



**CENTRO BRASILEIRO DE PESQUISAS FÍSICAS**

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE RECOBRIMENTOS  
NANOESTRUTURADOS BIOCOMPATÍVEIS DE HIDROXIAPATITA E  
HIDROXIAPATITA SUBSTITUÍDA COM FLÚOR USANDO A TÉCNICA DE RF  
MAGNETRON SPUTTERING DE ALVOS OPOSTOS**

**Rio de Janeiro**

**2010**

**ELVIS OSWALDO LÓPEZ MEZA**

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE RECOBRIMENTOS  
NANOESTRUTURADOS BIOCOMPATÍVEIS DE HIDROXIAPATITA E  
HIDROXIAPATITA SUBSTITUÍDA COM FLÚOR USANDO A TÉCNICA DE RF  
MAGNETRON SPUTTERING DE ALVOS OPOSTOS**

Dissertação apresentada no Centro Brasileiro de  
Pesquisas Físicas (CBPF), como requisito parcial à  
obtenção de título de Mestre em Ciências.

Orientador: Dr. Alexandre Malta Rossi.

Rio de Janeiro

2010

A todas as pessoas que me deram seu apoio e conselho.

# Agradecimentos

Agradeço principalmente a minha Família, que ajudou desde o início com seu apoio econômico, moral e psicológico à grande distância. A Flora Leandra com sua ajuda nas correções gramaticais, como também a sua família.

Ao grupo de biomateriais, como Andrea, Cleonice, Elena e os alunos de iniciação científica, que ajudaram com seus conhecimentos e experiências em química na preparação dos materiais biocerâmicos.

A meu orientador Alexandre Rossi, minha profunda gratidão pela sua disposição desde o início deste trabalho.

À grande paciência de Alexandre Mello, já que desde o início ajudou com sua experiência no treinamento e conhecimento do sputtering. A Rafael Pujada, que também ajudou com conhecimentos teóricos e experimentais na preparação dos recobrimentos biocerâmicos. A Gomes, que ajudou com sua experiência no AFM.

Ao CNPq, o qual possibilitou as medidas de difração de raios X no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS). Para finalizar, meus agradecimentos ao pessoal do CBPF.

# Resumo

A Hidroxiapatita,  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ , é uma das cerâmicas mais utilizadas em procedimentos clínicos que envolvem a regeneração óssea, devido a sua bioatividade e ósseocondução. Ela é um biomaterial para preenchimento ósseo e dentário, processado na forma de grânulos e blocos, ou como revestimento em implantes metálicos para aumentar a bioatividade destes últimos. Nos últimos anos, muitas técnicas têm sido propostas para o desenvolvimento de novos revestimentos de Hidroxiapatita (HAp) visando aumentar a bioatividade de implantes metálicos em aplicações odontológicas e ortopédicas. Nesta direção, a técnica de pulverização catódica por radio frequência (RF Magnetron Sputtering) tem sido testada como técnica alternativa ao plasma spray para a produção de recobrimentos de dimensões nanométricos sobre substratos metálicos, em especial o titânio.

Esta dissertação de mestrado utiliza a técnica de RF Magnetron Sputtering com alvos opostos (RAMS), desenvolvida no CBPF, para produzir revestimentos nanométricos de hidroxiapatita e de hidroxiapatita com substituição iônica, do  $\text{OH}^-$  pelo  $\text{F}^-$  (FHAp). O trabalho procurou produzir novas informações sobre a influência dos parâmetros de deposição sobre as características estruturais e morfológicas dos recobrimentos depositados em substratos de silício e titânio. Para isto, utilizou-se como técnicas principais de caracterização dos recobrimentos a difração de raios X por radiação síncrotron (S-XRD) em ângulo rasante, a espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) em modo de reflectância total atenuada (ATR) e microscopia de força atômica (AFM) no modo de semicontato. As análises mostraram que a técnica de RF Magnetron Sputtering com alvos opostos (RAMS) é capaz de produzir revestimentos nanoestruturados de hidroxiapatita e de hidroxiapatita substituída com flúor com alto grau de cristalinidade. Mostrou-se que as características estruturais e texturais dos revestimentos são fortemente dependentes da estequiometria do alvo e dos parâmetros de deposição, tais como potência de RF, pressão do gás  $\text{O}_2$  e tempo de deposição. Mostrou-se que os revestimentos de hidroxiapatita depositados em substratos de titânio são capazes de estimular a precipitação de uma camada de hidroxiapatita carbonatada sobre a superfície do recobrimento quando em contato com um líquido que simula o fluido biológico (SBF). Estes estudos demonstram que a produção de revestimentos biocompatíveis pela técnica de RF Magnetron Sputtering de Alvos Opostos (RAMS) tem potencial para aplicações biomédicas.

