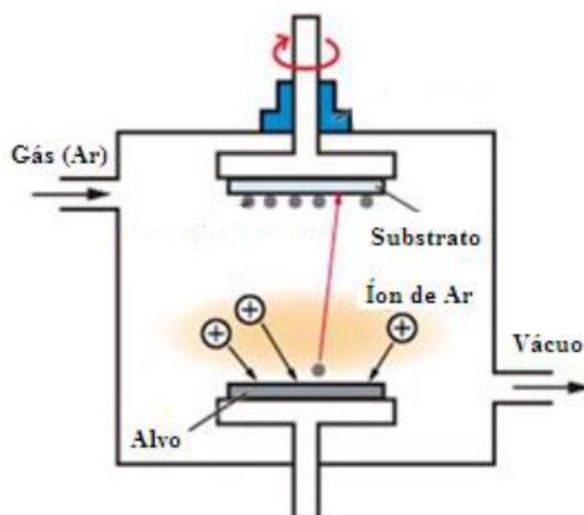
Figura 2.3 - Esquema da pulverização catódica (*sputtering*) ^[14]



Fonte: Calcium phosphates as substitution of bone tissues. Progress in Solid State Chemistry.

No caso do *rf-sputtering* a aplicação da RF é responsável pela excitação e aceleração dos elétrons do plasma. Como na pulverização catódica, o alvo é negativo em relação ao plasma, os íons positivos são forçados a voltar para o alvo, enquanto os negativos são acelerados para fora do alvo. A ruptura das ligações químicas ocorre quando a energia cinética é maior que a energia de ligação dos átomos, o que faz com que os átomos presentes na estrutura cristalina sejam deslocados para novas posições^[18]. A figura 2.4 mostra um esquema do sistema utilizado para a deposição de filmes por pulverização catódica.

Figura 2.4 - Esquema do sistema utilizado na pulverização catódica^[19]



Fonte: <http://www.angstromsciences.com/technology/sputtering.htm>.

2.1.3 Duas possibilidades do rf- sputtering: o rf e o rf- magnetron sputtering

O sputtering pode operar em duas configurações principais sendo elas dc (diodo e triodo) e rf (radiofrequência)^[20]. Na configuração dc o catodo é utilizado como alvo enquanto o substrato é posicionado sobre o anodo, que usualmente está aterrado. O plasma é gerado em uma região próxima da superfície do catodo. Em dc o catodo de descarga deve ser condutor elétrico. Essa condição implica no desenvolvimento de uma carga de superfície que impede o bombardeamento de íons da superfície se uma superfície isolante for exposta ao plasma. Assim, essa configuração deve ser utilizada para o tratamento de materiais condutores como os metais, por exemplo. A vantagem dessa técnica é que o plasma pode ser estabelecido de forma uniforme sob uma área extensa do substrato de modo que uma fonte de vaporização pode ser estabelecida. No entanto, esse processo é

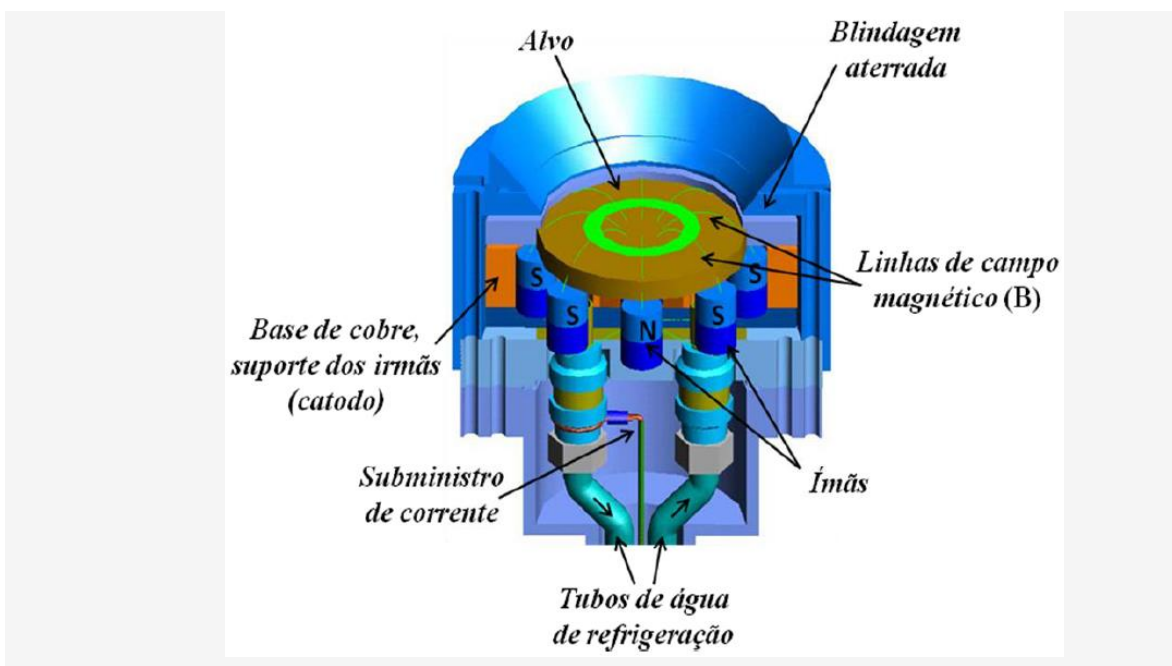
bastante lento e caro quando comparado com outros processos de deposição a vácuo. Também, os elétrons ejetados são acelerados para longe do catodo, o que dificulta a sustentação da descarga. Esse efeito é evitado pela aplicação de um campo magnético ao sistema que atua desviando os elétrons para próximo da superfície do alvo^{[20][21]}.

No sistema rf- sputtering o potencial aplicado sobre o alvo é periodicamente invertido, permitindo que os íons adquiram mobilidade suficiente para criar uma descarga em cada eletrodo. Um potencial alternado pode ser observado na superfície do eletrodo quando é aplicada uma radiofrequência com grandes valores de tensão pico-a-pico (voltagem de autopolarização). Os elétrons então adquirem energia suficiente para produzir as colisões ionizantes. O potencial gerado é suficiente para acelerar os íons em direção a superfície para causar a deposição catódica. É comum a utilização desse sistema para materiais isolantes, embora com baixas taxas de pulverização. A desvantagem dessa configuração consiste no fato de que grande parte dos materiais isolantes possui baixa condutividade térmica e altos coeficientes de expansão térmica, além de serem frágeis. Como a maior parte da energia vinda do bombardeamento produz calor, grandes gradientes térmicos são gerados, o que pode fraturar o alvo. Assim como para o dc, um campo magnético também pode ser aplicado para o sistema rf^[22].

2.1.4 Magnetron sputtering

Nessa técnica o campo magnético age em conjunto com a superfície do catodo na formação de uma armadilha de elétrons (força do campo magnético versus a densidade do fluxo) onde a corrente de elétrons deriva para um campo de circuito fechado na superfície do alvo. Esse efeito aumenta o número de colisões ionizantes por elétron no plasma e a densidade de corrente quando são utilizados baixos valores de pressão (cerca de 0,133 a 1,333 pascal) independente da voltagem. A utilização dessa configuração permite uma alta taxa de deposição com menor taxa de bombardeamento do substrato por elétrons e com menor aquecimento^[23].

Figura 2.5 - Esquema do arranjo magnetron^[23]



Fonte: Produção E Caracterização De Recobrimentos Nanoestruturados Biocompatíveis De Hidroxiapatita E Hidroxiapatita Substituída Com Flúor Usando A Técnica De Rf Magnetron Sputtering De Alvos Opostos.

2.2 Técnicas de caracterização estrutural

2.2.1. Difração de raios- X

A difração de raios-X é uma técnica comumente utilizada na determinação da estrutura cristalina dos cristais. Entre as aplicações da difração pode-se citar a determinação dos espaçamentos da rede cristalina, o tamanho dos cristais, a cristalinidade, a orientação dos cristais em amostras policristalinas e a posição dos átomos. A dispersão de raios-x ocorre principalmente pela interação dos elétrons na amostra, sendo que as posições atômicas funcionam como centros de dispersão. A amplitude do espalhamento é representada como uma função da direção, em que 2θ é o ângulo entre a direção em que a amplitude é medida e a direção da radiação incidente ^[24].

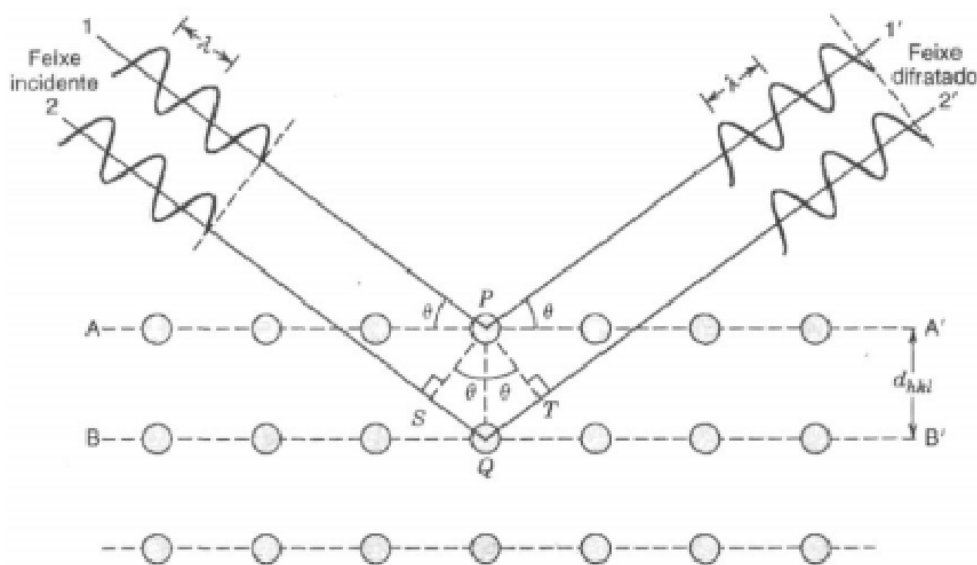
Um conjunto de planos cristalográficos é irradiado por um feixe de raios-X incidente sobre os planos de rede em um ângulo θ . No feixe representado na figura 6, os raios 1 e 2 serão dispersos pelos átomos P e Q. No entanto, uma interferência construtiva dos raios dispersos 1' e 2' só é possível quando a mudança de fase é equivalente a um número inteiro de comprimento de onda. Dessa forma, a condição para a difração pode ser escrita na forma ^[25]:

$$n\lambda = d_{hkl} \sin \theta + d_{hkl} \sin \theta \quad (1)$$

$$= 2d_{hkl} \sin \theta \quad (2)$$

A equação 2.6 é chamada de lei de Bragg, onde n é a ordem da reflexão, que pode assumir qualquer número inteiro assumindo que θ não ultrapasse a unidade ^[25].

Figura 2.6 - Difração de acordo com a lei de Bragg ^[25]



Fonte: Fundamentos da ciência e engenharia de materiais. Uma abordagem integrada.

A periodicidade do cristal pode ser interpretada por conjuntos de planos da rede que são ocupadas por átomos do cristal. Os planos são todos paralelos uns aos outros e se cruzam com os eixos da célula unitária. Qualquer conjunto de planos de rede pode ser indexado por um número inteiro triplo hkl . Este sistema é chamado de índices de Miller hkl e a distância entre dois planos adjacentes é dado pelo espaçamento interplanar (d_{hkl}). O espaçamento interplanar é dependente do parâmetro da célula unitária dos índices de Miller segundo a equação ^[26]:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (3)$$

Para que ocorra máxima intensidade nos padrões de difração deve ser observado que a intensidade máxima dos padrões de difração do cristal deve obedecer a equação de Bragg. Essa equação é utilizada para descrever a posição dos picos de dispersão de raios-

X no espaço angular $2d_{hkl} \text{seno } \theta$. Deve-se levar em consideração que equação de Laue e a equação de Bragg são equivalentes na medida em que ambas descrevem a relação entre os vetores de rede e o vetor de espalhamento para que uma difração ocorra [26].

A forma mais utilizada para determinar o tamanho do cristalito é através da equação de Scherrer [26].

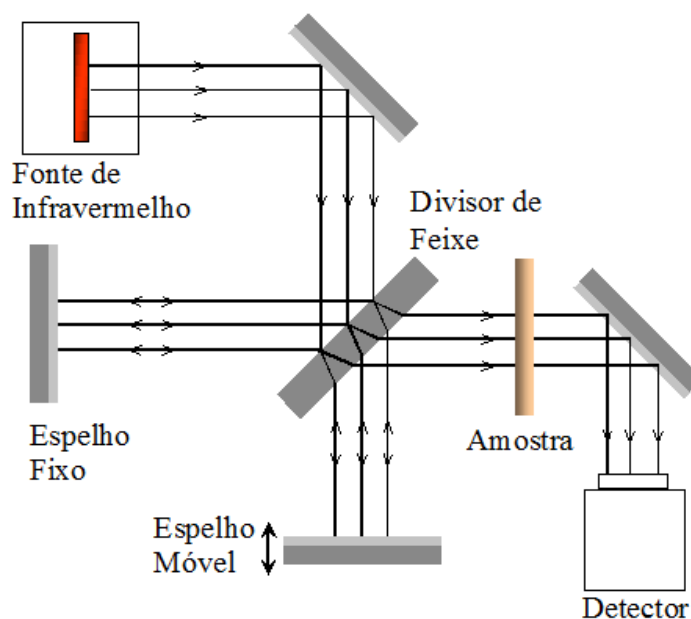
$$D_{hkl} = \frac{K\lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad (4)$$

Onde D é o diâmetro médio das partículas, K é a constante dependente da forma das partículas (esfera = 0,94), λ é o comprimento de onda da radiação eletromagnética, θ é o ângulo de difração e $\beta(2\theta)$ largura na metade da altura do pico de difração.

2.2.2. Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia de infravermelho mede a interação da radiação eletromagnética com a matéria. As transições entre os estados de energia da radiação eletromagnética ocorrem de forma variada, sendo em geral divididas entre transições vibracionais e rotacionais [27]. A figura 2.7 mostra um esquema de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier.

Figura 2.7 - Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier [28]



Fonte: <http://www2.sorocaba.unesp.br/gpm/Estrutura.htm>.

Uma molécula formada por N átomos quando excitada pela radiação eletromagnética pode sofrer uma transição, fazendo com que os átomos se movimentem nas três dimensões do eixo, o que permite $(3N)$ modos distintos de movimentos associados aos três tipos possíveis de transições. Já os movimentos chamados de vibracionais são: (a) $3N - 6$ para uma molécula não linear e (b) $3N - 5$ para uma molécula linear ^[29]. O espectro infravermelho pode ser dividido em três regiões baseado no número de onda, sendo elas infravermelho próximo, médio e distante. As regiões do infravermelho próximo e distante estão entre 12.800 a 4000 cm^{-1} e 300 a 10 cm^{-1} . A região do espectro mais utilizada é a do infravermelho médio, compreendida entre 4000 a 400 cm^{-1} ^[29].

Nesse método, a composição química das superfícies pode ser conhecida por meio da absorção de energia das moléculas na região do infravermelho, promovendo o movimento vibracional dessas. Os espectrômetros por transformada de Fourier são os equipamentos responsáveis pelo estudo das estruturas moleculares. Por meio da transformada de Fourier todas as frequências são analisadas em conjunto através de um interferômetro, que mede a intensidade da radiação em função da frequência da radiação eletromagnética. O sinal resultante é então submetido à transformada de Fourier para ser transformado em espectro. Como não existe seleção de uma faixa específica do espectro de emissão de luz, as radiações atravessam a amostra com enorme rapidez, o que permite altas resoluções ^[29].

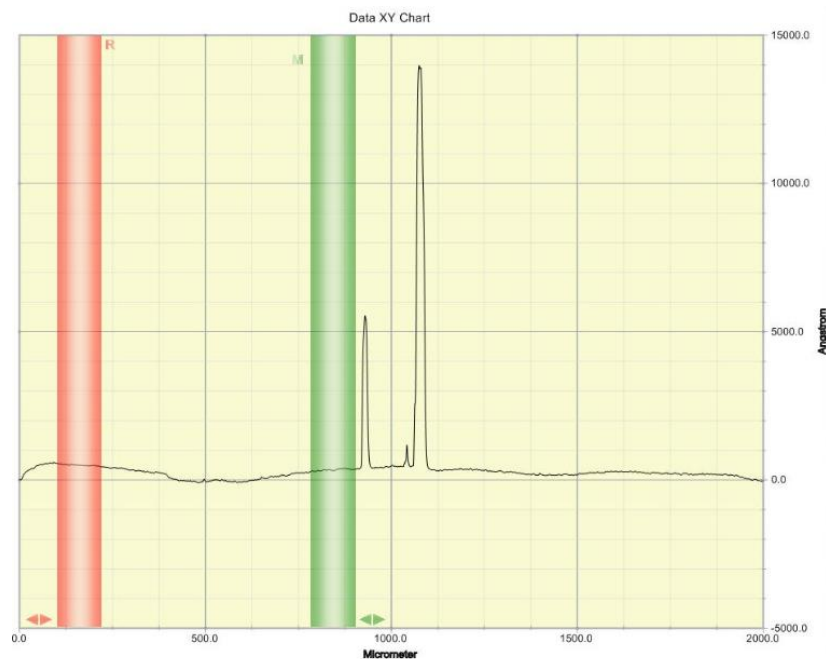
2.2.3. Perfilometria

A perfilometria é uma técnica utilizada para medir a espessura e a topografia das superfícies. O princípio de funcionamento do perfilômetro baseia-se no deslocamento horizontal de uma ponteira de diamante sobre a superfície do material, sendo que o deslocamento acompanha as variações da topografia da superfície. Esses deslocamentos são convertidos em tensão elétrica que pode ser processado por circuitos analógicos ou convertidos em sinal digital, integrados e registrados em um gráfico. Em geral, o desempenho do perfilômetro é determinado pela forma e tamanho da ponteira (o raio da ponteira é de geralmente de $2\mu\text{m}$) ^[30].

Por meio de perfilometria é possível a obtenção de alguns parâmetros como a rugosidade e a espessura. A rugosidade pode ser definida como o desvio médio aritmético do comprimento medido em relação à linha média. Já a espessura é o cálculo da distância

vertical medido entre o pico e o vale máximo dentro do comprimento avaliado. A figura 2.8 mostra a medição da rugosidade média R_a com base em um perfil superficial [30].

Figura 2.8 - O gráfico representa o perfil da superfície de uma amostra como função da distância percorrida pela ponta do perfilmetro. A região entre a faixa vermelha e verde representa a região de análise da rugosidade.



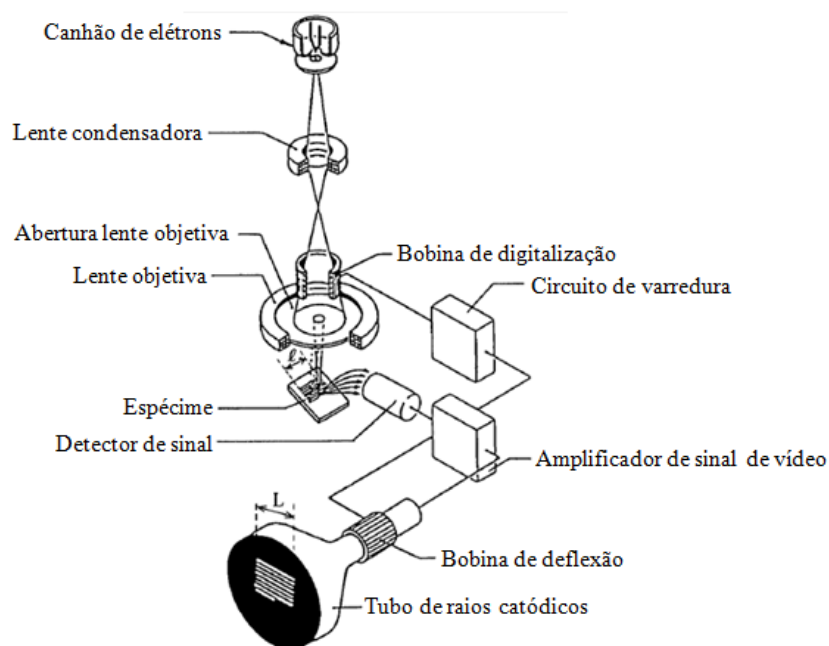
Fonte: Própria autora.

2.2.4. Microscopia eletrônica de varredura

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma técnica que fornece informações sobre as características microestruturais dos sólidos, podendo alcançar dimensões atômicas devido a sua alta resolução (cerca de 2 a 5 nm). O MEV é composto por uma coluna óptico-eletrônica composta por canhão de elétrons e sistema de demagnificação (responsável por reduzir o feixe eletrônico), unidade de varredura, sistema de detectores, e sistema de visualização. Nessa técnica, um feixe de elétrons é gerado no canhão de elétrons e reduzido pelas lentes condensadoras (eletromagnéticas) cujo objetivo é a produção de um feixe focado com pequeno diâmetro. Os elétrons são acelerados por uma faixa de tensões de 1 a 50 kV pelo aquecimento de um filamento de tungstênio. O feixe é então acelerado pela tensão gerada entre o catodo e o filamento e em seguida é focalizado sob a amostra através das lentes condensadoras. Os raios eletromagnéticos

resultantes da interação do feixe com a superfície da amostra são detectados quando o feixe retorna para a amostra e atinge o detector. O sinal gerado no detector é responsável por modular o brilho do monitor, permitindo a observação. Esse sinal é então transmitido para a tela catódica cuja varredura é sincronizada com a do feixe incidente. Através das bobinas de deflexão, o feixe varre a superfície da amostra como numa malha. A figura 2.9 ilustra um esquema da coluna do MEV ^[31].

Figura 2.9 - Esquema de coluna do MEV ^[32]



Fonte: <http://fap01.if.usp.br/~lff/mev.html>.

Várias imagens podem ser produzidas a partir da mesma área da amostra, o que permite correlacionar diferentes tipos de informação. É preciso apenas fornecer um detector adequado, amplificador, e uma tela de exibição para cada sinal de interesse ^[31].

Diferentes sinais podem ser emitidos pela amostra e utilizados para obtenção da imagem, dentre eles os elétrons secundários e os retroespalhados. A quantidade de elétrons secundários emitidos da superfície da amostra depende fortemente do ângulo de incidência do feixe de elétrons com a superfície. O sinal dos elétrons secundários é dependente da ondulação da superfície da espécie a ser analisada. Esses elétrons possuem baixa energia (<50 eV) e são emitidos a partir de uma fina camada sobre a superfície da amostra. Devido a isso, o sinal dos elétrons secundários são considerados os mais indicados para a observação da topografia da superfície ^[31].

CAPÍTULO 3

3.1 Métodos

Os filmes finos de fosfato de cálcio foram preparados utilizando o sistema de sputtering da marca Leybold Heraeus modelo Z 400 com eletrodos coplanares, incluindo a fonte. O sistema está ilustrado na figura 3.1 o qual está instalado no Laboratório de Pesquisas Fotovoltaicas do Departamento de Física Aplicada do Instituto de Física “Gleb Wathagin”, Unicamp. Esse sistema é constituído por fonte de radiofrequência, bomba mecânica, bomba turbomolecular, eletrodos, válvula agulha, medidor de pressão, fonte de tensão, disco giratório, aquecedores e tampa. O plasma foi estabelecido pela aplicação de radiofrequência (RF = 13,56 MHz) no eletrodo superior utilizando atmosfera de argônio. A bomba mecânica utilizada no sistema é da marca Leybold modelo D60 com velocidade de bombeamento de 16,2 l/s. A bomba turbomolecular é da marca Leybold modelo TMP 600C com velocidade de bombeamento de 360 l/s. O fluxo dos gases é controlado de forma manual por meio de válvula em agulha marca Swagelok. A pressão no interior da câmara é medida através de baratron marca Leybold modelo MKS. A fonte de tensão utilizada no equipamento é da marca Leybold modelo Z550.

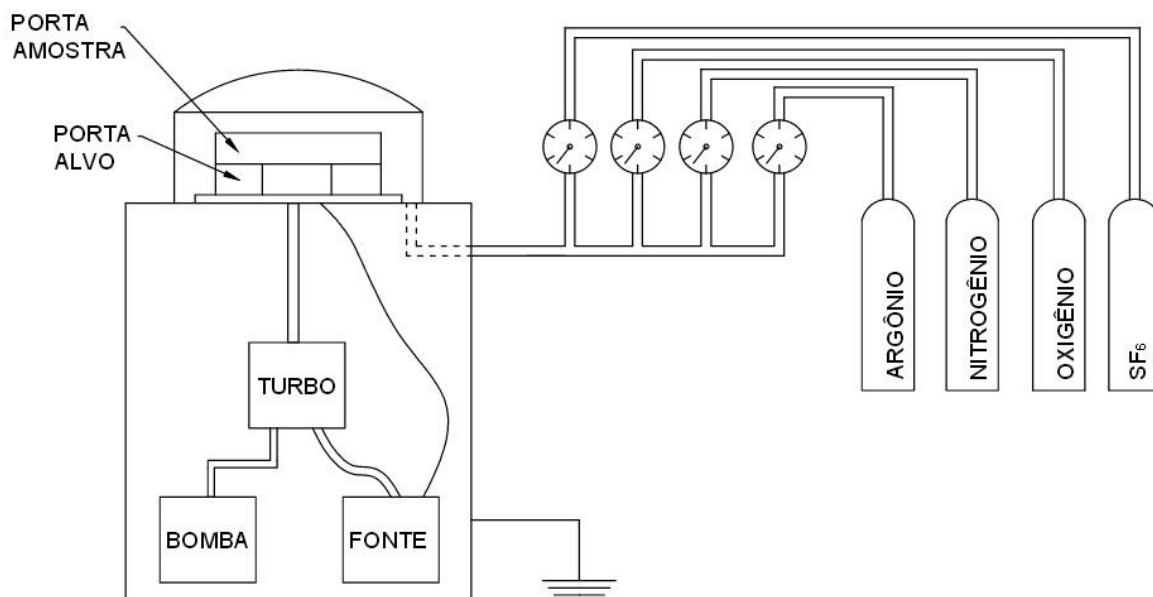
Figura 3.1 - Sistema utilizado na confecção dos recobrimentos



Fonte: Própria autora.

A figura 3.2 mostra um esquema do sistema utilizado na produção dos recobrimentos.

Figura 3.2 - Esquema do sistema utilizado na produção dos recobrimentos



Fonte: Própria autora.

Para a preparação de filmes de fosfato de cálcio por magnetron sputtering foi utilizado o sistema marca Kurl Lesker modelo system II localizado no laboratório de filmes semicondutores da Faculdade de Ciências da Unesp campus Bauru. Esse equipamento é constituído por uma câmara de aço ultrapolido que pode atingir um vácuo menor que 1×10^{-8} mbar (10^{-6} Pa). Esta câmara possui uma janela de vidro de 3 polegadas a fim de se observar o processo; um suporte de alvo de 3 polegadas ligado ao gerador de radiofrequência e ao imã permanente e um porta-amostra de 3 polegadas de diâmetro localizado a 50 milímetros do alvo. Esse sistema também possui uma bomba de pré-vácuo da marca Edwards modelo E2M28. Esta bomba possui capacidade de 9,1 l/s podendo chegar a um vácuo final na câmara de deposição de no máximo 2×10^{-2} mbar (2 Pa). É responsável pelo pré-vácuo do sistema, possibilitando desta forma a comutação da válvula T para a bomba de ultra alto vácuo. A bomba de ultra alto vácuo (UHV) tem como função elevar o vácuo da câmara de deposição a um vácuo menor que $1,0 \times 10^{-7}$ mbar (10^{-5} Pa). Seu fluxo é de 16,6 l/s e sua marca é Seiko Seiki. Essa é mantida ligada o tempo todo com a ajuda de uma válvula T que comuta a passagem de ar dela para bomba de pré-vácuo com o auxílio de uma válvula gaveta que a isola da câmara. Existem diferentes parâmetros de

preparação macroscópicas que podem ser controlados no sistema de rf-magnetron sputtering, assim temos a pressão total na câmara de deposição, a temperatura do substrato e a potência de radiofrequência utilizada para gerar o plasma. A pressão de trabalho ou pressão total na câmara de deposição é controlada por dois dispositivos (Edwards, Active Gauge Controller e Model 1501 Controller) que trabalham o primeiro com um pirani e o segundo como um controlador de fluxo com uma membrana capacitiva, obtendo desta forma a pressão absoluta na câmara. O sistema pode variar a potência de 0 até 600 W (Advance Energy, rfx-600), que tem acoplado um sistema automático de casamento de impedância que otimiza ao máximo a potência fornecida ao plasma. No controle de temperatura do substrato foi utilizado um sistema (Neocera Inc) que permite o controle da temperatura, variando da temperatura ambiente até 800 °C com uma precisão em torno de 1 °C. A figura 3.3 ilustra o equipamento utilizado na confecção dos recobrimentos preparados por rf- magnetron sputtering.

Figura 3.3 - Equipamento utilizado na confecção dos recobrimentos preparados por rf- magnetron sputtering



Fonte: Própria autora.

3.1.2 Preparação dos alvos de Hidroxiapatita

Para a produção dos alvos foram utilizados 40g de pó de HAp $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ da marca Sigma com grau de pureza de 90% e 5% de água como impureza. A perda desse material é de 10% quando aquecido a 800°C. Os alvos foram prensados em uma matriz cilíndrica de aço com uma carga de $2,5 \times 10^4$ kg. Após a prensagem, as amostras foram recozidas a uma temperatura de 600°C por 1 hora. Essa temperatura de sinterização foi escolhida para evitar

o trincamento do alvo como efeito do sputtering, já que existem trabalhos na literatura em que o trincamento dos alvos ocorreu em temperaturas maiores que 600°C. Os alvos foram preparados na oficina mecânica da Faculdade de Tecnologia de Sorocaba. A figura 3.4 mostra a prensa utilizada na a produção dos alvos.

Figura 3.4 - Prensa utilizada na preparação dos alvos de HAp



Fonte: Própria autora.

3.1.3 Preparação dos substratos

Os recobrimentos foram produzidos em substratos de silício (001) e titânio com dimensões de 2x1cm. Antes do recobrimento os substratos foram submetidos a limpeza no Departamento de Física Aplicada do Instituto de Física “Gleb Wathagin”, Unicamp.

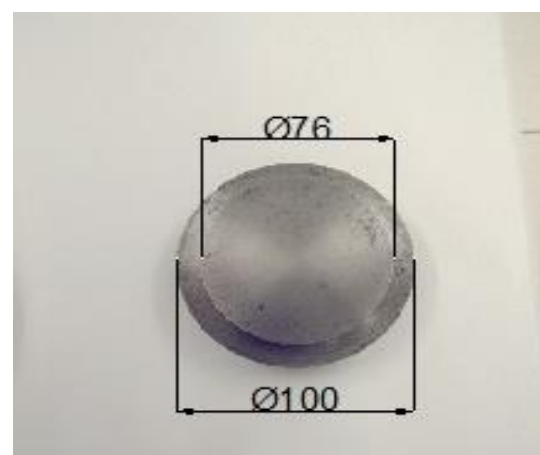
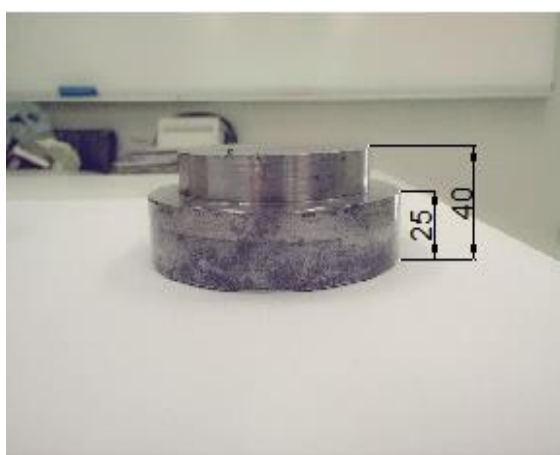
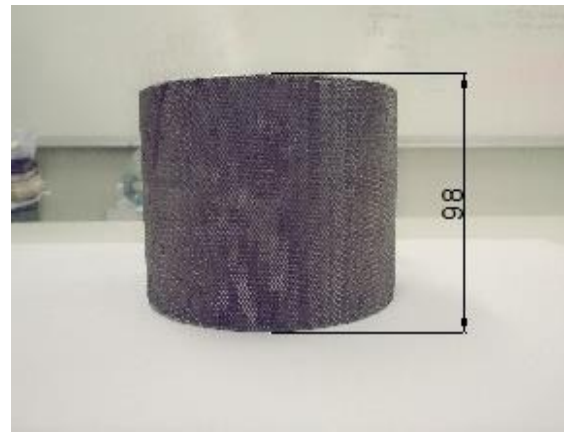
Primeiramente as amostras foram imersas em um banho na cuba ultrassônica (ULTRASONIC CLEAR CBU-100) com detergente em pó (DET LIMP S32) diluído em água. Em seguida foram enxaguadas com água destilada e novamente imersas em banho ultrassônico utilizando com álcool isopropílico. Para cada procedimento as amostras permaneceram imersas 480s. Após a limpeza, os substratos foram secos de forma individual utilizando um soprador térmico (HL 1500 Steinel). As figuras 3.5 e 3.6 mostram a matriz e o detalhamento das peças que compõem a matriz, respectivamente. A figura 3.7 ilustra o alvo de hidroxiapatita após a prensagem.

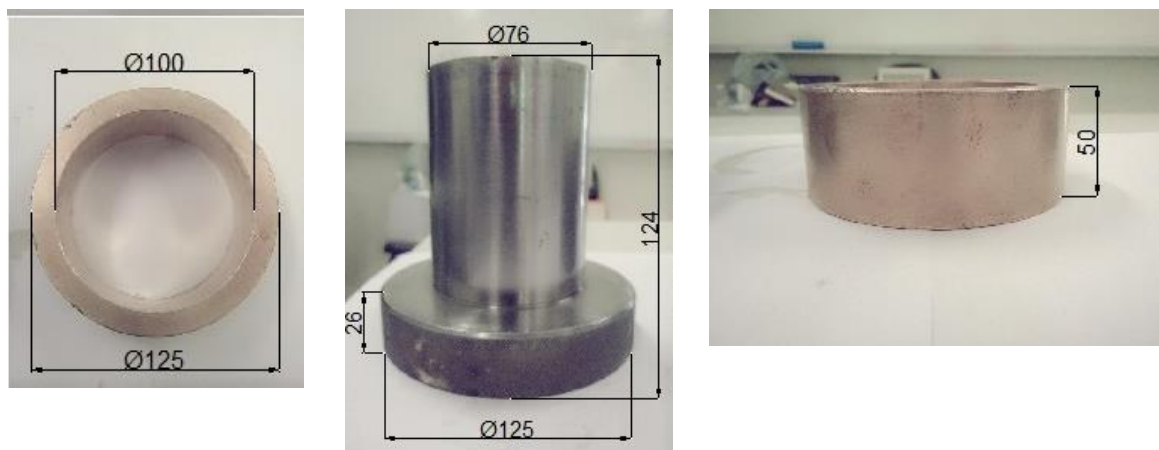
Figura 3.5 - Matriz utilizada na preparação dos alvos



Figura 3.6 - Detalhamento das peças que compõem a matriz e preparação de alvos (unidades em mm).

Fonte: Própria autora.





Fonte: Própria autora.

Figura 3.7 - Alvo após a prensagem

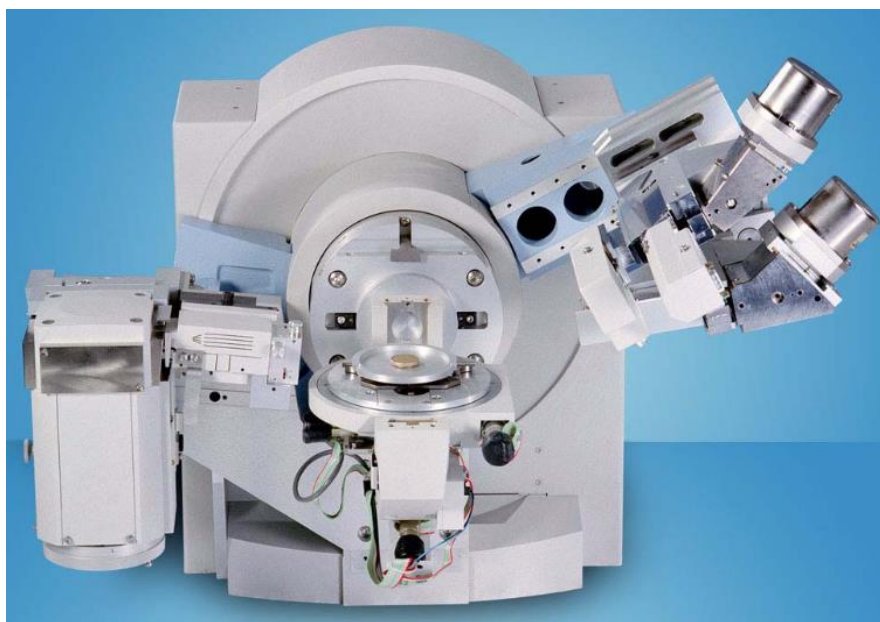


Fonte: Própria autora.

3.1.4 Difração de raios X (XRD)

A identificação das fases cristalográficas, a orientação e o grau de cristalinidade dos recobrimentos foram analisados por meio de difração de raios-X. Para as análises do pó e dos recobrimentos de hidroxiapatita foi utilizado um difratômetro de raios-X da marca Panalytical modelo X' Pert Pro do Laboratório de Plasmas Tecnológicos, do Campus da Unesp em Sorocaba. Esse equipamento possui porta amostras fixo horizontal. Para a obtenção dos difratogramas foram utilizados os seguintes parâmetros: ângulo de incidência de $1,000^\circ$, radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1,54059 \text{ \AA}$), potência de 45kV e 40 mA, com fenda incidente e divergente de 1° , e passos de $0,05^\circ$. A variação do ângulo foi de 20 a 60° . Para determinação dos picos foram utilizadas as fichas técnicas ICSD (International Crystal Structure Database). A figura 3.8 apresenta o equipamento de difração utilizado nesse trabalho.

Figura 3.8 - Difratorômetro de raios-X ^[33]



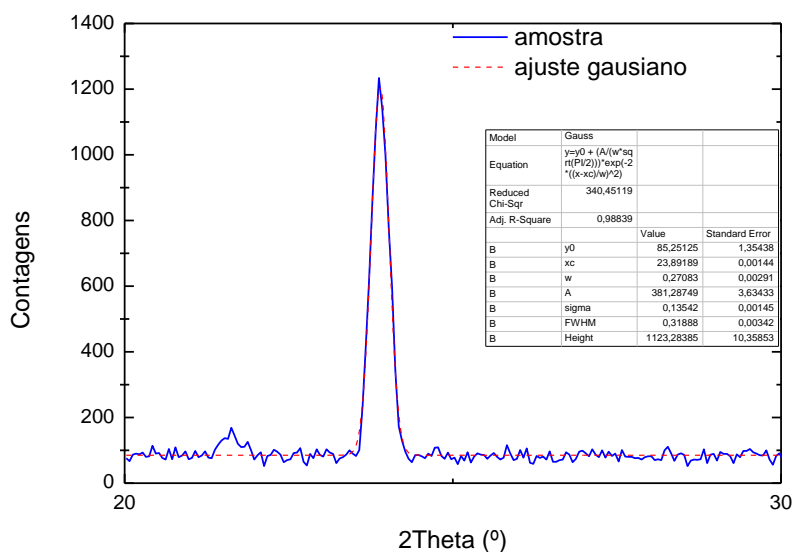
Fonte: <http://www.panalytical.com/XPert3-Powder.htm>.

O tamanho dos cristalitos foi obtido através da largura de meia altura do pico (002) da hidroxiapatita de todas as amostras estudadas. Nesse cálculo, somente a intensidade dos picos na direção (002) foi modificada. O tamanho dos cristalitos foi calculado utilizando a equação de Scherrer que representa uma aproximação do tamanho dos cristalitos esboçado na seguinte equação:

$$D_{hkl} = \frac{K\lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad (5)$$

Onde D é o diâmetro médio das partículas, K é a constante dependente da forma das partículas (esfera =0,94), λ é o comprimento de onda da radiação eletromagnética (1,54059 Å), θ é o ângulo de difração e $\beta(2\theta)$ largura na metade da altura do pico de difração em radianos.

Figura 3.9 - Gráfico representando o ajuste na determinação dos cristalitos onde $xc=20$, $w=B$ e $A=$ intensidade



Fonte: Própria autora.

3.1.5 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

A análise dos grupos químicos presentes no pó de hidroxiapatita e nos recobrimentos foram analisados por meio de Espectroscopia de absorção na região do infravermelho. As análises foram realizadas utilizando um Espectrômetro da Jasco modelo FTIR-410 do Laboratório de Plasmas Tecnológicos, do Campus da Unesp em Sorocaba. Para amostra preparadas sobre silício foi utilizado a configuração em transmitância, e para amostras preparadas sobre titânio a configuração em refletância no intervalo de 400 a 4000 cm^{-1} com passo de 4 cm^{-1} , e 64 varreduras por espectro. A figura 3.10 mostra o espectrômetro de infravermelho utilizado nesse trabalho.

O coeficiente de absorção foi obtido a partir da correção da linha de base dos espectros analisados na transmissão (transmitância) ou na refletância (absorbância). A determinação do coeficiente de absorção em função do número de onda das amostras em estudo foi calculada por meio da equação em ambos os casos (transmissão ou absorção):

$$I = I_0 e^{-a/d} \quad (6)$$

Onde I e I_0 são a intensidade da luz transmitida (ou absorvida) e incidente, respectivamente, e corresponde a base logarítmica, α é uma constante denominada coeficiente de absorção. O valor da constante depende do meio absorvente empregado e da espessura do meio absorvente.

Figura 3.10 - Espectrômetro de absorção no infravermelho por transformada de Fourier

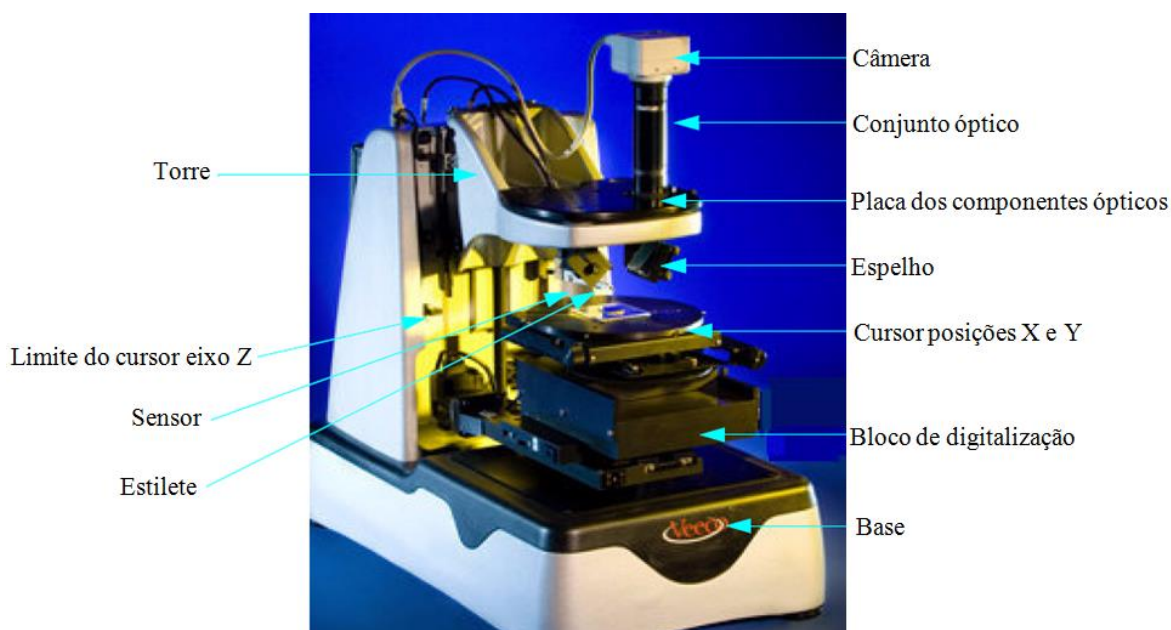


Fonte: Própria autora.