# Abstract

Hydroxyapatite,  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ , is one of the most widely used ceramics for clinical procedures involving bone regeneration due to its osteoconduction and bioactivity. It is normally processed in the form of granules, blocks and as coating ceramics onto metallic implants. In recent years, several coating techniques have been proposed in order to increase the bioactivity of metallic implants in dental and orthopedic applications. In this sense, the spraying cathodic radio frequency (RF Magnetron Sputtering) has been tested as an alternative technique to plasma spray to produce nanometric coatings on metal substrates, particularly titanium.

This thesis uses the technique of RF Magnetron Sputtering with opposite targets (RAMS), developed in CBPF, to produce coatings of nanostructured hydroxyapatite (HAp) and hydroxyapatite with fluorine substitution (FHAp). The study sought to produce new information on the influence of deposition parameters on structural and textural characteristics of films deposited on titanium and silicon substrates. For this, we have used characterization techniques for such as X-ray diffraction by synchrotron radiation (S-XRD) at grazing incidence, the Infrared microscopy (FTIR) with mode Total Reflectance attenuated (ATR) and Atomic Force Microscopy (AFM) with mode semi-contact. The analysis showed that the technique of RF Magnetron Sputtering with opposite targets (RAMS) is able to produce nanostructured coatings of hydroxyapatite and hydroxyapatite substituted with fluorine with a high degree of crystallinity. We show that the structural and textural characteristics of coatings are strongly dependent on the target stoichiometry and the deposition parameters such as RF power,  $\text{O}_2$  pressure and deposition time. The hydroxyapatite coating deposited on titanium substrates was able to stimulate the precipitation of a carbonate hydroxyapatite layer on the film surface when it was in contact with a liquid that simulated body fluid (SBF). These studies demonstrate that the production of biocompatible coatings by RF Magnetron Sputtering with opposite Targets (RAMS) has a potential for biomedical applications.

# Lista de Figuras

<b>Fig. 2.1-1:</b> Estrutura cristalina da Hidroxiapatita (plano “ <i>ac</i> ”) mostrando os sítios I e II dos átomos de cálcio.....	<b>26</b>
<b>Fig. 2.1-2:</b> Detalhe da Célula unitária da hidroxiapatita, mostrando os triângulos de cálcio e a localização deles em: (001/4) e (003/4).....	<b>27</b>
<b>Fig. 2.1-3:</b> Plano “ <i>ab</i> ” da estrutura da Hidroxiapatita mostrando os triângulos de Ca <sub>II</sub> e as colunas Ca <sub>I</sub> (produzido por Dra. Joice Terra, comunicação pessoal).....	<b>27</b>
<b>Fig. 2.1-4:</b> Plano “ <i>ac</i> ” da estrutura da Fluorapatita obtido da ICSD (Inorganic Crystal Structure Data).....	<b>28</b>
<b>Fig. 2.1-5:</b> Plano “ <i>ab</i> ” da estrutura da Fluorapatita obtido da ICSD (Inorganic Crystal Structure Data).....	<b>29</b>
<b>Fig. 2.2-1:</b> Estrutura de uma hidroxiapatita com substituição parcial de OH <sup>-</sup> por F <sup>-</sup> , ao longo do eixo “ <i>c</i> ” de maior simetria da apatita de estrutura hexagonal P6 <sub>3</sub> /m.....	<b>30</b>
<b>Fig. 2.3-1:</b> Tamanho dos cristalitos da HAp estequiométrica em diferentes temperaturas de calcinação.....	<b>32</b>
<b>Fig. 2.5-1:</b> Processo de <i>sputtering</i> num alvo de estrutura de HAp. A estrutura da HAp como alvo foi obtida da ICSD (Inorganic Crystal Structure Data).....	<b>35</b>
<b>Fig. 2.5-2:</b> Esquema de um canhão magnetron [36].....	<b>36</b>
<b>Fig. 2.5-3:</b> Secção lateral de um catodo típico de RF.....	<b>38</b>
<b>Fig. 2.6-1:</b> Desenho esquemático de um diodo pulverizador de RF não alinhado [61].....	<b>39</b>
<b>Fig. 2.7-1:</b> Esquema de um sofisticado RF-Magnetron Sputtering (sistema convencional de alvo direto ao substrato). 1) Magnetrons de RF, 2) Substrato, 3) Tubo porta amostras com sistema giratório, 4) Aquecedor de substrato, 5) sistema DC bias, 6) Válvula de alto vácuo, 7) Porta Substratos tipo cassete, 8) Piston, 9) Manipulador e 10) válvulas dos gases.....	<b>41</b>
<b>Fig. 2.7-2:</b> Sistema RF Magnetron Sputtering construído no CBPF para a produção de recobrimentos de HAp [36].....	<b>41</b>
<b>Fig. 2.8-1:</b> Esquema de um, a) tubo de raios X utilizado num difratômetro convencional, e de um b) Ímã defletor utilizado na linha de XRD de luz síncrotron.....	<b>44</b>
<b>Fig. 2.8-2:</b> Descrição do modelo de Bragg para planos formados com distintos tipos de átomos.....	<b>45</b>