3.1.6 Espessura e rugosidade dos recobrimentos

As medidas de espessura e rugosidade dos recobrimentos foram realizadas utilizando um perfilômetro marca Veeco Instruments modelo Dektak 150 do Laboratório de Plasmas Tecnológicos, do Campus da Unesp em Sorocaba. O comprimento da varredura foi de 2000,0 μm com duração de 13 segundos. O parâmetro utilizado para as medidas de rugosidade e espessura foram R_a (average roughness) e distância vertical, respectivamente. Essas medidas foram realizadas em triplicata, sendo os valores obtidos pelo cálculo da média. Para a medida da espessura, foram depositadas gotas de tinta sobre os substratos. Após o tratamento, o filme acima da tinta foi removido e a espessura foi medida através do relevo formado entre a região recoberta pela tinta e a região recoberta pelo filme. A figura 3.11 mostra o perfilômetro utilizado para as medidas de rugosidade e espessura.

Figura 3.11 - Perfilômetro utilizado nas caracterizações de rugosidade e espessura dos recobrimentos ^[34].



Fonte:DEKTAK 150 profileruser's manual.

3.1.7 Microscopia eletrônica de varredura

A morfologia dos recobrimentos foi analisada através de microscopia eletrônica de varredura. As análises foram realizadas utilizando um microscópio eletrônico de varredura marca Jeol modelo JSM-6010L no Laboratório de Plasmas Tecnológicos, do Campus da Unesp em Sorocaba. Para a obtenção da imagem foram utilizados os seguintes parâmetros: energia do feixe 10 kV, abertura do diafragma 25 μm e diâmetro do feixe 30 μm . A ampliação foi de 2500 vezes. Para a obtenção do EDS foi utilizado o detector marca Dry SD Hyper Detector modelo EX-9441OT1L11. As medidas de EDS foram realizadas em três pontos diferentes da amostra, sendo o valor das concentrações obtido pelo cálculo da média da porcentagem atômica em cada ponto. A figura 3.12 apresenta o microscópio eletrônico de varredura utilizado nas análises da morfologia dos recobrimentos.

Figura 3.12 - Microscópio eletrônico de varredura utilizado nas análises da morfologia dos recobrimentos. (1) coluna óptico-eletrônica; (2) unidade de EDS; (3) display de cristal líquido; (4) unidade de operação; (5) teclado de operação [35].



Fonte: A Guide to Scanning Microscope Observation.

3.1.8 Flúido corpóreo simulado (SBF)

O flúido corpóreo simulado (simulated blood fluid) foi preparado seguindo a metodologia adotada por Kokubo e Takadama. A concentração iônica dessa solução é semelhante a do sangue, sendo constituída por Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , HPO_4^{2-} . As amostras imersas em SBF permaneceram em banho- maria marca Tecnal modelo TE- 054 do Laboratório de Plasmas Tecnológicos, do Campus da Unesp em Sorocaba. A temperatura foi de 37°C e o tempo de imersão foi de 14 dias, sendo que as amostras permaneceram na mesma solução durante todo o experimento. Após a imersão, as amostras foram lavadas com água deionizada e secas em um frasco contendo sílica gel.

CAPÍTULO 4

4.1 Resultados e Discussões

De acordo com o que foi pesquisado na dissertação do Denny Nakagawa ^[36] foram determinados os parâmetros de deposição para a preparação dos filmes finos pela técnica de rf-magnetron sputtering, apresentados na tabela 2. A tabela 2 apresenta as condições de preparação para as amostras tratadas por rf- magnetron sputtering sobre substratos de titânio onde foram variadas a temperatura do substrato, a potência de rf e o tempo de deposição. A tabela 3 apresenta as condições de preparação para as amostras tratadas por rf- sputtering sobre substratos de silício onde foram variadas a voltagem de polarização e a temperatura

Tabela 2 - Condições de preparação de filmes de fosfato de cálcio sobre substratos de silício

Amostras preparadas por rf- magnetron sputtering				
Número da Amostra	Pressão (mbar)	Temperatura (°C)	Potência (W)	Tempo de Deposição (min)
1	8×10^{-3}	100	100	60
2	8×10^{-3}	100	100	300
3	8×10^{-3}	100	200	180
4	8×10^{-3}	100	300	90
5	8×10^{-3}	100	400	15
6	8×10^{-3}	25	300	90
7	8×10^{-3}	55	300	90

Fonte: Própria autora.

Tabela 3 - Condições de preparação de filmes de fosfato de cálcio sobre substratos de titânio

Amostras preparadas por rf-sputtering					
Número da Amostra	Pressão de Base (mbar)	Pressão Inicial (mbar)	Voltagem de Autopolarização (Bias) (V)	Tempo de Deposição (min)	Espessura (nm)
11	4×10^{-6}	$6,5 \times 10^{-3}$	- 150	180	-
12	4×10^{-6}	$6,5 \times 10^{-3}$	- 270	180	69
13	4×10^{-6}	$6,5 \times 10^{-3}$	- 390	180	75
14	4×10^{-6}	$6,5 \times 10^{-3}$	- 520	180	131
15	4×10^{-6}	$6,5 \times 10^{-3}$	- 640	180	163
16	4×10^{-6}	$6,5 \times 10^{-3}$	- 760	180	205
17	4×10^{-6}	$6,5 \times 10^{-3}$	- 880	180	330
18	4×10^{-6}	$6,5 \times 10^{-3}$	- 1000	180	270
			Temperatura (°C)		
	4×10^{-6}	$6,5 \times 10^{-3}$	150	360	171
17	4×10^{-6}	$6,5 \times 10^{-3}$	200	360	200,6
	4×10^{-6}	$6,5 \times 10^{-3}$	250	360	182,7
	4×10^{-6}	$6,5 \times 10^{-3}$	300	360	120

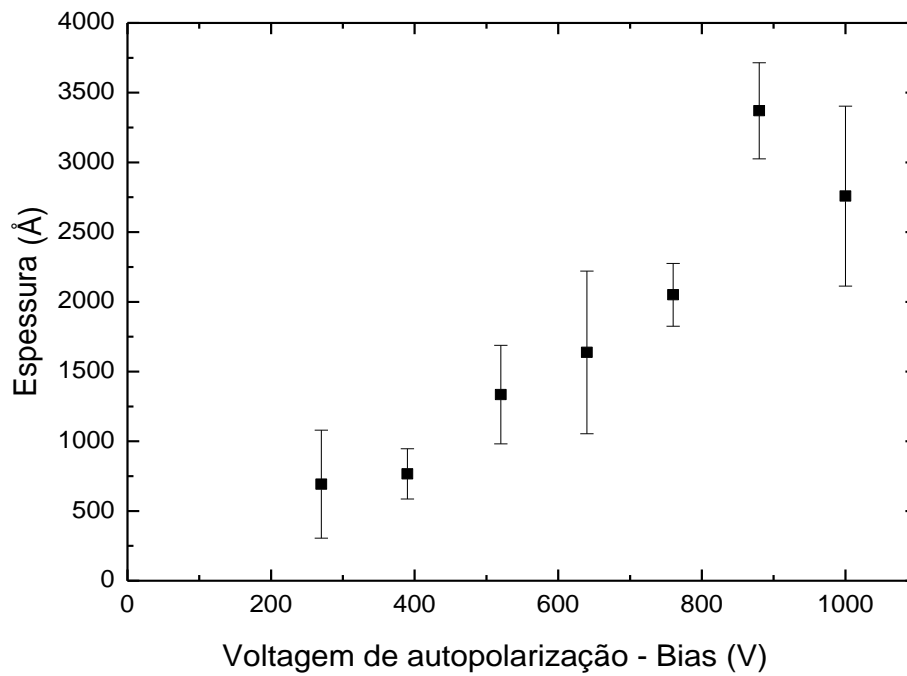
Fonte: Própria autora.

A seguir serão apresentados os resultados obtidos nas caracterizações das amostras apresentadas nas tabelas 2 e 3. Nesse sentido serão apresentados em primeiro lugar os resultados das caracterizações das amostras preparadas por rf-sputtering (tabela 3).

4.1.2 Espessura das amostras de fosfato de cálcio preparadas por rf-sputtering

A figura 4.1 mostra a variação da espessura das amostras de fosfato de cálcio preparadas por rf-sputtering sobre substratos de silício onde foi variada a voltagem de autopolarização (bias). As amostras foram preparadas mantendo fixa a pressão total na câmara (4×10^{-6} mbar) e a temperatura de deposição em RT, onde somente foi variada a voltagem de autopolarização de 150 V até 1000 V. A análise da figura mostra a relação quase linear da espessura com a tensão. Os dados mostram que a espessura está aumentando com a voltagem autopolarização, sendo que os maiores valores foram encontrados para 880 e 1000V. A espessura para esses valores foram de 3300 Å (330 nm) e 2700 Å (270 nm), respectivamente.

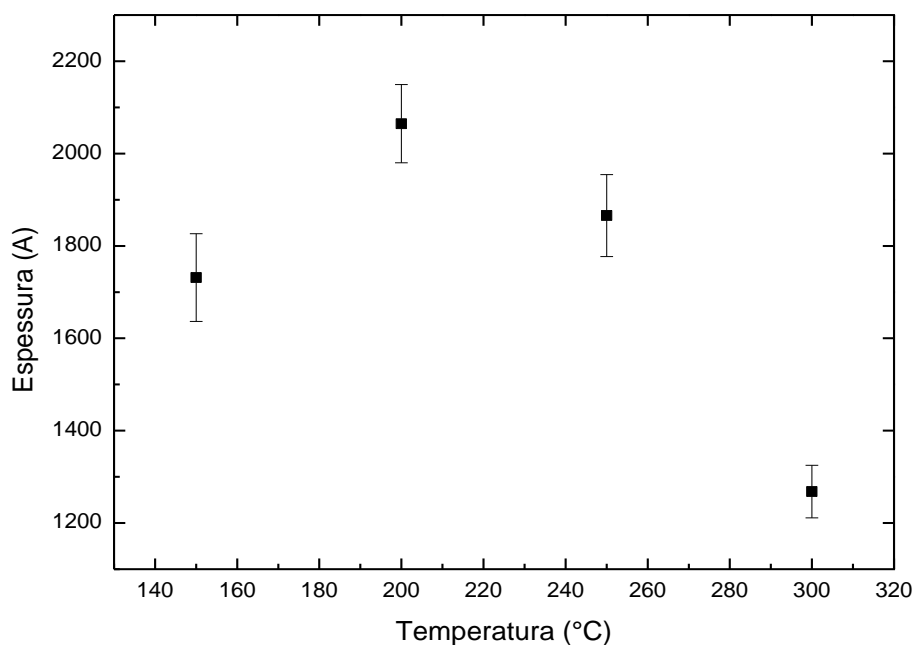
Figura 4.1 - Espessura das amostras de fosfato de cálcio preparadas por rf- sputtering sobre substratos de silício em função da tensão de autopolarização



Fonte: Própria autora.

A figura 4.2 mostra a variação da espessura das amostras de fosfato de cálcio preparadas por rf- sputtering sobre substratos de silício onde foi variada a temperatura do substrato. As amostras foram preparadas mantendo fixa a pressão total na câmara (4×10^{-6} mbar) e a tensão em 880 V, onde foi variada a temperatura do substrato de 150°C até 300°C . Na figura pode ser observado um comportamento não linear da espessura com a temperatura do substrato. Inicialmente, a espessura da amostra preparada a 150°C é de aproximadamente 1710 \AA (171 nm). Com o aumento da temperatura a espessura aumenta até um valor máximo de 2006 \AA (200,6 nm) obtido na temperatura de 200°C . Aumentando-se a temperatura para 250°C a espessura da superfície diminui rapidamente, sendo encontrado um valor de 1827 \AA (182,7 nm). Quando a temperatura é aumentada para 300°C o valor da espessura decresce fortemente para 1200 \AA (120 nm).

Figura 4.2 - Espessura das amostras de fosfato de cálcio preparadas por rf- sputtering sobre substratos de silício com variação da temperatura

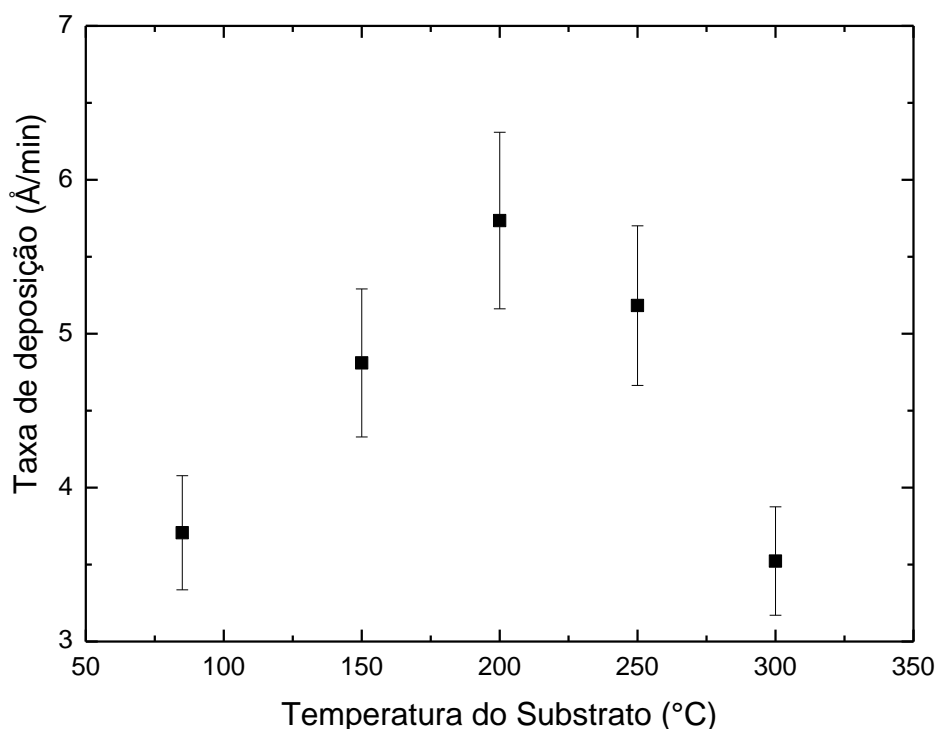


Fonte: Própria autora.

A partir dos dados de espessura apresentados nas figuras 4.1 e 4.2 e levando em consideração o tempo de deposição das amostras preparadas por rf-sputtering observado na tabela 3 foi determinada a taxa de deposição (razão entre a espessura e o tempo de deposição).

A figura 4.3 mostra a taxa de deposição de amostras de fosfato de cálcio preparadas por rf- sputtering com variação da temperatura do substrato. As amostras foram preparadas mantendo fixa a pressão total na câmara (4×10^{-6} mbar) e a tensão em 880 V, onde foi variada a temperatura do substrato de 150° C até 300° C. Pode ser observado que a taxa de deposição mantém o mesmo comportamento que a espessura apresentada na figura 22.2. Também pode ser observado que a taxa da amostra preparada a 200° C é de aproximadamente 5,6 Å/min (0,56 nm/min). A taxa máxima é observada para 200°C após essa temperatura é observada um decréscimo da taxa em 300°C, correspondente a 3,5 Å/min (0,35 nm/min).

Figura 4.3 - Taxa de deposição das amostras de fosfato de cálcio preparadas por rf- sputtering sobre substratos de silício com variação de temperatura

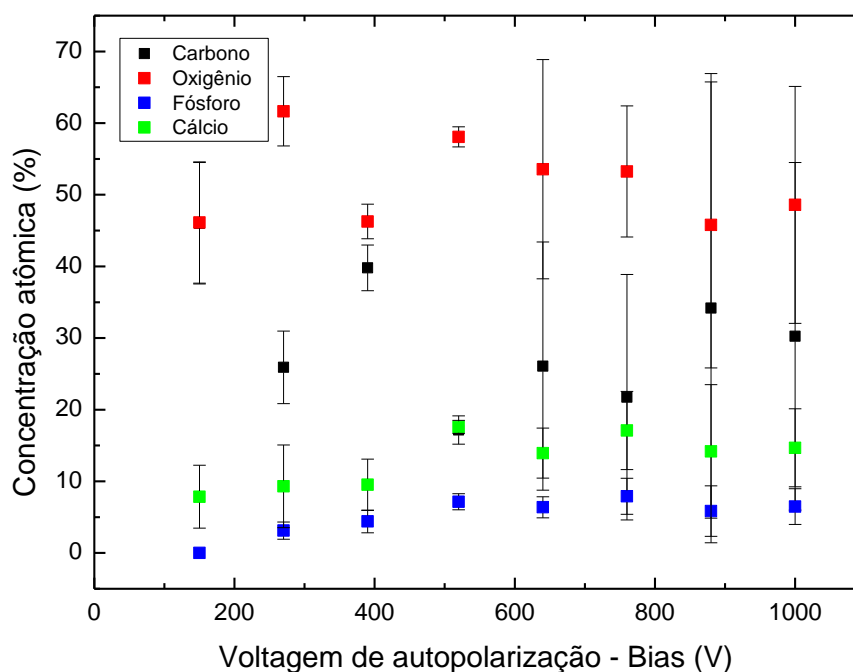


Fonte: Própria autora.

4.1.3 Concentração atômica das amostras de fosfato de cálcio preparadas por rf-sputtering

A concentração atômica foi determinada a partir dos dados obtidos na técnica de EDS, de acordo com o exposto no capítulo 3. A figura 4.4 apresenta a concentração atômica das amostras de fosfato de cálcio sobre substratos de silício onde foi variada a voltagem de autopolarização. As amostras foram preparadas mantendo fixa a pressão total na câmara (4×10^{-6} mbar) e a temperatura de deposição em RT (temperatura ambiente), onde somente foi variada a voltagem de autopolarização de 150 V até 1000 V. A figura apresenta a porcentagem atômica dos elementos normalmente presentes nos filmes, tais como, carbono, cálcio, oxigênio e fósforo. Dentro do erro experimental (aprox de 1% at) o aparelho não apresenta outro elemento como contaminante. Pode ser observado também que ao variar a voltagem de autopolarização de 150 V até 1000 V a porcentagem de cálcio e fósforo apresentam a mesma tendência, com um ligeiro acréscimo na medida em que aumenta-se a voltagem de autopolarização.

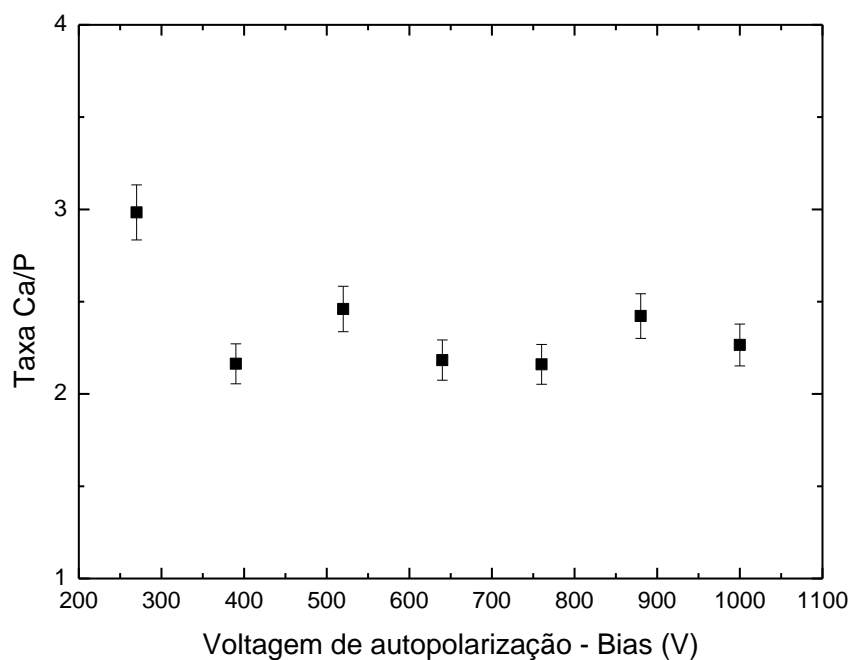
Figura 4.4 - Concentração atômica das amostras de fosfato de cálcio preparadas por rf-sputtering sobre substratos de silício com variação da voltagem de autopolarização (bias)



Fonte: Própria autora

Com os dados da porcentagem atômica obtidos na figura 4.4 foi determinada a relação Ca/P para as mesmas amostras. A razão Ca/P é apresentada na figura 4.5. Na figura pode-se observar que a razão Ca/P diminuiu com o aumento da tensão de autopolarização, variando de 2,98 em 270V até 2,13 em 640V. Esse resultado pode ser explicado pelo menor fluxo de CaO e de íons fosfato sobre a superfície do filme devido ao aumento da tensão de autopolarização.

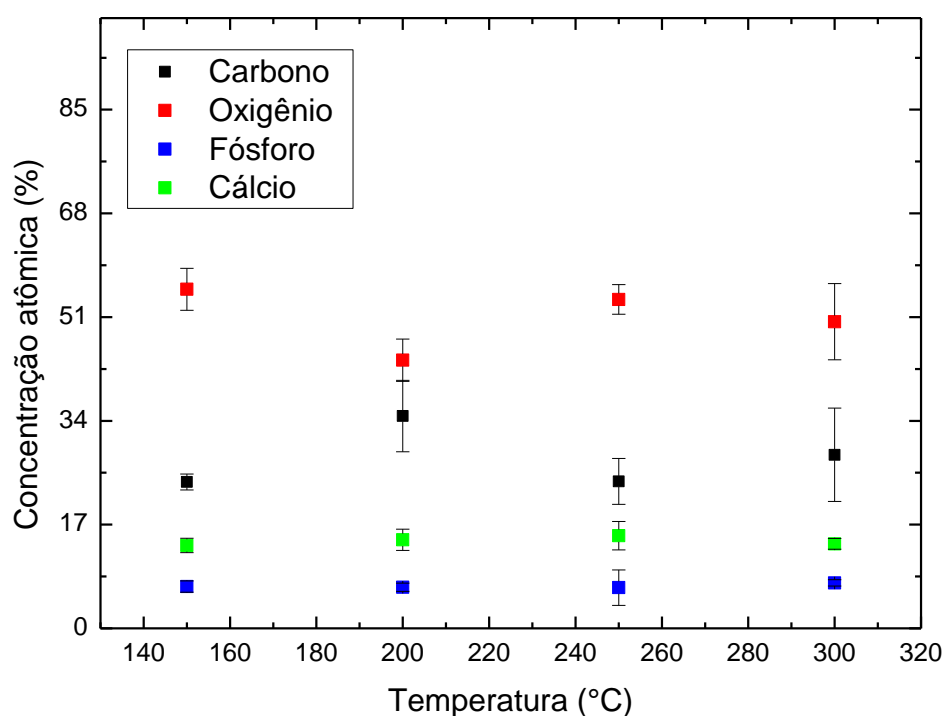
Figura 4.5 - Taxa Ca/P das amostras de fosfato de cálcio preparadas por rf-sputtering sobre substratos de silício com variação da voltagem de autopolarização (bias)



Fonte: Própria autora.

A figura 4.6 mostra a concentração atômica das amostras de fosfato de cálcio preparadas por rf- sputtering sobre substratos de silício com variação da temperatura. As amostras foram preparadas mantendo fixa a pressão total na câmara (4×10^{-6} mbar) e a tensão de 880 V, onde foi variada somente a temperatura de 150°C até 300°C . A figura apresenta a porcentagem atômica dos elementos normalmente presentes nos filmes tais como carbono, oxigênio, fósforo e cálcio. Dentro do erro experimental (aprox de 1% at) o aparelho não apresenta outro elemento como contaminante. Pode ser observado que ao variar a temperatura de 150°C até 300°C a concentração atômica apresenta um ligeiro acréscimo na medida em que a temperatura do substrato aumenta. Com os dados da porcentagem atômica obtidos na figura 4.5 foi determinada a razão Ca/P para as mesmas amostras.

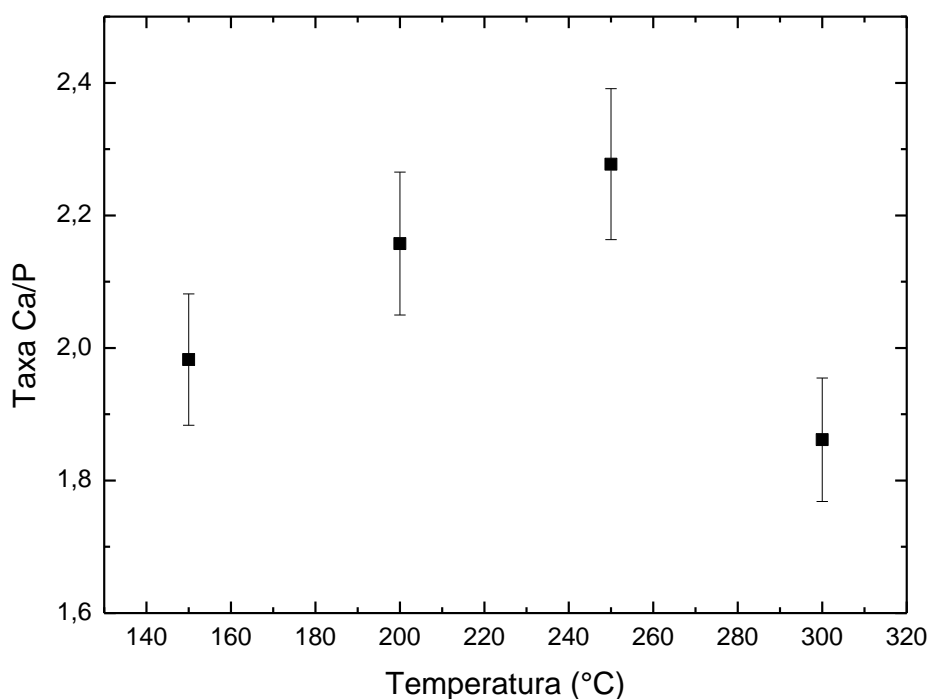
Figura 4.6- Concentração atômica das amostras de fosfato de cálcio preparadas por rf- sputtering sobre substratos de silício em função da temperatura



Fonte: Própria autora.

A razão Ca/P é apresentada na figura 4.7. Nessa figura observa-se que o aumento da temperatura causou o aumento da razão Ca/P. Também pode ser observado que a taxa atingiu um máximo de 2,98 na temperatura de 250°C possivelmente devido à maior quantidade de íons cálcio presentes nos revestimentos. Além disso, o aquecimento do substrato favoreceu o aumento da taxa Ca/P devido à re-evaporação do fósforo presente no substrato. Esse aumento indica que a estrutura dos filmes apresenta maior quantidade de cristalitos de fosfato de cálcio como observado nas figuras dos difratogramas com aumento da temperatura e tamanho dos cristalitos com aumento da temperatura. Esse efeito também foi observado para as amostras preparadas sob tensão de autopolarização de 760 V. O excesso de cálcio nos revestimentos também pode ser explicado pela presença de óxido de cálcio amorfo (além da fase principal da hidroxiapatita). Nesse sentido, é possível sugerir a exclusão da possibilidade da formação de revestimentos puros de hidroxiapatita devido a presença do óxido de cálcio amorfo na estrutura do revestimento. No entanto, a presença de H₂O na estrutura do alvo de hidroxiapatita induz a baixa formação de óxido de cálcio amorfo, o que contribui para a produção de filmes cristalinos e estequiométricos de hidroxiapatita.

Figura 4.7 - Taxa Ca/P das amostras de fosfato de cálcio preparadas por rf-sputtering sobre substratos de silício com variação de temperatura



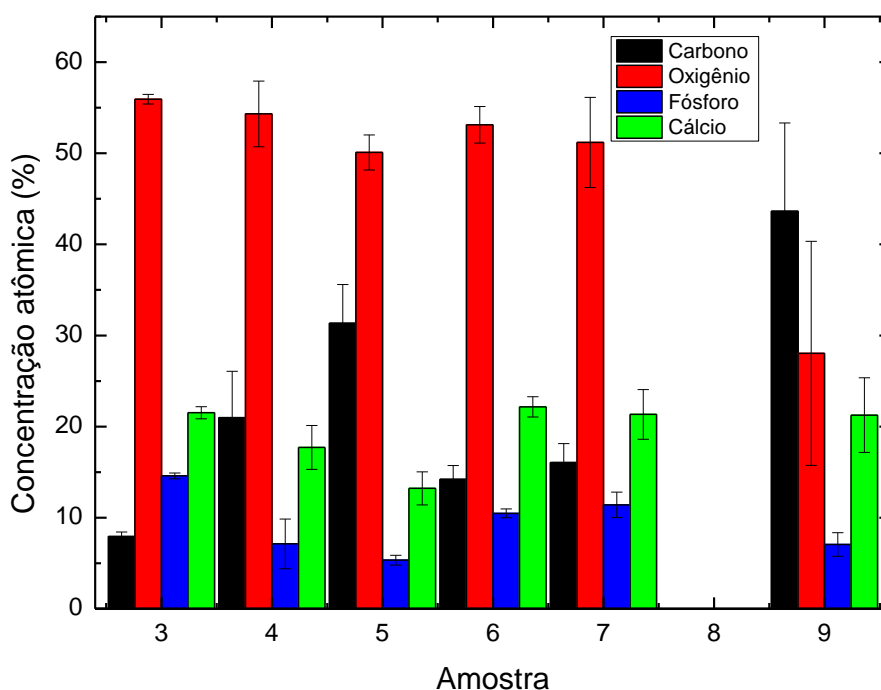
Fonte: Própria autora.

A seguir são apresentados os resultados das mesmas caracterizações discutidas anteriormente sobre os filmes finos de fosfato de cálcio preparados pela técnica de rf-magnetron sputtering. Seguindo os mesmos critérios discutidos nos métodos (capítulo 3).

4.1.4 Concentração atômica das amostras de fosfato de cálcio preparadas por rf-magnetron sputtering

A figura 4.8 mostra a concentração atômica dos filmes de fosfato de cálcio preparados por rf- magnetron sputtering sobre substrato de titânio. As amostras foram preparadas mantendo fixa a pressão total na câmara de 8×10^{-3} mbar e a temperatura de 100°C , onde foi variada somente a potência de 200 W até 400 W.

Figura 4.8 - Concentração atômica das amostras de fosfato de cálcio preparadas por rf- magnetron sputtering sobre substratos de titânio

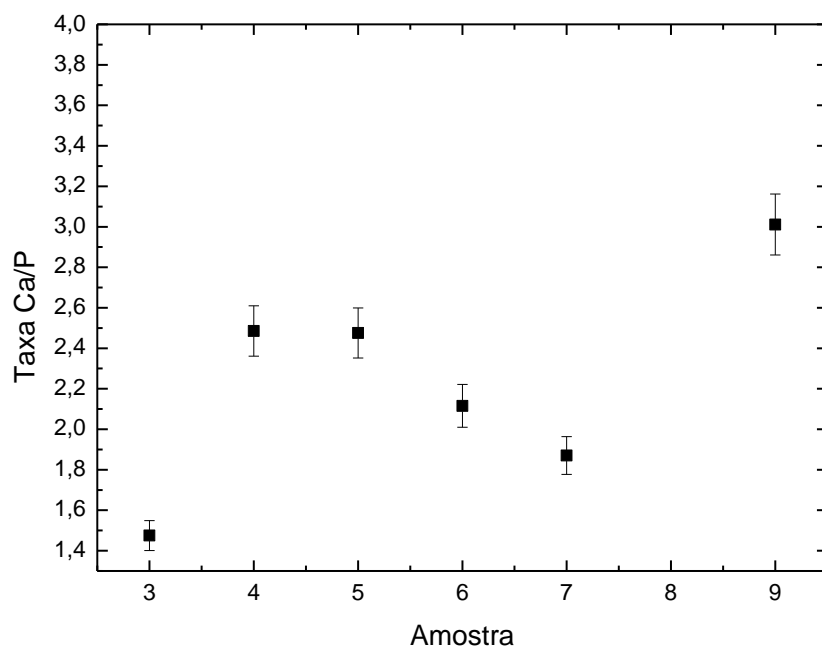


Fonte: Própria autora.

A figura apresenta a porcentagem atômica dos elementos normalmente presentes nas amostras como carbono, oxigênio, fósforo e cálcio. Dentro do erro experimental (aprox 1% at) o aparelho não apresenta outro elemento como contaminante. Pela análise dos dados pode ser observado que a concentração dos elementos oxigênio, fósforo e cálcio apresentadas pelas amostras 3 e 4 tiveram uma pequena diminuição. No entanto,

comparando a concentração de carbono para as mesmas amostras pode ser observado que os valores aumentaram de forma significativa. Também pode ser verificado que os valores da concentração de oxigênio, fósforo e cálcio apresentado pelas amostras 7 e 9 diminuíram. A concentração de carbono também aumentou significativamente. Com os dados da porcentagem atômica obtidos na figura 4.8 foi determinada a razão Ca/P para as mesmas amostras. A razão Ca/P é apresentada na figura 4.9. Nessa figura pode ser verificado que os valores da taxa apresentados pelas amostras 3 e 4 foi de 1,45 e 2,35, respectivamente. Já a taxa apresentada pelas amostras 7 e 9 foi de 1,86 e 3, respectivamente. Assim, a taxa mais próxima da hidroxiapatita estequiométrica foi apresentado pela amostra 3, sendo de 1,45. Também, por meio da análise dos dados pode ser observado que a amostra 9 apresentou o maior valor da taxa Ca/P.

Figura 4.9 - Taxa Ca/P das amostras de fosfato de cálcio preparadas por rf-magnetron sputtering sobre substratos de titânio



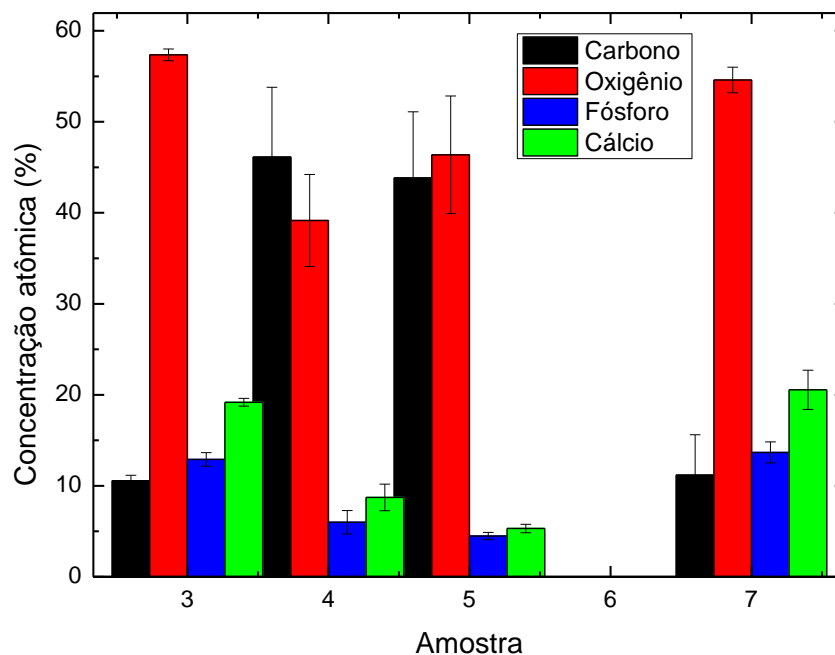
Fonte: Própria autora.

4.1.5 Imersão das amostras de fosfato de cálcio preparadas por rf-magnetron sputtering em fluido corpóreo simulado

Um estudo sobre a influência da imersão das amostras em fluido corpóreo simulado (simulated body fluid) foi realizado. As amostras de fosfato de cálcio preparada por rf-magnetron sputtering apresentadas nas figuras 4.8 e 4.9 foram imersas em fluido corpóreo simulado por 14 dias. Os resultados da variação da concentração atômica estão apresentados nas figuras 4.10 e 4.11.

A figura 4.10 apresenta a concentração atômica das amostras de fosfato de cálcio preparadas por rf- magnetron sputtering sobre substratos de titânio imersos em fluido corpóreo simulado. As amostras foram preparadas mantendo fixa a pressão total na câmara (8×10^{-3} mbar) e a temperatura em 100°C , onde foi variada somente a potência de 200 W até 400 W. A figura apresenta a porcentagem atômica dos elementos normalmente presentes nos filmes como carbono, oxigênio, fósforo e cálcio. Dentro do erro experimental (aprox 1% at) o equipamento não apresenta outro elemento como contaminante

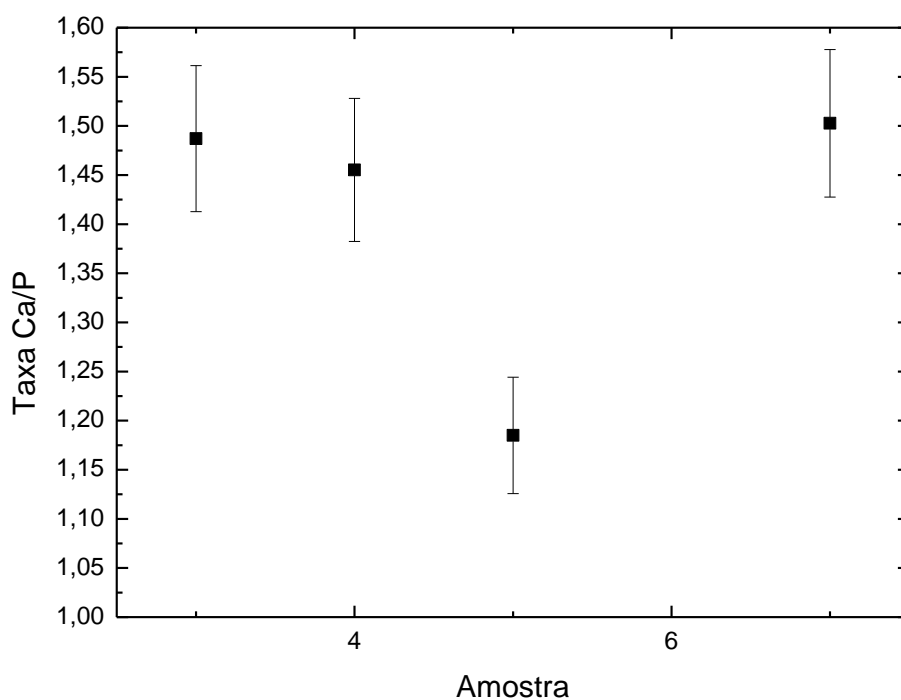
Figura 4.10 - Concentração atômica para as amostras de fosfato de cálcio preparadas por rf- magnetron sputtering sobre substratos de titânio imersos em SBF



Fonte: própria autora.

Pela análise dos dados pode ser observado que a concentração dos elementos fósforo e cálcio apresentado pelas amostras 3, 4 e 5 tiveram uma pequena diminuição. Também foi observado que as amostras 3 e 7 apresentaram as menores concentrações de carbono quando comparado com as outras amostras imersas. A razão Ca/P é apresentada na figura 4.11. Pela análise da figura verificou-se que a taxa Ca/P diminuiu para os filmes imersos em SBF quando comparado com os não imersos. As amostras 4 e 7 apresentaram os valores que mais se aproximaram da razão estequiométrica, sendo de 1,45 e 1,50, respectivamente.

Figura 4.11 - Taxa Ca/P das amostras de fosfato de cálcio preparadas por rf-magnetron sputtering sobre substratos de titânio imersos em SBF



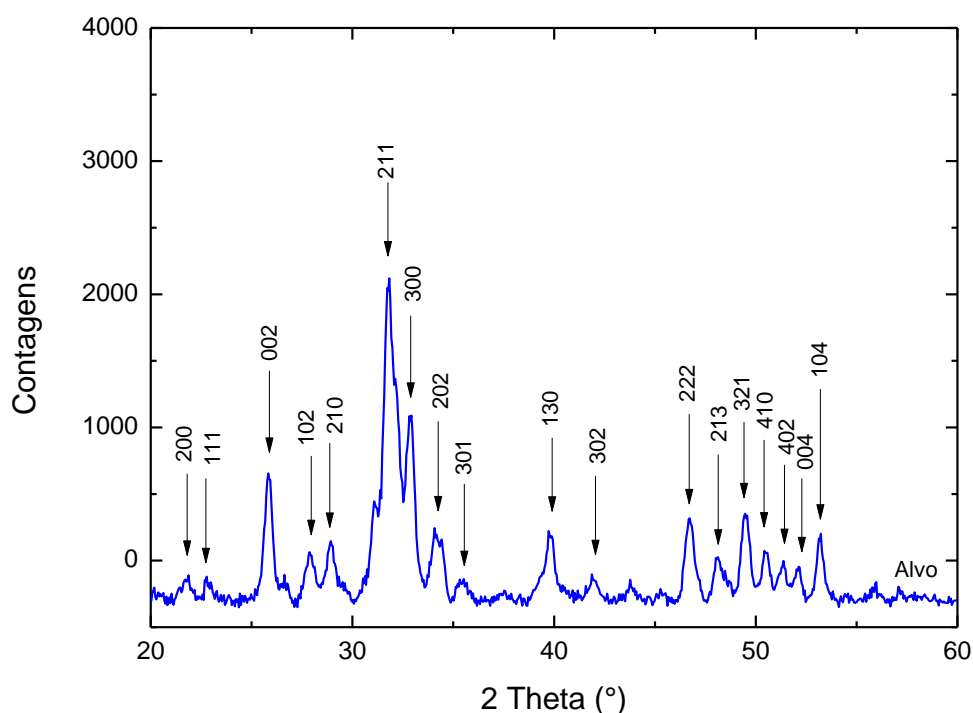
Fonte: própria autora.

A seguir são apresentados os resultados das caracterizações estruturais sobre as amostras de fosfato de cálcio preparadas pela técnica de rf-sputtering de acordo como foi detalhado na seção dos métodos nas páginas 33, 34 e 35 do capítulo 3.

4.1.6 Difratomogramas das amostras de fosfato de cálcio preparadas por rf-sputtering

O difratograma do alvo de hidroxiapatita é mostrado na figura 4.12. Pode-se observar uma estrutura cristalina constituída por grãos orientados de forma aleatória. Também pode ser observado que esses difratogramas apresentam vários picos associados as direções cristalográficas do fosfato de cálcio. Na figura podem ser identificados quatro picos característicos da hidroxiapatita nos ângulos 25,8, 31,7, 46,6, e 49,4 correspondente as direções (002), (211), (222), e (213), respectivamente. A determinação dos picos foi realizada com base nas fichas técnicas ICSD (International Crystal Structure Database).