<b>Fig. 2.8-3:</b> Esquema das diferentes tensões sobre a rede cristalina e o efeito na posição dos picos de XRD [46].....	<b>46</b>
<b>Fig. 2.9-1:</b> Níveis de energia de uma molécula diatômica [49].....	<b>48</b>
<b>Fig. 2.9-2:</b> Modos de vibração da molécula de água.....	<b>49</b>
<b>Fig. 2.9-3:</b> Modos de vibração do $\text{PO}_4^{3-}$ .....	<b>49</b>
<b>Fig. 2.9-4:</b> Interferômetro de Michelson utilizado em um equipamento de FTIR.....	<b>51</b>
<b>Fig. 2.9-5:</b> Lente e forma de funcionamento da técnica de FTIR por ATR. A lente é um prisma de alto índice de refração.....	<b>51</b>
<b>Fig. 2.10-1:</b> Forças e regiões envolvidas na Microscopia de Força Atômica.....	<b>53</b>
<b>Fig. 2.10-2:</b> Deflexão da haste ou cantilever operando nos diferentes modos.....	<b>54</b>
<b>Fig. 2.10-3:</b> Esquema do funcionamento do equipamento de AFM utilizando um feixe de laser para a detecção da deflexão do cantilever (usado também para outros SFM) [51].....	<b>55</b>
<b>Fig. 3.1-1:</b> Procedimento experimental da síntese de uma HAp estequiométrica.....	<b>57</b>
<b>Fig. 3.2-1:</b> Procedimento experimental da síntese da FHAp.....	<b>59</b>
<b>Fig. 3.3-1:</b> Matriz e punções utilizadas para a elaboração dos alvos [36].....	<b>60</b>
<b>Fig. 3.4-1:</b> Foto dos alvos de HAp, FHAp (1), substrato de silício (2) e substrato de titânio (3).....	<b>61</b>
<b>Fig. 3.5-1:</b> Foto do RF-Magnetron Sputtering e equipamentos utilizados.....	<b>64</b>
<b>Fig. 3.8-1:</b> Foto panorâmica do laboratório de Luz Síncrotron (LNLS).....	<b>67</b>
<b>Fig. 3.8-2:</b> Goniômetro do difratômetro da linha XRD2 (LNLS).....	<b>68</b>
<b>Fig. 3.8-3:</b> Espectrômetro de FTIR acoplado ao microscópio AIM8800.....	<b>69</b>
<b>Fig. 3.8-4:</b> Foto do SPM modelo NTEGRA utilizado para as medidas com AFM.....	<b>70</b>
<b>Fig. 4.1-1:</b> Difratoograma da HAp em pó sinterizado a $1150^\circ\text{C}$ e utilizado como alvos. O padrão de difração foi normalizado com referência ao pico mais intenso (121).....	<b>72</b>
<b>Fig. 4.1-2:</b> Ficha padrão da ICDD do sistema hexagonal da HAp.....	<b>73</b>
<b>Fig. 4.1-3:</b> Material em pó da HAp. Largura de linha das reflexões (002) e (300).....	<b>73</b>
<b>Fig. 4.1-4:</b> FTIR do pó da HAp utilizada na preparação dos alvos. Material analisado na forma de pó sinterizado a $1150^\circ\text{C}$ .....	<b>75</b>
<b>Fig. 4.1-5:</b> Detalhe do espectro de FTIR na região dos grupos fosfato da HAp sinterizada a $1150^\circ\text{C}$ .....	<b>76</b>
<b>Fig. 4.2-1:</b> Espectro de FTIR do material em pó da FHAp sinterizada a $1000^\circ\text{C}$ .....	<b>77</b>
<b>Fig. 4.2-2:</b> FTIR dos grupos fosfato da FHAp em pó sinterizada a $1000^\circ\text{C}$ .....	<b>78</b>
<b>Fig. 4.2-3:</b> Difratoograma do pó de Hidroxiapatita substituída com flúor (FHAp) sinterizada a $1000^\circ\text{C}$ e utilizada para a preparação dos alvos.....	<b>79</b>