Figura 4.12 - Difrátograma do alvo da hidroxiapatita

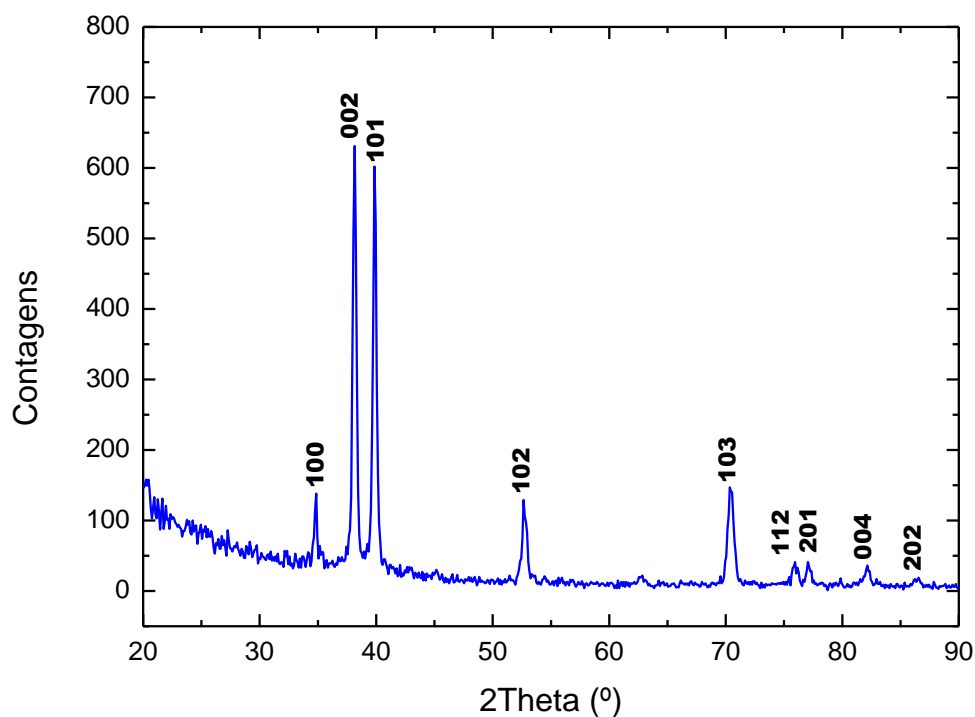


Fonte: Própria autora.

A fim de diferenciar a possível interferência do substrato abaixo é apresentado o espectro de DRX do titânio mostrando os principais picos de difração. A figura 4.13 mostra um espectro de difração de raios-x típico para o titânio. Na figura pode-se observar vários

picos associados às direções cristalográficas do Ti. No entanto, nos ângulos 36 e 38,6 surgem os picos característicos do Ti nas direções cristalográficas (002) e (101), respectivamente.

Figura 4.13- Difratoograma do titânio

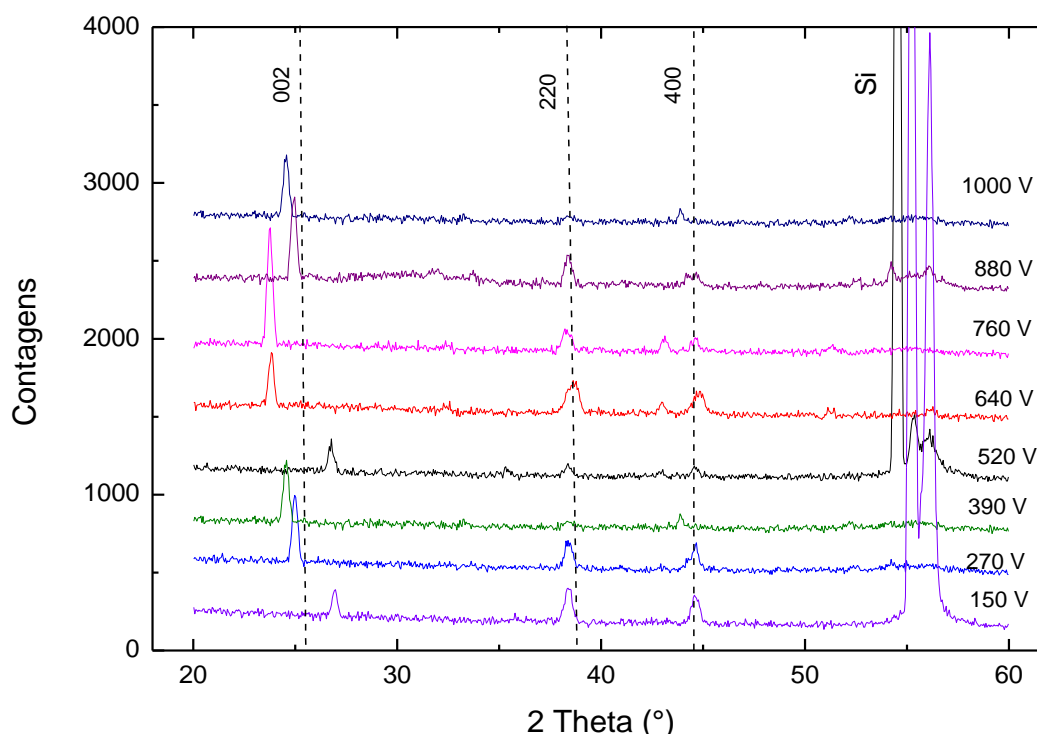


Fonte: própria autora.

Os difratogramas das amostras de fosfato de cálcio preparados por rf- sputtering sobre substratos de silício onde foi variada a voltagem de autopolarização estão apresentados na figura 4.14. As amostras foram preparadas mantendo fixa a pressão total na câmara em 4×10^{-6} mbar e a temperatura de deposição em RT (temperatura ambiente), onde somente foi variada a voltagem de autopolarização de 150 V até 1000 V. A figura mostra três picos evidentes nos ângulos 25,8 38,1 e 44,3 associados às direções cristalográficas (002), (220) e (400), respectivamente, próximas da HAp como comparado com a figura 4.12. Também nesta figura pode ser observado uma variação da intensidade e da posição da direção (002). Essa variação ocorreu devido a mudanças nos parâmetros mecânicos entre os filmes finos e os substratos, tais como, stress, o alfa (coeficiente de expansão

térmica) e o módulo de elasticidade. Entretanto, quando os filmes foram depositados sob altas tensões, ocorreu uma diminuição da intensidade como observado na figura 4.14, contribuindo para a baixa cristalinidade dos revestimentos. A estrutura do cristal e a cristalinidade dos filmes depositados por sputtering são afetados pela energia cinética das partículas. A energia cinética dos átomos pulverizados poderia melhorar a migração de hidroxiapatita sobre a superfície do filme. No entanto, o bombardeamento de partículas de alta energia pode danificar ou degradar a cristalinidade do filme.

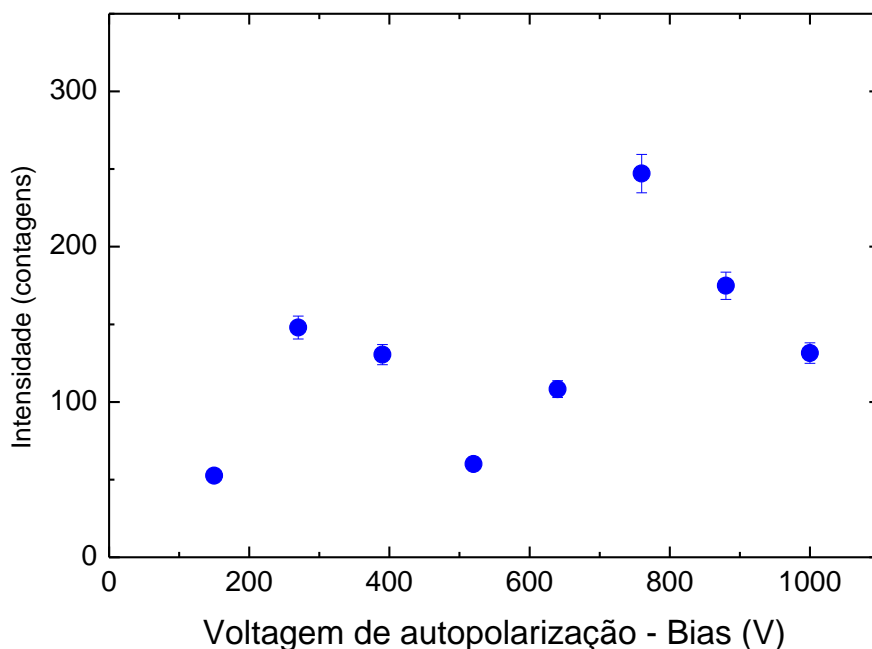
Figura 4. 14 - Difratogramas das amostras de fosfato de cálcio preparadas por rf- sputtering sobre substratos de silício com variação da tensão de autopolarização (bias)



Fonte: própria autora.

A intensidade do pico em 25° atribuído a direção (002) da HAp das amostras de fosfato de cálcio preparadas por rf-sputtering sobre substratos de silício com variação da voltagem de autopolarização estão apresentados na figura 4.15. Pode ser observado que a variação da intensidade deste pico não tem um comportamento uniforme; mostrando dois máximos evidentes em 270 V e 760 V e um mínimo em 520 V. Esta intensidade está associada ao número de cristalitos presentes nas amostras. A queda deste número em 520 V ainda precisa ser melhor compreendida.

Figura 4.15 - Intensidade das amostras de fosfato de cálcio preparadas por rf-sputtering sobre substratos de silício com variação da voltagem de autopolarização

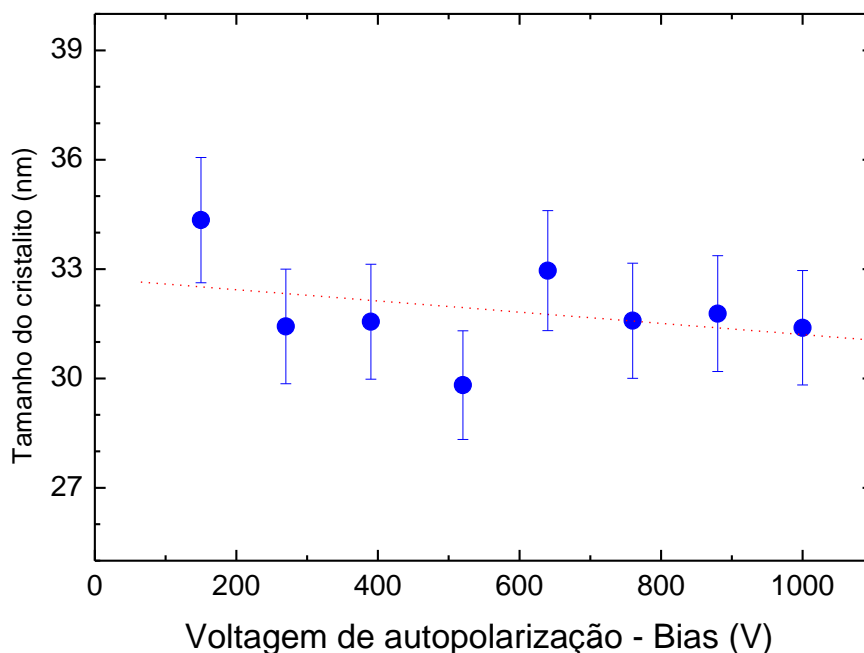


Fonte: Própria autora.

O tamanho dos cristalitos das amostras de fosfato de cálcio preparadas por rf-sputtering sobre substratos de silício com variação da voltagem de autopolarização estão apresentados na figura 4.16. Esses resultados foram obtidos utilizando uma aproximação da equação de Scherrer (equação número 5) através da largura de meia altura da direção (002) de todas as amostras estudadas mudando somente a intensidade da direção (002).

A análise da figura mostra a relação quase linear do tamanho dos cristalitos com a voltagem de autopolarização. No entanto, pode ser observado um leve decréscimo do tamanho dos cristais com o crescimento da voltagem de autopolarização. Os filmes de fosfato de cálcio submetidos a variação da voltagem de autopolarização apresentam tamanho de cristalitos da ordem de 32 nm.

Figura 4.16 - Tamanho do cristalito das amostras de fosfato de cálcio preparadas por rf-sputtering sobre substratos de silício com variação da voltagem de autopolarização

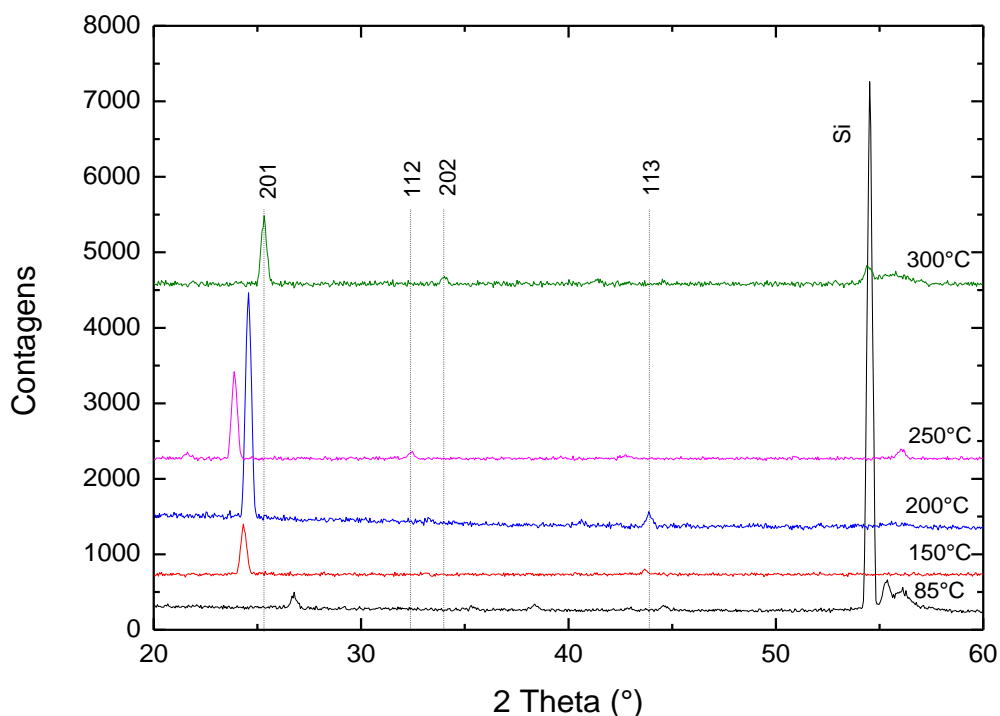


Fonte: Própria autora.

Os difratogramas das amostras de fosfato de cálcio preparados por rf-sputtering sobre substratos de silício com variação de temperatura estão apresentados na figura 4.17. As amostras foram preparadas mantendo fixa a pressão total na câmara de 4×10^{-6} mbar e a tensão de 880V, onde foi variada somente a temperatura do substrato de 150° C até 300° C. Pode ser observado a presença de quatro picos evidentes nos ângulos 25,3, 43,8, 32,1, e 34 associados as direções cristalográficas (201), (113), (112), e (202), respectivamente. Também pode ser verificado que o tamanho dos cristais aumenta com a temperatura do substrato, como pode visto pela maior amplitude do pico (201) na temperatura de 200°C. Em 300°C pode ser observado que a estrutura começa a se aproximar da estrutura policristalina do mineral. Essa estrutura policristalina pode melhorar o desempenho dos recobrimentos de hidroxiapatita. O efeito da temperatura pode ser explicado da perspectiva da estrutura da superfície da hidroxiapatita. Quando a temperatura aumenta, os átomos adquirem maior energia térmica e portanto podem vibrar de forma mais vigorosa. Como os átomos da superfície possuem menos vizinhos e são mais fracamente ligados que o bulk, a

amplitude dessas vibrações é maior. Isso implica que a energia dos átomos na superfície é maior que no bulk do átomo. Quando a temperatura é alta o suficiente, os átomos da superfície ganham energia suficiente para migrarem ao longo da superfície, e eventualmente se rearranjam para reduzir a energia interna. Esse rearranjo é mais eficiente em altas temperaturas, o que favorece uma maior mobilidade dos átomos e um processo de difusão mais eficiente, resultando em uma eventual taxa de organização e crescimento de estruturas cristalinas^[37].

Figura 4.17 - Difratogramas das amostras de fosfato de cálcio preparadas por rf- sputtering sobre substratos de silício com variação de temperatura



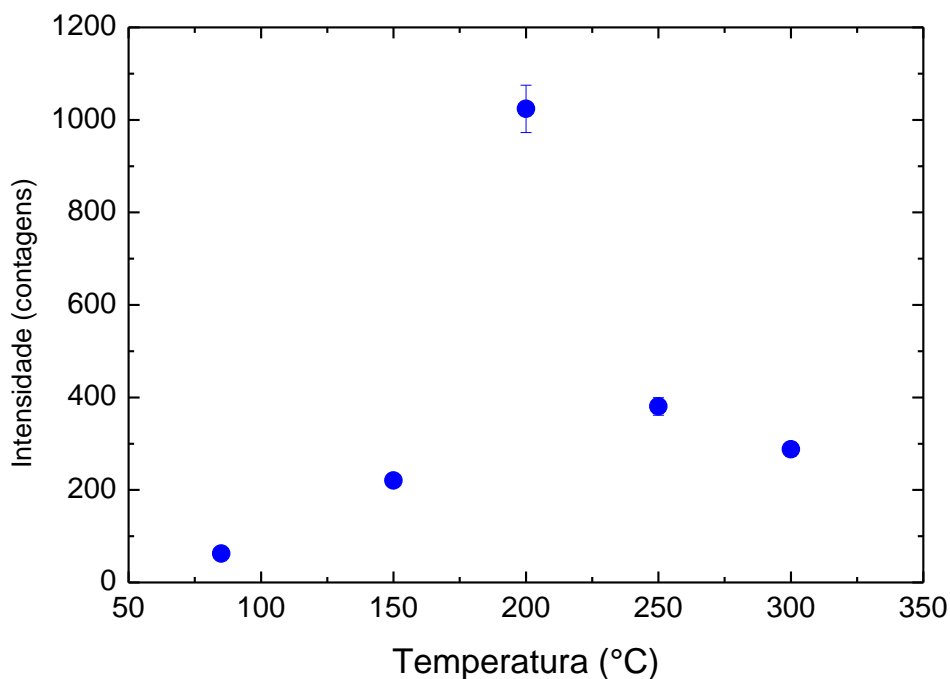
Fonte: Própria autora

No entanto, quando baixas temperaturas são utilizadas os átomos da superfície movimentam-se mais lentamente, o que resulta em um acúmulo de material na fase amorfa. Quando a temperatura do substrato é alta o suficiente, o processo de migração e difusão na superfície transforma o fosfato de cálcio amorfo em hidroxiapatita cristalina. A quantidade de cálcio nos filmes é controlada pela densidade de CaO^+ , Ca e Ca^{2+} presente na fase gasosa, enquanto a quantidade de fósforo depende da quantidade de ânions PO_4^{3-} ^[38].

A presença de H₂O nos alvos de hidroxiapatita de baixa pureza induz a baixa formação de óxido de cálcio amorfo e aumenta a formação de fosfato de cálcio cristalino nos filmes. Grande quantidade de cristalitos foram obtidos nas amostras preparadas sob tensão de 760 V e 200° C de temperatura do substrato (figuras 4.14 e 4.17, respectivamente).

A intensidade do pico em 25° atribuído a direção (002) da HAp nas amostras de fosfato de cálcio preparadas por rf-sputtering sobre substratos de silício com variação da temperatura estão apresentados na figura 4.18. As amostras foram preparadas mantendo fixa a pressão total na câmara de 4×10^{-6} mbar e a tensão de 880 V, onde foi variada somente a temperatura do substrato de 150° C até 300° C. A análise dos dados mostra que a intensidade máxima foi obtida na temperatura de 200° C.

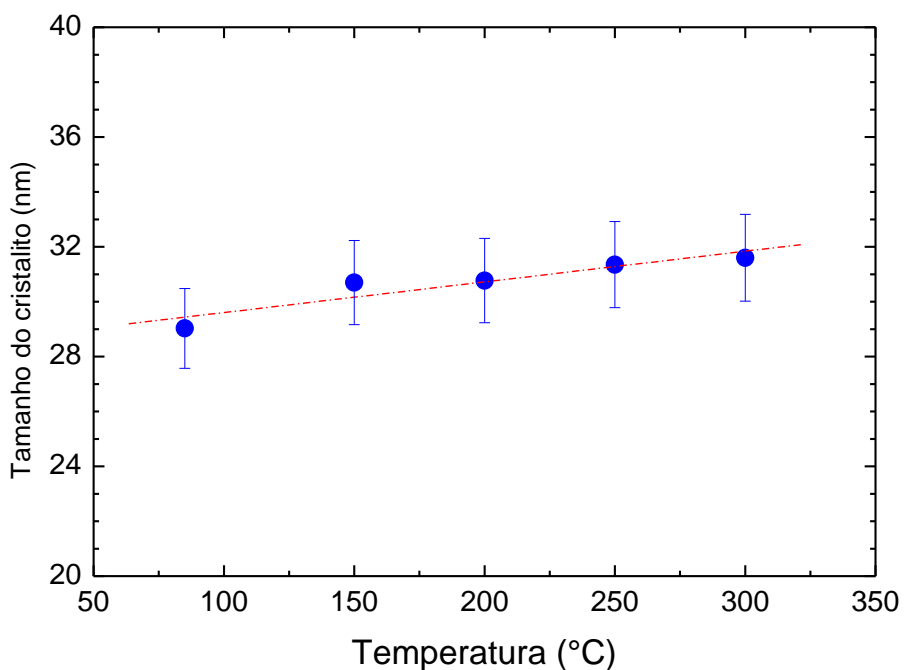
Figura 4.18 - Intensidade das amostras de fosfato de cálcio preparadas por rf-sputtering sobre substratos de silício com variação da temperatura



Fonte: Própria autora.

O tamanho dos cristalitos das amostras de fosfato de cálcio preparadas por rf-sputtering sobre substratos de silício com variação da temperatura estão apresentados na figura 4.19. Esses resultados foram obtidos utilizando uma aproximação da equação de Scherrer (equação número 5) através da largura de meia altura da direção (002) de todas as amostras estudadas mudando somente a intensidade da direção (002). É possível observar um aumento lento e gradual do tamanho dos cristalitos conforme a temperatura do substrato é aumentada. Os filmes de fosfato de cálcio apresentam tamanho de cristalitos da ordem de 30nm a temperatura ambiente. Também pode ser observado que os cristalitos são formados preferencialmente em 200° C.

Figura 4.19 - Tamanho do cristalito das amostras de fosfato de cálcio preparadas por rf-sputtering sobre substratos de silício com variação da temperatura



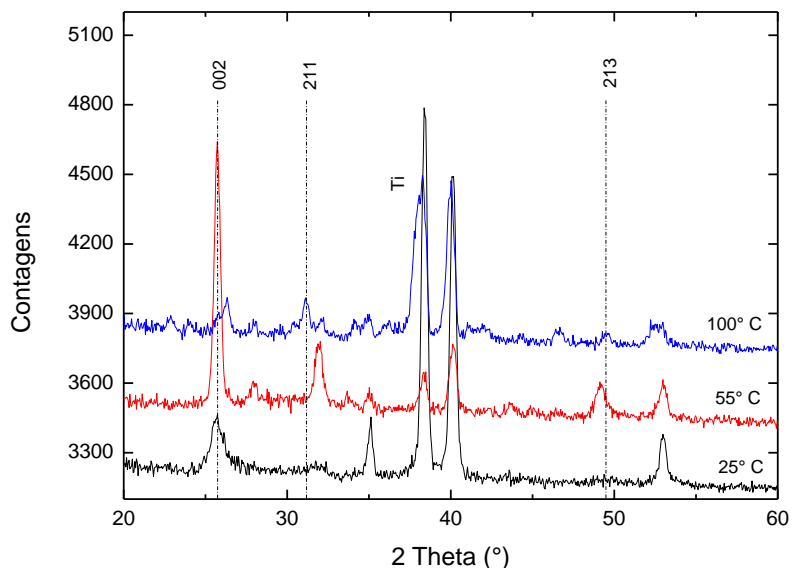
Fonte: Própria autora.

A seguir são apresentados os resultados das mesmas caracterizações discutidas anteriormente sobre os filmes finos de fosfato de cálcio preparados pela técnica de rf-magnetron sputtering. Seguindo os mesmos critérios discutidos no capítulo 3.

4.1.7 Difratogramas das amostras de fosfato de cálcio preparadas por rf-magnetron sputtering

Os difratogramas das amostras de fosfato de cálcio preparados por rf-magnetron sputtering sobre substratos de titânio com variação de temperatura estão apresentados na figura 4.20. As amostras foram preparadas mantendo fixa a pressão total na câmara em 8×10^{-3} mbar e a potência em 300 W, onde foi variada somente a temperatura de RT (temperatura ambiente) até 100°C . Pela análise da figura pode ser observado três picos evidentes nos ângulos $25,8$, $31,7$, e $49,4$ associados as direções cristalográficas (002), (211), e (213), respectivamente. Também pode ser observado que o filme apresenta crescimento mais intenso na temperatura de 55°C , o que pode ser evidenciado pela forte presença do pico (002) nessa temperatura.

Figura 4.20 - Difratogramas das amostras de fosfato de cálcio preparadas por rf-magnetron sputtering sobre substratos de titânio com variação de temperatura

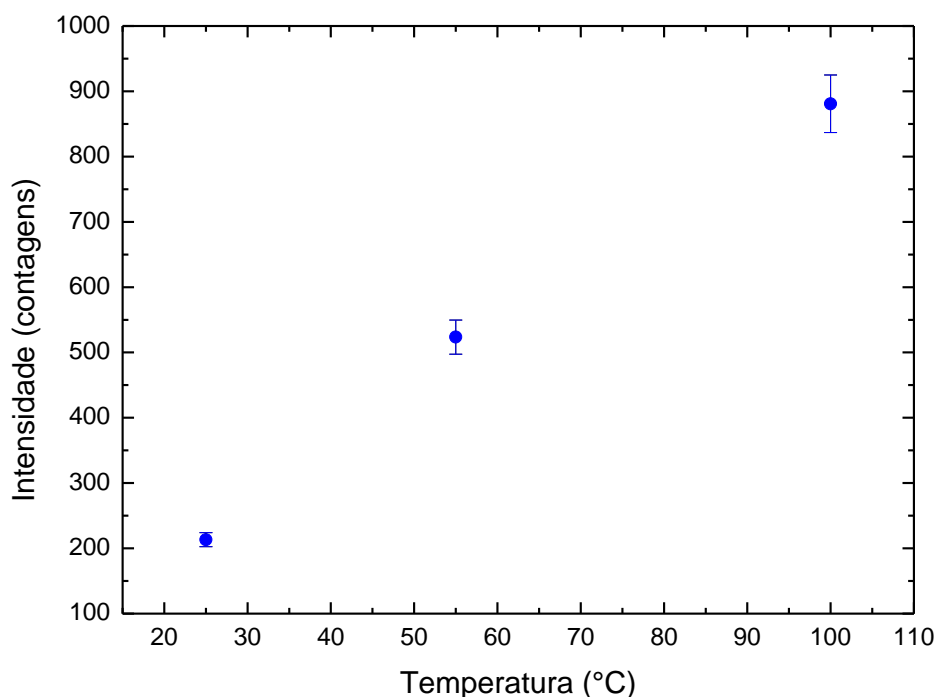


Fonte: Própria autora.

A intensidade do pico em 25° atribuído a direção (002) da HAp nas amostras de fosfato de cálcio preparadas por rf-magnetron sputtering sobre substratos de titânio com

variação da temperatura estão apresentados na figura 4.21. É possível observar um aumento linear e gradual da intensidade conforme a temperatura do substrato é aumentada. Também pode ser observado que a intensidade máxima foi obtida na temperatura de 100° C.

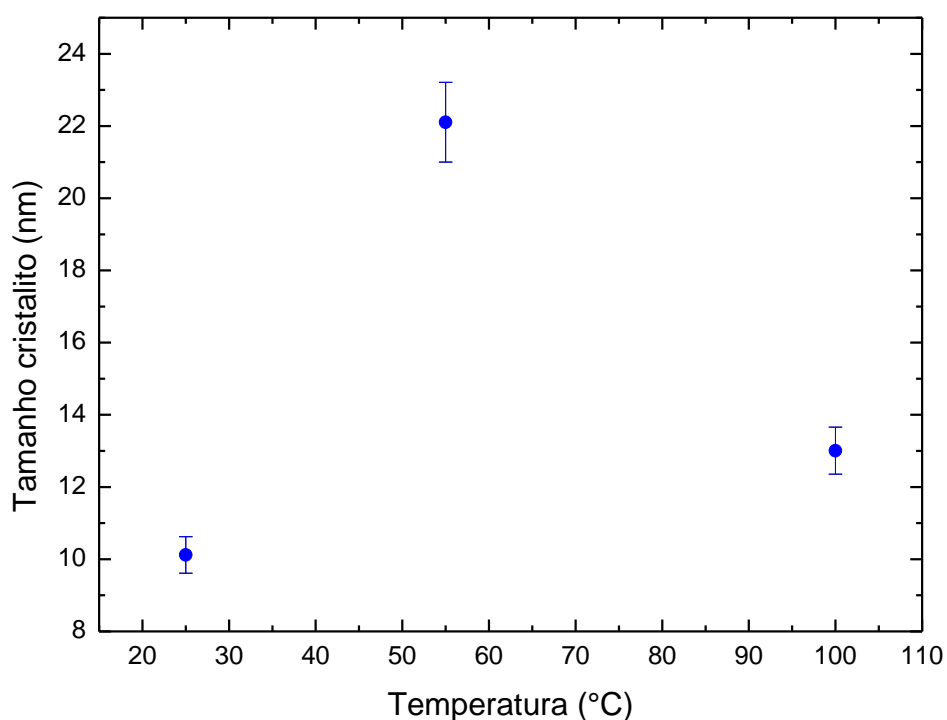
Figura 4.21 - Intensidade das amostras de fosfato de cálcio preparadas por rf-magnetron sputtering sobre substratos de titânio com variação da temperatura



Fonte: Própria autora.

O tamanho dos cristalitos das amostras de fosfato de cálcio preparadas por rf-magnetron sputtering sobre substratos de titânio com variação da temperatura estão apresentados na figura 4.22. Esses resultados foram obtidos utilizando uma aproximação da equação de Scherrer (equação número 5) através da largura de meia altura da direção (002) de todas as amostras estudadas mudando somente a intensidade da direção (002). É possível observar uma grande variação do tamanho dos cristalitos conforme a temperatura do substrato é aumentada. No entanto, pode ser observado um grande acréscimo do tamanho dos cristais na temperatura de 55° C.

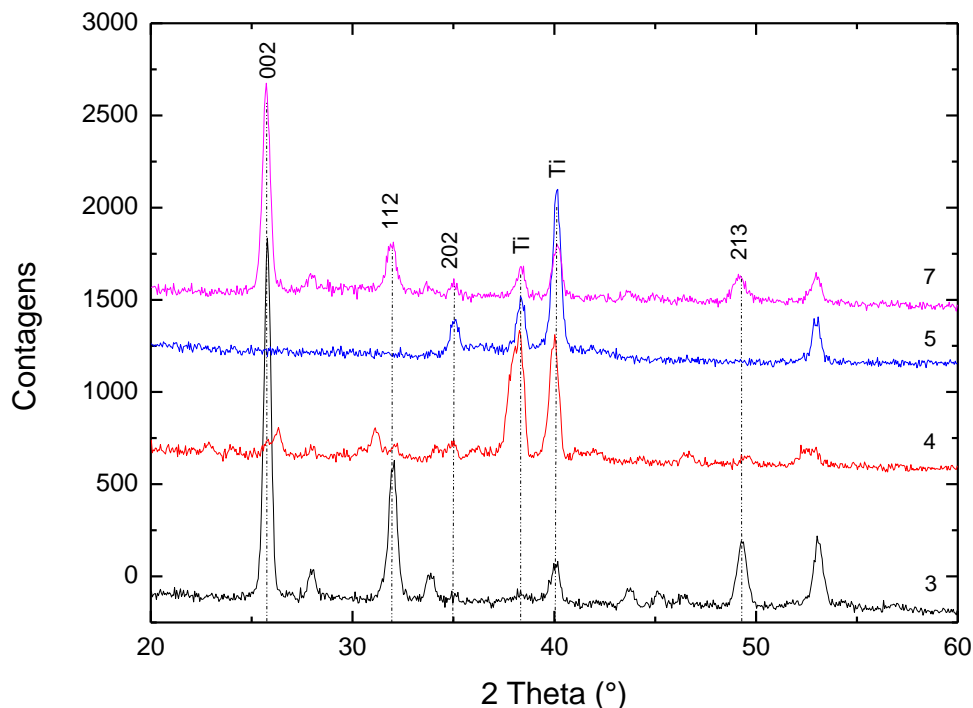
Figura 4.22 - Tamanho do cristalito das amostras de fosfato de cálcio preparadas por rf-magnetron sputtering sobre substratos de titânio com variação da temperatura



Fonte: Própria autora.

Os difratogramas das amostras de fosfato de cálcio preparados por rf-magnetron sputtering não imersos em fluido corpóreo simulado estão apresentados na figura 4.23. As amostras foram preparadas mantendo fixa a pressão total na câmara em 8×10^{-3} mbar e a temperatura de 100° C, onde foi variada somente a potência de 200 W até 400 W. A figura mostra quatro picos evidentes nos ângulos 25,8, 32,1, 34, e 49,4 correspondente as direções cristalográficas (002), (112), (202), e (213), respectivamente, próximas da hidroxiapatita como comparado com a figura 4.13. Também pode ser observado que as amostras 3 e 7 apresentaram crescimento mais intenso, o que pode ser evidenciado pela grande amplitude do pico (002).

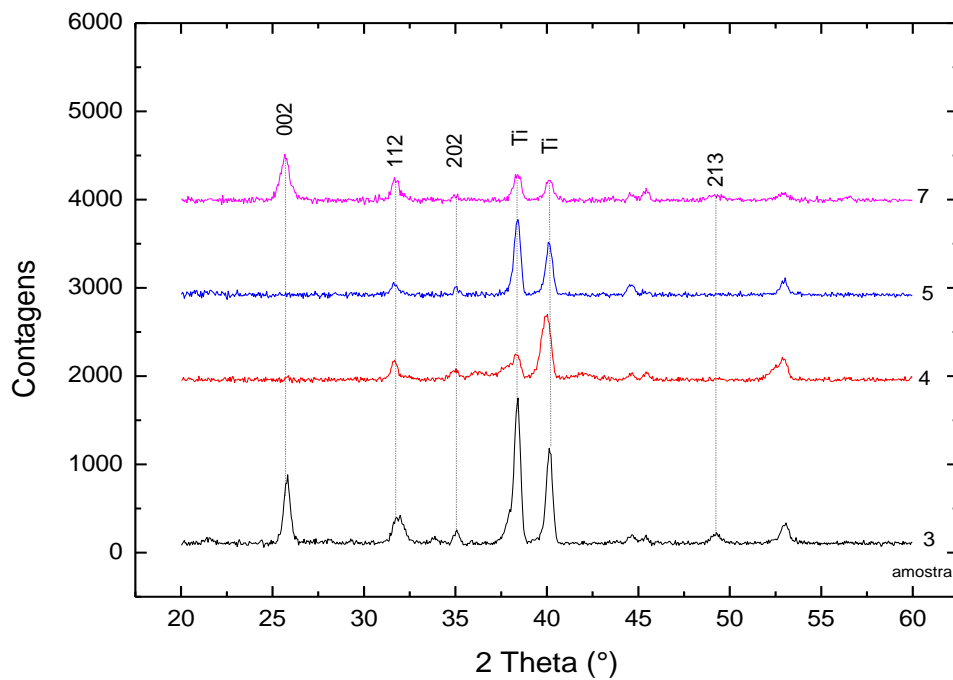
Figura 4.23 - Difratomogramas das amostras de fosfato de cálcio preparadas por rf-magnetron sputtering sobre substratos de titânio não imersos em fluido corpóreo simulado



Fonte: Própria autora.

Os difratogramas das amostras de fosfato de cálcio preparados por rf- magnetron sputtering sobre substratos de titânio imersos em fluido corpóreo simulado estão apresentados na figura 4.24. As amostras foram preparadas mantendo fixa a pressão total na câmara em 8×10^{-3} mbar e a temperatura de 100°C , onde somente foi variada a potência de 200 W até 400 W. A figura mostra quatro picos evidentes nos ângulos 25,8, 32,1, 49,4, e 34 associados as direções cristalográficas (002), (112), (213), e (202), respectivamente. Também pode ser observado que a fase da hidroxiapatita foi reabsorvida, o que pode ser confirmado pela diminuição dos picos (002), (112), (213) e (202) quando comparado com os filmes não imersos. A figura também mostra uma reestruturação e crescimento da fase da hidroxiapatita evidenciada pela forte presença do pico (002).

Figura 4.24 - Difratomogramas das amostras de fosfato de cálcio preparadas por rf- magnetron sputtering sobre substratos de titânio imersos em fluido corpóreo simulado. As condições de preparação estão descritas na tabela 2



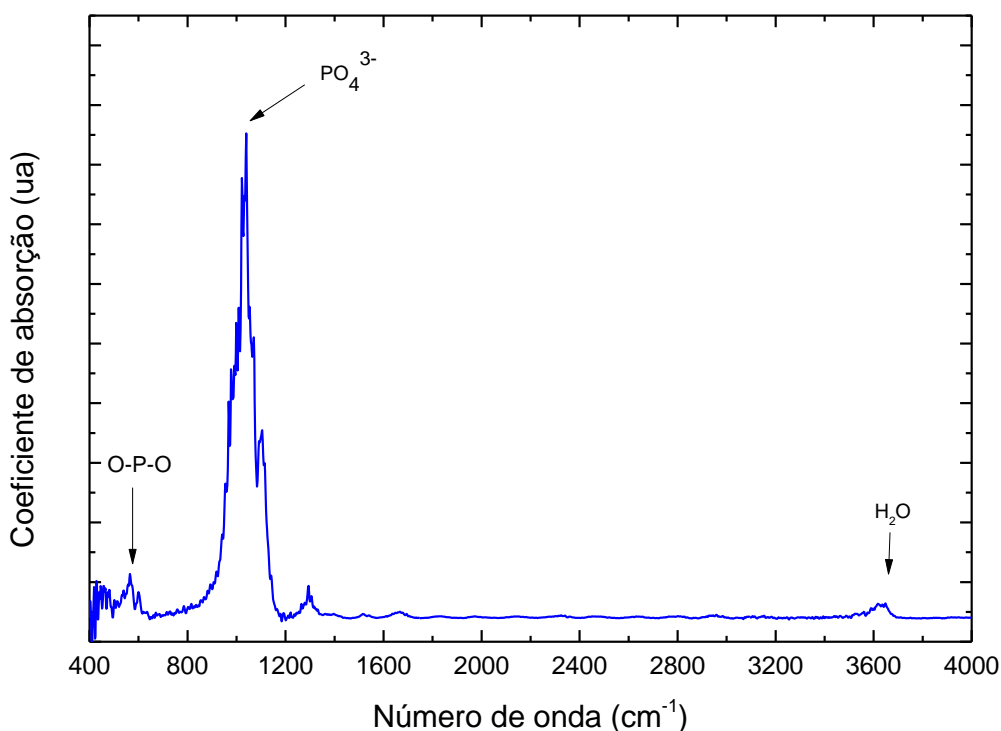
Fonte: Própria autora.

A seguir serão apresentados os resultados das caracterizações dos grupos químicos das amostras de fosfato de cálcio preparadas por rf-sputtering, de acordo com o que foi detalhado no capítulo 3.

4.1.8 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier das amostras de fosfato de cálcio preparadas por rf-sputtering

De acordo com o método apresentado na seção 3.4 as figuras a seguir mostram os coeficientes de absorção como função do número de onda das amostras em estudo. Assim, a figura 4.25 apresenta o espectro de infravermelho do alvo de hidroxiapatita. Nesse espectro pode ser observada uma banda de absorção em 1030 cm^{-1} atribuída ao alongamento assimétrico do grupo PO_4^{3-} . O sinal em 560 cm^{-1} foi devido à flexão assimétrica dos grupos O-P-O. A banda em 3630 foi atribuída à presença de água na estrutura da hidroxiapatita [39].

Figura 4.25 - Espectro de infravermelho do alvo de hidroxiapatita

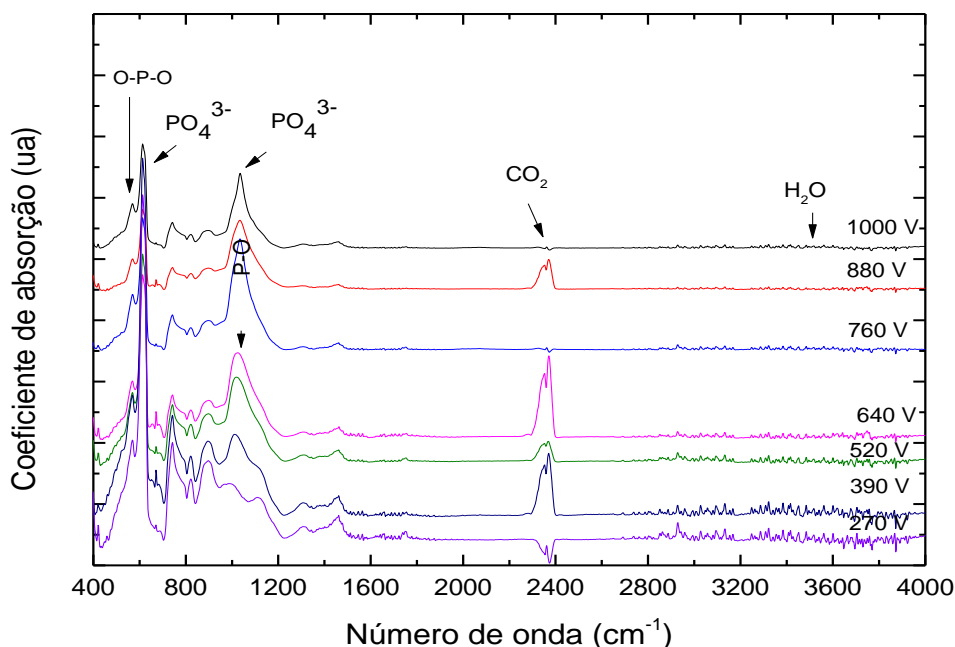


Fonte: Própria autora.

A figura 4.26 apresenta os espectros de infravermelho das amostras de fosfato de cálcio preparados por rf-sputtering sobre substratos de silício com variação da voltagem

de autopolarização. As amostras foram preparadas mantendo fixa a pressão total na câmara de 4×10^{-6} mbar e a temperatura de deposição em RT, onde somente foi variada a voltagem de autopolarização de 150 V até 1000 V. Nessa figura podem ser identificadas algumas absorções referentes a hidroxiapatita. As duas primeiras podem ser observadas em 1030 cm^{-1} e 560 cm^{-1} correspondente as bandas de absorção PO_4^{3-} e O-P-O, respectivamente. Essas bandas são características da hidroxiapatita, como observado na figura 4.24. Além dessas também observou-se uma absorção em 610 cm^{-1} atribuído a flexão assimétrica das unidades PO_4^{3-} , uma vez que o filme não é totalmente cristalino, esta banda de absorção é observada. Outra absorção em 2010 cm^{-1} pode ser atribuída à banda CO_2 e em 3600 cm^{-1} atribuído as ligações da água presentes no meio. Na figura pode ser observado que enquanto a banda em 610 cm^{-1} diminui a banda em 1030 cm^{-1} torna-se mais estreita e intensa, o que indica que nessas condições a parte amorfa presente nos filmes diminui enquanto a parte cristalina se intensifica. Esse efeito pode ser melhor observado na amostra preparada em 760 V [40].