<b>Fig. 4.2-4:</b> Ficha padrão da ICDD do sistema hexagonal da FAp.....	<b>80</b>
<b>Fig. 4.2-5:</b> Comparação das reflexões mais intensas do padrão de XRD da FHAp (apatita com substituição do OH <sup>-</sup> pelo F <sup>-</sup> ) com as reflexões da HAp e FAp obtidas da base de dados da ISCD (Inorganic Structure Crystal Data) com referencia da ICDD (PDF # 84-1998 para a HAp e PDF # 76-0558 para a FAp) . Da ICDD se obteve o número de referência na base de dados da ISCD. Os dados da ISCD foram comparados com o da FHAp.....	<b>81</b>
<b>Fig. 4.2-6:</b> Largura de linhas e intensidade nos planos (002) e (300) da FHAp.....	<b>82</b>
<b>Fig. 4.3-1:</b> Comportamento do fluxo magnético gerado pelos magnetrons em função da distância paralela ao plano dos alvos e altura desde o ponto mais baixo do alvo. Nela se pode observar que o fluxo do campo varia exponencialmente da forma $\Phi_B = A.exp(-Bx^2)$ .....	<b>83</b>
<b>Fig. 4.3-2:</b> Imagem em geometria espacial do comportamento do Fluxo do campo magnético gerado pelos magnetrons.....	<b>84</b>
<b>Fig. 4.3-3:</b> Foto interna da câmara de deposição mostrando os magnetrons (1), os alvos (2), o porta substrato (3), o substrato (4) e a concentração de íons, plasma (5), confinados pelo campo magnético dos magnetrons.....	<b>84</b>
<b>Fig. 4.3-4:</b> Imagens obtidas pelo microscópio AIM 8800 dos filmes de HAp depositados sobre substrato de silício (90 watts de RF e t =3 horas) e sobre substrato de titânio (depositado por 1 hora a 120 watts de RF). A imagem mostra duas regiões: uma no centro da amostra (maior espessura) e outra em uma região afastada do centro ou quase na borda do filme (menor espessura).....	<b>85</b>
<b>Fig. 4.3.1-1:</b> Difratoograma de XRD obtido por radiação síncrotron (linha XRD-2) a 9.0 keV do substrato de silício (001) usado para recobrir a HAp e FHAp.....	<b>87</b>
<b>Fig. 4.3.1-2:</b> Difratoogramas de XRD obtidos por radiação síncrotron de 9.0 keV e ângulo rasante de 0.5° dos recobrimentos produzidos com 120 watts de potência de RF e pressão dos gases argônio e oxigênio de 5.0 mTorr e 1.0 mTorr, respectivamente; tempos de deposição de 5 e 30 minutos.....	<b>87</b>
<b>Fig. 4.3.1-3:</b> Difratoogramas de XRD obtidos por radiação síncrotron de 9 keV e ângulo rasante de 0.5°, para os recobrimentos de 120 watts de potência RF com pressão dos gases argônio e oxigênio de 5.0 mTorr e 1.0 mTorr; tempos de deposição de 60 e 180 minutos.....	<b>89</b>
<b>Fig. 4.3.1-4:</b> FTIR dos recobrimentos de HAp com tempos de deposição de 5 e 30 minutos; potência de RF de 120W e pressão do gás de Ar e O <sub>2</sub> de 5.0 mTorr e 1.0 mTorr, respectivamente.....	<b>90</b>