Figura 4.26 - Espectro de infravermelho das amostras de fosfato de cálcio preparadas por rf- sputtering sobre substratos de silício com variação da tensão de autopolarização (bias)

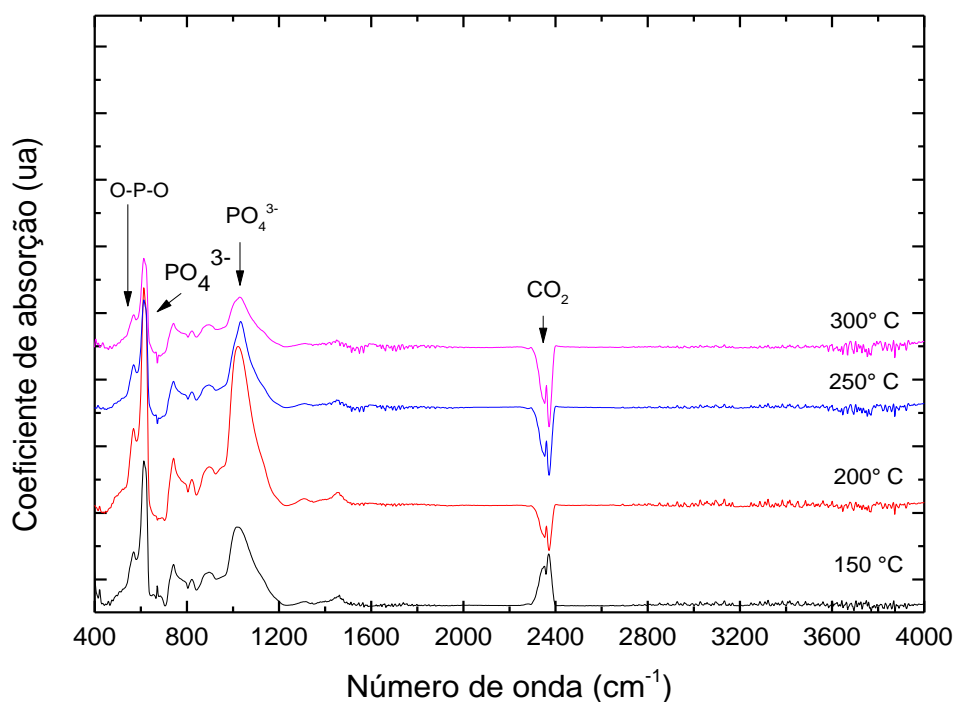


Fonte: Própria autora.

A figura 4.27 apresenta os espectros de infravermelho das amostras de fosfato de cálcio preparadas por rf- sputtering sobre substratos de silício com variação de

temperatura. As amostras foram preparadas mantendo fixa a pressão total na câmara em 4×10^{-6} mbar e a voltagem de 760 V, onde foi variada somente a temperatura de 150°C até 300°C . Nesta figura foram observadas algumas absorções referentes à hidroxiapatita. As duas primeiras podem ser observadas em 1030 cm^{-1} e em 610 cm^{-1} referentes às bandas de absorção PO_4^{3-} e O-P-O, respectivamente. Essas bandas são características da hidroxiapatita como pode ser observado na figura 4.25. Outra absorção pode ser observada em 610 cm^{-1} atribuída à flexão assimétrica das bandas PO_4^{3-} . Essa banda foi identificada devido a não total cristalinidade dos filmes. Em 560 cm^{-1} pode ser observada uma absorção atribuída a flexão assimétrica da banda O-P-O. Em 2010 cm^{-1} e em 3600 cm^{-1} podem ser identificadas duas bandas referentes à banda de CO_2 e água, respectivamente. Pela análise dos dados pode ser observado que enquanto a banda em 610 cm^{-1} diminui de intensidade, a banda em 1030 cm^{-1} torna-se mais estreita e intensa, o que mostra que nessas condições a parte amorfa presentes nos filmes diminui enquanto a parte cristalina se intensifica. O aumento do número de cristalitos pode ser melhor observado na amostra preparada em 200°C [40] [41].

Figura 4.27 - Espectro de infravermelho das amostras de fosfato de cálcio preparadas por rf- sputtering sobre substratos de silício com variação de temperatura

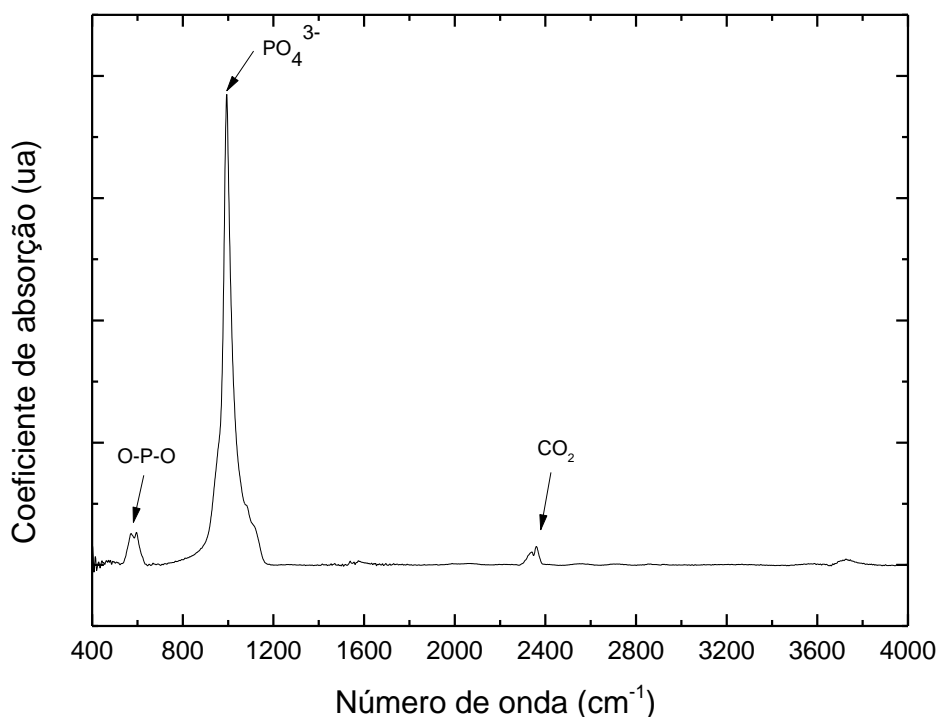


Fonte: Própria autora.

4.1.9 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier das amostras de fosfato de cálcio preparadas por rf-magnetron sputtering

A figura 4.28 apresenta o espectro de infravermelho da amostra de fosfato de cálcio preparada por rf-magnetron sputtering sobre substrato de titânio não imerso em fluido corpóreo simulado. As amostras foram preparadas mantendo fixa a pressão total na câmara em 8×10^{-3} mbar e a temperatura de 100°C , onde somente foi variada a potência de 200 W até 400 W. Pode-se observar nesse espectro a formação de uma banda em 1030 cm^{-1} referente ao alongamento assimétrico do grupo PO_4^{3-} . Essa banda é característica da hidroxiapatita como pode ser observado na figura 4.25. Outra absorção pode ser observada em 560 cm^{-1} referente à flexão assimétrica da ligação O-P-O. Em 2010 cm^{-1} pode ser identificada uma absorção referente a banda de CO_2 [40].

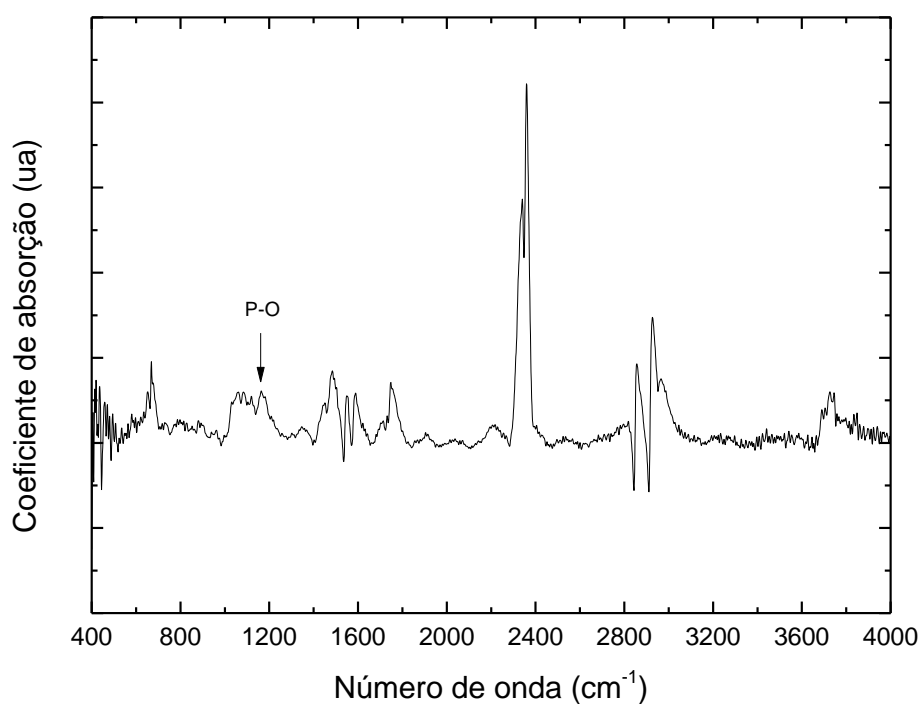
Figura 4.28 - Espectro de infravermelho da amostra de fosfato de cálcio preparada por rf-magnetron sputtering sobre substratos de titânio não imerso em fluido corpóreo simulado



Fonte: Própria autora.

A figura 4.29 apresenta o espectro de infravermelho da amostra de fosfato de cálcio preparadas por rf- magnetron sputtering sobre substratos de titânio imersos em fluido corpóreo simulado. As amostras foram preparadas mantendo fixa a pressão total na câmara em 8×10^{-3} mbar e a temperatura de 100°C , onde somente foi variada a potência de 200 W até 400 W. Nesse espectro foi observado a formação de uma banda em 1150 cm^{-1} que está associadas a flexão assimétrica das ligações P-O ^{[42] [43]}.

Figura 4.29 - Espectro de infravermelho da amostra de fosfato de cálcio preparada por rf- magnetron sputtering sobre substratos de titânio imersos em fluido corpóreo simulado



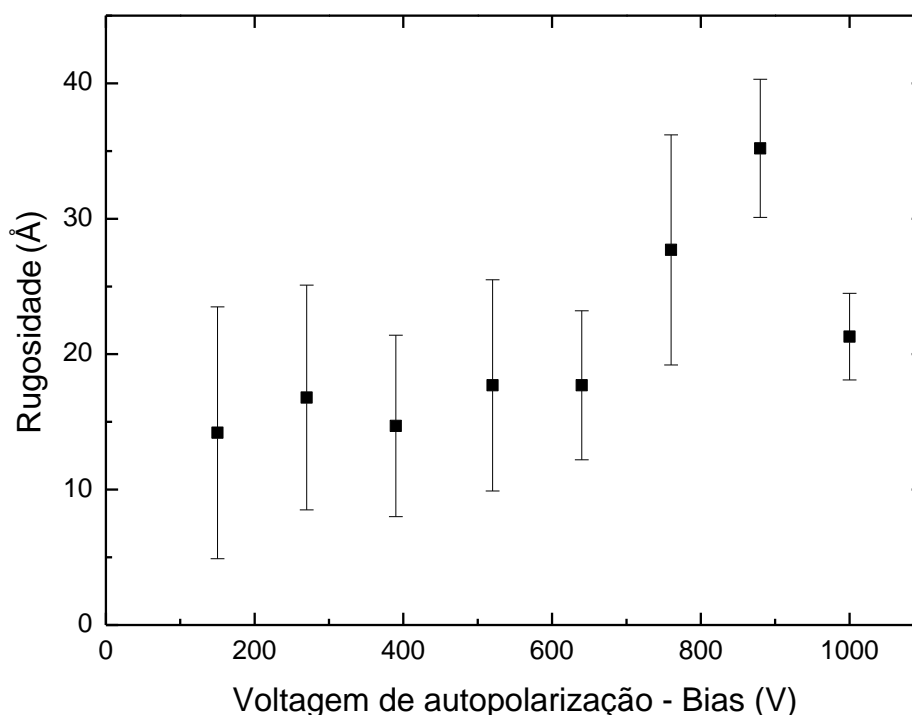
Fonte: Própria autora.

A seguir são apresentados os resultados das caracterizações da rugosidade dos filmes de fosfato de cálcio preparados pela técnica de rf-sputtering, de acordo com os métodos apresentados no capítulo 3.

4.1.10 Rugosidade das amostras de fosfato de cálcio preparadas por rf-sputtering

A figura 4.30 ilustra a variação da rugosidade dos filmes preparados por rf-sputtering sobre substratos de silício com variação da tensão de autopolarização (bias). As amostras foram preparadas mantendo fixa a pressão total na câmara de 4×10^{-6} mbar e a temperatura de deposição em RT (temperatura ambiente), onde somente foi variada a voltagem de autopolarização de 150 V até 1000 V.

Figura 4.30 - Rugosidade das amostras de fosfato de cálcio preparadas por rf-sputtering sobre substratos de silício onde foi variada a tensão de autopolarização (bias)



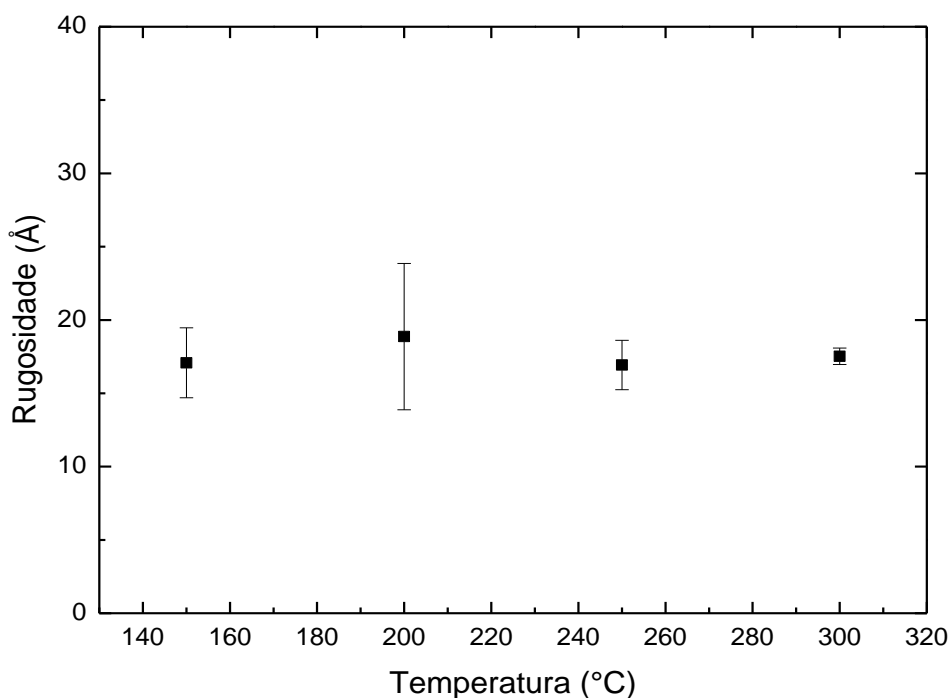
Fonte: Própria autora.

A análise dos dados mostra que os valores da rugosidade não foram fortemente alterados para os filmes depositados com baixos valores de tensão. No entanto, a rugosidade dos filmes aumentou com a tensão de autopolarização, sendo que os maiores

valores foram de 35Å (3,5 nm) e 27Å (2,7 nm) para as tensões de 880 e 760V, respectivamente. A aplicação de baixas tensões durante certo período pode resultar na formação de filmes mais homogêneos devido aos íons Ca^{2+} . Não está indicado na literatura um valor ideal nem um parâmetro de rugosidade para implantes ortopédicos e dentários. No entanto, a rugosidade da superfície afeta a osseointegração e a estabilidade mecânica do implante ^[44].

A figura 4.31 mostra a variação da rugosidade dos filmes de fosfato de cálcio preparados por rf- sputtering sobre substratos de silício em função da temperatura. As amostras foram preparadas mantendo fixa a pressão total na câmara de 4×10^{-6} mbar e a tensão de 880V, onde somente foi variada a temperatura de 150° C até 300° C. Na figura pode ser observado que os valores da rugosidade não foram fortemente alterados com a variação da temperatura, sendo que os valores encontrados para essa condição variaram de 16Å (1,6nm) até 17,7 Å (1,77nm) para 300 e 200°C, respectivamente.

Figura 4.31 - Rugosidade das amostras de fosfato de cálcio preparadas por rf- sputtering sobre substratos de silício onde foi variada a temperatura

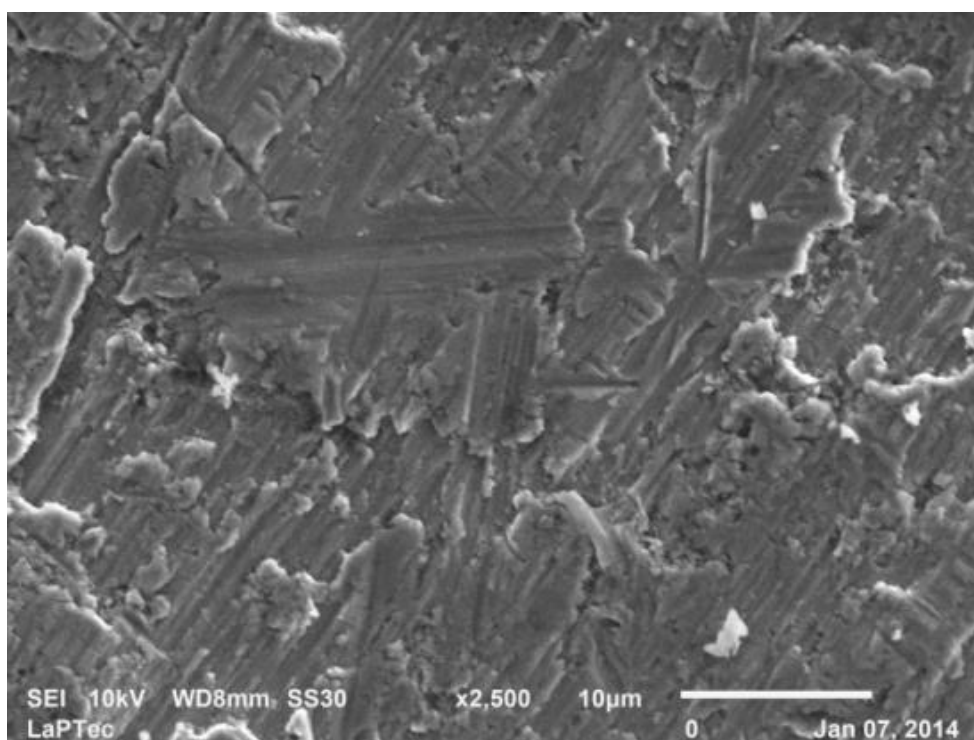


Fonte: Própria autora.

4.1.11 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Com intuito de estudar a morfologia dos filmes preparados por rf-magnetron sputtering e rf- sputtering foi utilizada a técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV). A figura 4.32 mostra a micrografia do substrato de titânio (a) sem filme de fosfato de cálcio.

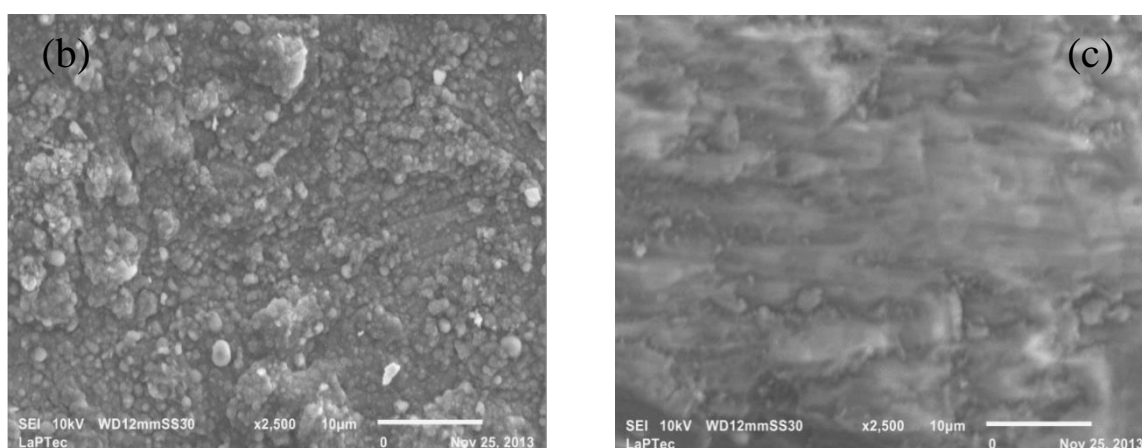
Figura 4.32 - Micrografia do substrato de titânio.



Fonte: Própria autora.

A figura 4.32 apresenta as micrografias dos filmes de hidroxiapatita preparados por rf- magnetron sputtering sobre substratos de titânio variando-se a temperatura do substrato. As figuras (b) e (c) mostram as micrografias dos filmes preparados pelo aquecimento do substrato em 100° C e em 25° C, respectivamente. A figura (b) apresenta uma morfologia mais uniforme, sendo que os grãos de hidroxiapatita estão recobrendo de forma homogênea a amostra. Já a micrografia (c) apresenta um aspecto mais rugoso semelhante ao padrão do titânio não recoberto. A temperatura de 100° C privilegiou o rearranjo das moléculas no recobrimento favorecendo o surgimento de centros de cristalização da HAp na superfície.