- Fig. 4.3.1-5:** FTIR dos recobrimentos de HAp com tempos de deposição de 60 e 180 minutos; potência de RF de 120W e pressão do gás de Ar e O<sub>2</sub>, de 5.0 mTorr e 1.0 mTorr., respectivamente.....**91**
- Fig. 4.3.1-6:** Imagem de AFM com topografia (acima) e perfil (abaixo) do substrato de silício; largura horizontal total de 2.5µm.....**92**
- Fig. 4.3.1-7:** Imagem de AFM da topografia do recobrimento de HAp com 5 minutos de deposição, 120 watts de potência RF e pressão de gás de Ar e O<sub>2</sub> de 5.0 e 1.0 mTorr.....**93**
- Fig. 4.3.1-8:** Imagem de AFM com topografia (acima) e perfil (abaixo) da superfície do recobrimento de 5 minutos de deposição. Largura horizontal total de 2.5µm. O perfil mostra as dimensões características das partículas neste tempo de deposição.....**94**
- Fig. 4.3.1-9:** Imagem de AFM mostrando a topografia do recobrimento de HAp com 30 minutos de deposição, 120 watts de potência RF e pressão de gás de Ar e O<sub>2</sub> de 5.0 e 1.0 mTorr. Nesta imagem se podem observar partículas de fosfatos de cálcio.....**95**
- Fig. 4.3.1-10:** Imagem de AFM com topografia (acima) e perfil (abaixo) da superfície do recobrimento depositado por 30 minutos. Largura total horizontal de 2.5 µm. Nestas dimensões se pode observar as nucleações das partículas do recobrimento e o aumento do diâmetro quando comparadas as depositadas em 5 minutos.....**96**
- Fig. 4.3.1-11:** Imagem de AFM mostrando a topografia do recobrimento de HAp com 60 minutos de deposição, 120 watts de potência RF e pressão de gás de Ar e O<sub>2</sub> de 5.0 e 1.0 mTorr. Nesta imagem se pode observar a formação de partículas de tamanhos micrométricos de fosfato de cálcio.....**97**
- Fig. 4.3.1-12:** Imagem AFM com topografia em uma área de 4µm x 4µm (acima) e perfil na largura de 4.5µm (abaixo) do recobrimento depositado por 60 minutos. O perfil mostra a morfologia das partículas.....**98**
- Fig. 4.3.1-13:** Imagem de AFM com topografia em uma área de 10µm x 10µm (acima) e perfil com largura de 4.5µm (abaixo) do recobrimento de HAp com 180 minutos de deposição, 120 watts de potência RF e pressão de gás de Ar e O<sub>2</sub> de 5.0 e 1.0 mTorr.....**99**
- Fig. 4.3.1-14:** Comportamento do diâmetro médio das partículas com o tempo de deposição. O diâmetro médio das partículas (D) apresenta crescimento exponencial em função do tempo de deposição (τ).....**100**
- Fig. 4.3.2-1:** Difratogramas de S-XRD dos recobrimentos produzidos em 90 e 100 watts de potência de RF, tempo de deposição de 180 minutos e pressão de Ar e O<sub>2</sub> de 5.0 mTorr e 1.0 mTorr, respectivamente. As posições e reflexões mais intensas são destacadas.....**102**