Figura 4.32 - Micrografias dos filmes de fosfato de cálcio preparados por rf- magnetron sputtering sobre substratos de titânio submetidos à variação de temperatura (b) filme depositado a 100 °C, potência de 300 W, tempo de tratamento de 90 min; (c) filme depositado a 25 °C, potência de 300 W, tempo de tratamento de 90 min.

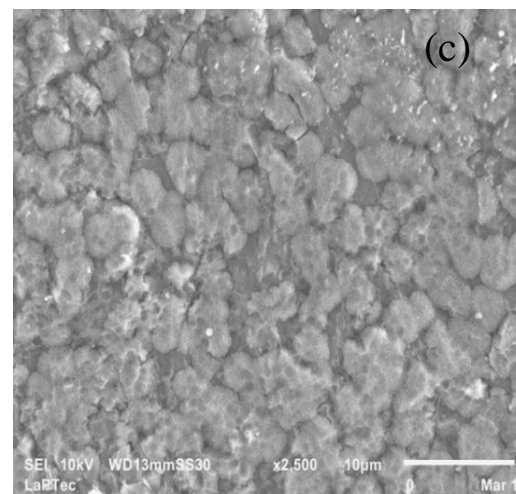
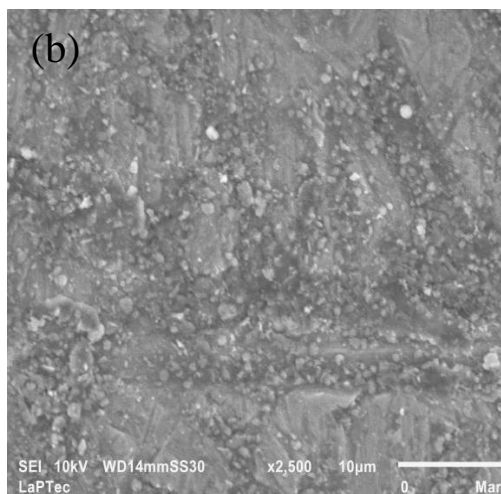
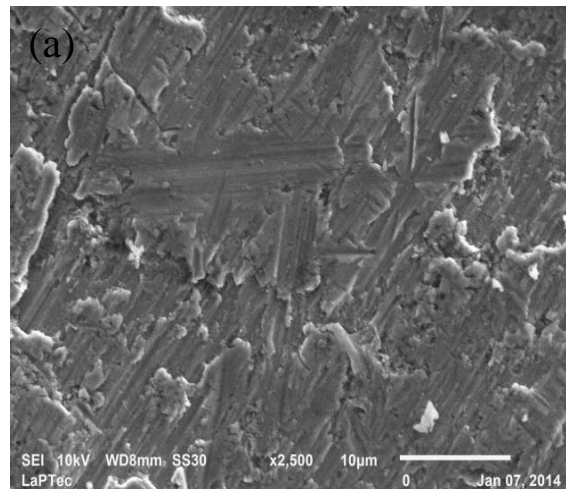


Fonte: Própria autora.

A seguir são apresentadas micrografias das mesmas amostras que foram submetidas a imersão em fluido corpóreo (SBF). A figura 4.33 apresenta a micrografia do substrato de titânio (a) não imerso em fluido corpóreo simulado (SBF). As micrografias dos filmes de hidroxiapatita preparados por rf-magnetron sputtering sobre substratos de titânio imersos em fluido corpóreo simulado (SBF) são apresentados nas figuras (b) e em (c).

Na amostra (b) observa-se que o filme foi parcialmente dissolvido apresentando uma morfologia menos compacta. A superfície (b) mostra o início da formação de pequenos núcleos que se formaram na superfície do filme durante a imersão. A superfície (c) mostra que a nucleação ocorreu de forma uniforme em toda a superfície do filme e que os núcleos aglomeraram-se na superfície durante a imersão em SBF.

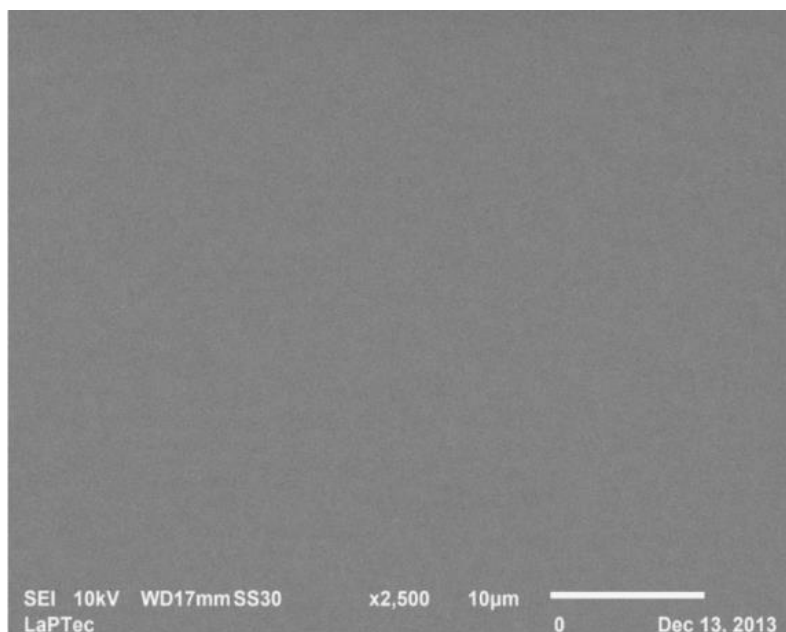
Figura 4.33 - Micrografia do substrato de titânio (a) não imerso em fluido corpóreo simulado (SBF). Micrografias dos filmes de fosfato de cálcio preparados por rf-magnetron sputtering sobre substratos de titânio imersos em fluido corpóreo simulado (b) filme depositado a 100°C, potência de 300 W, tempo de tratamento de 90 min; (c) filme depositado a 100°C, potência de 200 W, tempo de tratamento de 180 min.



Fonte: Própria autora.

A figura 4.34 mostra a micrografia do substrato de silício (a) sem filme de fosfato de cálcio. Analisando a morfologia da amostra (a), pode-se observar que essa apresenta baixa rugosidade.

Figura 4.34- Micrografia do substrato de silício.

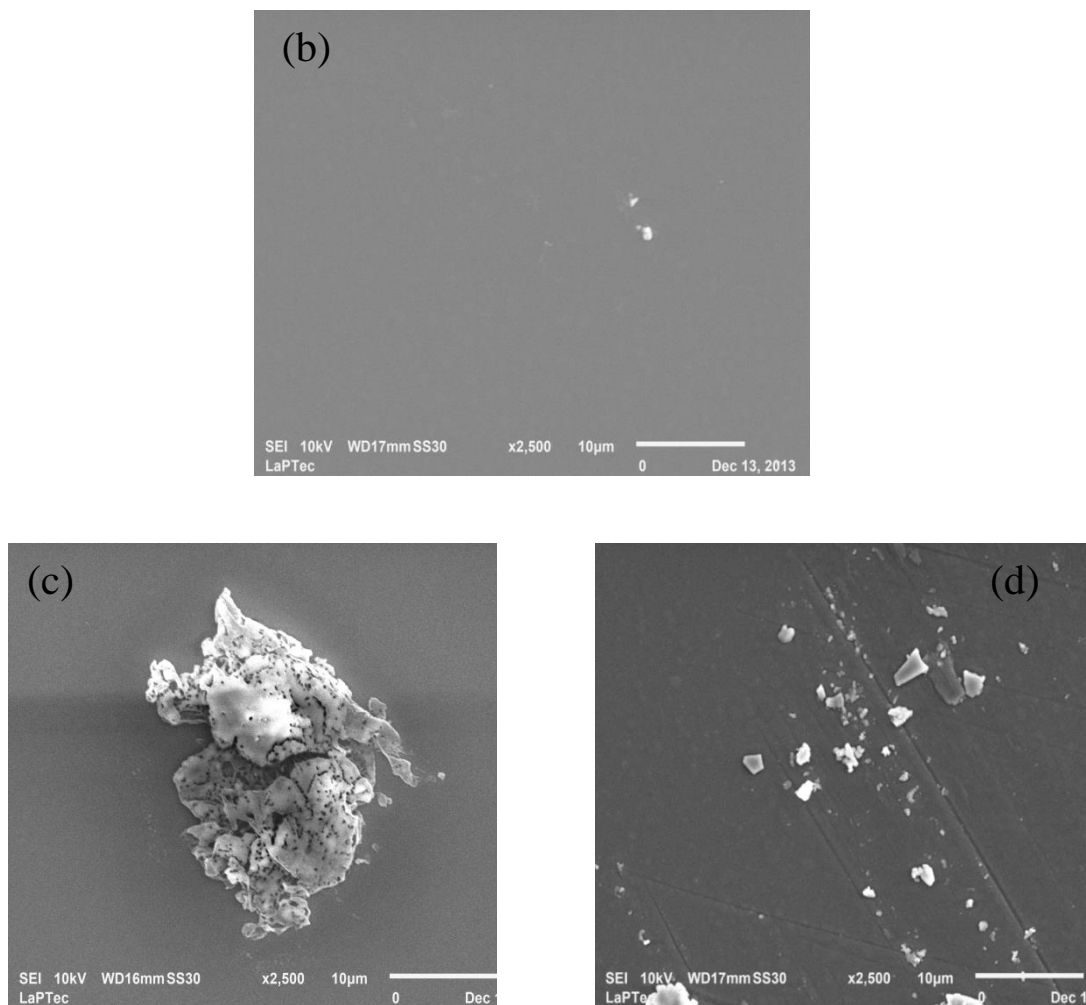


Fonte: Própria autora.

A figura 4.34 mostra as micrografias dos filmes de hidroxiapatita preparados por rf-sputtering sobre substratos de silício com variação da voltagem de autopolarização. As figuras (b), (c) e (d) mostram as micrografias dos filmes preparados pela aplicação de voltagens de 640 V, 390 V e 880 V, respectivamente.

Através da micrografia (b) observou-se a presença de pequenos cristais de fosfato de cálcio, o que caracteriza o início da cristalização do filme. A micrografia (c) mostra um cristalito de fosfato de cálcio totalmente formado na superfície do filme. Através da micrografia (d) observou-se a presença de trincas além de alguns cristais de fosfato de cálcio aglomerados sobre o filme. Essa morfologia pode explicar a maior rugosidade apresentada pela amostra.

Figura 4.34 - Micrografias dos filmes de fosfato de cálcio preparados por rf-sputtering sobre substratos de silício submetidos à variação da voltagem de autopolarização (b) 640V, tempo de tratamento de 180 min, temperatura de 100° C; (c) 390 V, tempo de tratamento de 180 min, temperatura de 47° C; (d) 880 V, tempo de tratamento de 180 min, temperatura de 153° C.



Fonte: Própria autora.

CAPÍTULO 5

5.1 Conclusões

Os resultados de DRX das amostras preparadas por rf- sputtering e por rf-magnetron sputtering apresentaram picos proeminentes nas direções cristalográficas (002) e (112) associados a hidroxiapatita, indicando o surgimento de estruturas policristalinas próprias da hidroxiapatita. Para os filmes preparados por rf- sputtering foram obtidos tamanhos de cristalitos da ordem de 30 nm. A presença de H₂O nos alvos de hidroxiapatita de baixa pureza induz a baixa formação de óxido de cálcio amorfo e aumenta a formação de fosfato de cálcio cristalino nos filmes. Grande quantidade de cristalitos foram obtidos nas amostras preparadas sob tensão de 760 V e 200° C de temperatura do substrato.

A relação entre as concentrações atômicas (Ca/P) das amostras preparadas por rf-sputtering ficaram próximas de 2,0 para todas as amostras. Alguns valores mais elevados foram obtidos para os recobrimentos preparados sob tensão de 760 V e 200° C de temperatura devido a competição entre os cristalitos de hidroxiapatita e o óxido de cálcio amorfo presente nos filmes.

O estudo da estrutura através de FTIR sobre as amostras preparadas por ambas as técnicas indica a presença de bandas de absorção referentes à hidroxiapatita em 1030 cm⁻¹ e 520 cm⁻¹. A presença dessas bandas intensas e bem definidas indica que os filmes possuem uma estrutura ordenada e próxima da estrutura da hidroxiapatita.

A rugosidade das amostras preparadas por rf- sputtering aumentou com a tensão de autopolarização, sendo que o maior valor encontrado foi de 3,52 nm para a amostra submetida a 880V de tensão. No entanto, a rugosidade não aumentou significativamente com a temperatura.

Foram obtidos nanocristais de fosfato de cálcio nas amostras preparadas por rf-magnetron sputtering sobre substratos de titânio. Por meio dos difratogramas foram observados os picos (002) e (211) associados as direções cristalinas da hidroxiapatita. Para os filmes preparados por rf-magnetron sputtering a intensidade das amostras variou de forma linear e gradual, sendo que o maior valor de intensidade foi observado na temperatura de 100° C. No entanto, o tamanho dos cristalitos variou fortemente conforme a

temperatura do substrato foi aumentada. Também foi verificado um grande acréscimo do tamanho dos cristais na temperatura de 55° C.

As análises da concentração atômica indicaram que os recobrimentos de hidroxiapatita preparados por rf- magnetron sputtering apresentaram razão Ca/P próxima de 1,67.

Os difratogramas das amostras de fosfato de cálcio preparadas por rf- magnetron sputtering sobre substratos de titânio imersos em fluido corpóreo simulado mostraram que a fase da hidroxiapatita foi reabsorvida, o que foi confirmado pela diminuição dos picos (002), (112), (213) e (202) quando comparado com os filmes não imersos.

A concentração atômica das amostras de fosfato de cálcio preparadas por rf- magnetron sputtering sobre substratos de titânio imersos em fluido corpóreo simulado apresentaram razão Ca/P próxima de 1,67.

Sugestões para trabalhos futuros

- 1) Entender a variação na posição e intensidade do pico 002 com a variação da voltagem de autopolarização através do estudo de propriedades termomecânicas dos recobrimentos
- 2) Verificar o comportamento das amostras preparadas com alvos de baixa pureza utilizando a técnica de rf-magnetron sputtering.

REFERÊNCIAS

- [1] L.L. Hench. Prosthetic implant materials. Annual Review of Materials Science, v. 5, p. 279-300, 1975.
- [2] PARK, J.B.; LAKES, R.S. Biomaterials: An Introduction. New York: Springer, 2007.
- [3] LEGEROS, R. Z. Calcium phosphate-based osteoinductive materials. Chem Rev, v.108, n.11, p.4742-53, 2008.
- [4] HERMAN, H. Plasma spray deposition processes. Mater. Res. Soc. Bull, p. 12-60, 1988.
- [5] WANG, J. et al. Penetration treatment of plasma spray SUS316L stainless steel coatings by molten multi-component oxides. Surface and Coatings Technology, v.15, p. 173-178, 2014.
- [6] SURMENEV, R. A. A review of plasma assisted methods for calcium phosphate based coatings fabrication. Surface and Coatings Technology, v.206, p.2035-2056, 2012.
- [7] MOHSENI, E. Z.; BUSHROA, A.R. Comparative investigation on the adhesion of hydroxyapatite coating on Ti-6Al-4V implant: A review paper. International Journal of Adhesion & Adhesives, v. 48, p.238-256, 2014.
- [8] KIM, W. G.; CHOE, H. C. Surface characteristics of hydroxyapatite/titanium composite layer on the Ti-35Ta-xZr surface by RF and DC sputtering. Thin Solid Films, v.519, p. 7045-7049, 2011.
- [9] THIAN, E.S. et al. Surface modification of magnetron-sputtered hydroxyapatite thin films via silicon substitution for orthopaedic and dental applications. Surface and Coatings Technology, v.205, p. 3472-3477, 2011.
- [10] SHI, J. Z. et al. Application of magnetrons sputtering for producing bioactive ceramic coatings on implant materials. Bull Mater.Sci, v. 31, p. 877-884, 2008.
- [11] SILVA, A. M. Filmes Finos Cristalinos de Hidroxiapatita: Uma Abordagem Original Com MagnetronSputtering De Alvos Opostos. 2007. Tese (Doutorado em Ciência) - Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2007.
- [12] LACERDA, K. A.; LAMEIRAS, F. S. Avaliação da biodegradação de matrizes porosas a base de hidroxiapatita para aplicação como fontes radioativas em braquiterapia. Química Nova, v. 32, p. 1216-1221, 2009.

- [13] ORÉFICE, R. L.; PEREIRA M. M., MANSUR, H. S. Biomateriais: Fundamentos e Aplicações. Rio de Janeiro: Editora cultura médica. 2006. 6p, 70p.
- [14] REGI, M.V.; CALBET, J. M. G. Calcium phosphates as substitution of bone tissues. Progress in Solid State Chemistry, v. 32, p. 1-31, 2004.
- [15] YASUDA, H. Plasma polymerization. Orlando: Academic Press, 1985.
- [16] d' AGOSTINO, R. (Ed.). Plasma deposition, treatment and etching of polymers. New York: Academic Press, 1990.
- [17] OHRING, M. The Material Science of Thin Film. New York: Academic Press, 1992.
- [18] SIGMUD, P. Theory of Sputtering. I. Sputtering Yield of Amorphous and Polycrystalline Targets. Phys. Rev, v. 184, p. 383-416, 1969.
- [19] Esquema da pulverização catódica. Disponível em: <<http://www.angstromsciences.com/technology/sputtering.htm>>. Acesso em: 02 jun 2014.
- [20] CHOPRA, K. L. Thin Film Phenomena. McGraw-Hill Book Company, Cap. 23, 24, 28, 32, 38, 41, 1969.
- [21] WESTWOOD, W. D. Sputter Deposition. New York, 2003, pg. 6-7, 26, 35-26, 117.
- [22] ALFONSO, E.; OLAYA, J.; CUBILLOS, G. Thin film growth sputtering technique and its applications. Universidade nacional da Colômbia p.2, p.3.
- [23] MEZA, E. O. L. Produção E Caracterização De Recobrimentos Nanoestruturados Biocompatíveis De Hidroxiapatita E Hidroxiapatita Substituída Com Flúor Usando A Técnica De Rf Magnetron Sputtering De Alvos Opostos. 2010. Dissertação (Mestrado em Ciência) – Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2010.
- [24] CULLITY, B.D. Elements of X-Ray Diffraction, Prentice Hall Inc., New Jersey, USA, pg. 262, 265, 1967.
- [25] CALLISTER, W. D. Fundamentos da ciência e engenharia de materiais. Uma abordagem integrada. Rio de Janeiro: LTC. 2006. 702 p.
- [26] Difração. Disponível em: <www.joinville.udesc.br/portal/professores/sergiohp/difracao_raios_X>. Acesso: 15 jul 2014.
- [27] NAKAMOTO, K. Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, John Wiley & Sons, Inc., New York, pg. 12, 1963.

[28]Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier. Disponível em <<http://www2.sorocaba.unesp.br/gpm/Estrutura.htm>>. Acesso em: 07 jul 2014.

[29] OLIVEIRA, L.F.C. Espectroscopia molecular. Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola, n.4, p.24-30, 2001.

[30] FELDMAN, L. Fundamentals of Surface and Thin Film Analysis. Prentice Hall PTR, cap 167, 1989.

[31] CHEN, J. C. Introduction to Scanning Tunneling Microscopy, Ed. Oxford University Press, Cap. 15, pg. 314, 1993.

[32]Esquema de coluna do MEV. Disponível em: <<http://fap01.if.usp.br/~lff/mev.html>>. Acesso em: 27 jun 2014.

[33] Difratorômetro de raios-X. Disponível em: <<http://www.panalytical.com/XPert3-Powder.htm>>. Acesso em: 5 nov. 2014.

[34] DEKTAK 150 profileruser's manual. Tucson,Arizona: VeecoInstruments, c2007.

[35] A Guide to Scanning Microscope Observation [Peabody;MA]: JEOL, [2008]. Disponível em: <http://www2.sorocaba.unesp.br/professor/jrborto/2008S2/POSMAT/SEM_guide_01.pdf>. Acesso em: 20 set 2014.

[36] NAKAGAWA, D. Otimização Na Preparação De Recobrimentos De Hidroxiapatita Para Aplicações Biomédicas E Teste De Citotoxicidade. 2004. Dissertação (Mestrado em Bioengenharia) – Universidade do Vale do Paraíba, São Paulo, 2004.

[37] XU, S. et al. RF plasma sputtering deposition of hydroxyapatite bioceramics: synthesis, performance and biocompatibility. Plasma processes and polymers, v. 2, p. 373-390, 2005.

[38] Akazawa H.; Ueno Y. Growth of preferentially c-axis oriented hydroxyapatite thin films on Si (100) substrate by electron-cyclotron-resonance plasma sputtering. Applied Surface Science, v. 276, p. 217-222, 2013.

[39] ALBAYRAK, O.; EL-ATWANI, O.; ALTINTAS, S. Hydroxyapatite coatings on titanium substrate by electrophoretic deposition method: effects of titanium dioxide inner layer on adhesion strength and hydroxyapatite decomposition. Surface and coatings Technology, v. 202, p. 2482-2587, 2008.

[40] SYGNATOWICZ, M.;TIWARI, A. Controlled synthesis of hydroxyapatite-based coatings for biomedical application, v. 29, p.1071-1076,2009.

[41] OZEKI, K.; YUHTA, T.; FIKUI, Y.; AOKI, H. Phase composition of sputtered films from hydroxyapatite target. *Surface and Coatings technology*, v. 160, p. 54-61, 2002.

[42] PAITAL, S. R.; DAHOTRE, N.B. Calcium phosphate coatings for bio-implant applications: Materials, performance factors, and methodologies. *Materials science and engineering R*, v. 66, p. 1-70, 2009.

[43] STANFORD, C. M. Surface modification of biomedical and dental implants and the process of inflammation, wound healing and bone formation. *Int J molSci*, v. 11, p. 354-369, 2010.

[44] LAURINDO, C. A. et al. Incorporation of Ca and P on anodized titanium surface: Effect of high current density. *Materials Science and Engineering C*, v. 37, p. 223-231, 2014.