- Fig. 4.3.2-2:** Difractogramas de XRD dos recobrimentos produzidos em 110 e 120 watts de potência de RF, tempo de deposição de 180 minutos e pressão de Ar e O<sub>2</sub> de 5.0 mTorr e 1.0 mTorr, respectivamente. No padrão de difração do recobrimento de 120 watts se pode observar uma mudança na reflexão (121) e a diminuição das reflexões em (100) e (300).....**103**
- Fig. 4.3.2-3:** Espectro de FTIR dos recobrimentos de HAp produzidos com potências de 90-100 watts, 180 minutos de deposição e pressão de Ar e O<sub>2</sub> de 5.0 e 1.0 mTorr, respectivamente.....**106**
- Fig. 4.3.2-4:** Espectros de FTIR dos recobrimentos de HAp produzidos com potências de 110-120 watts, 180 minutos de deposição e pressão de Ar e O<sub>2</sub> de 5.0 e 1.0 mTorr. Nestas potências se observa as bandas de OH<sup>-</sup> em 3570 cm<sup>-1</sup> indicando que o recobrimento produzido é uma hidroxiapatita cristalina.....**107**
- Fig. 4.3.2-5:** Espectro de FTIR na região da banda de hidroxila. Posição da banda característica de uma Hidroxiapatita cristalina; recobrimentos produzidos em 110 e 120 watts, tempo de deposição de 18 minutos.....**108**
- Fig. 4.3.2-6:** Espectro de FTIR na região dos grupos fosfatos; recobrimentos produzidos a 180 minutos de deposição com pressão de gás de Ar e O<sub>2</sub> de 5.0 mTorr e 1.0 mTorr e com diferentes potências de RF.....**108**
- Fig. 4.3.2-7:** Imagem de AFM mostrando a topografia do recobrimento de HAp a 90 watts de potência de RF, 180 minutos de deposição e pressão de gás Ar e O<sub>2</sub> de 5.0 e 1.0 mTorr. Nesta imagem se pode observar a complexidade da estrutura superficial do recobrimento coexistindo zonas de maior e menor rugosidade, formação de partículas esféricas e colunares.....**109**
- Fig. 4.3.2-8:** Imagem de AFM mostrando a topografia do recobrimento de HAp a 100 watts de potência de RF, 180 minutos de deposição e pressão de gás Ar e O<sub>2</sub> de 5.0 e 1.0 mTorr. A estrutura do recobrimento já esta toda constituída por partículas de tamanho micrométrico.**110**
- Fig. 4.3.2-9:** Imagem de AFM mostrando a topografia do recobrimento de HAp produzido com 110 watts de potência de RF, 180 minutos de deposição e pressão de gás Ar e O<sub>2</sub> de 5.0 e 1.0 mTorr. Nesta potência, aumenta o tamanho das partículas e inicia-se a fusão delas.....**110**
- Fig. 4.3.2-10:** Imagem de AFM mostrando a topografia do recobrimento de HAp a 120 watts de potência de RF, 180 minutos de deposição e pressão de gás Ar e O<sub>2</sub> de 5.0 e 1.0 mTorr.....**111**

- Fig. 4.3.2-11:** Evolução da Rugosidade média quadrática (RMS) com o aumento da potência RF. A rugosidade aumenta de forma logarítmico com saturação em potências de RF de 120 watts.....**112**
- Fig. 4.3.3-1:** Difratomogramas dos recobrimentos de HAp produzidos com diferentes pressão do gás reativo O<sub>2</sub>. As demais variáveis de deposição permaneceram fixas em 120W de potência RF e 3 horas de deposição.....**113**
- Fig. 4.3.3-2:** Espectro de FTIR dos recobrimentos de HAp produzidos com diferentes pressões do gás reativo O<sub>2</sub>. A potência de 120 watts e 180 minutos de tempo de deposição se mantiveram fixadas. A banda característica da HAp em 3575 cm<sup>-1</sup>, presente nas amostras com 1.0 mtorr (ver Fig. 5.3.2-5) e 1.3 mTorr.....**114**
- Fig. 4.3.3-3:** Espectro de FTIR na região dos grupos fosfatos; recobrimentos produzidos com diferentes pressões do gás O<sub>2</sub>.....**115**
- Fig. 4.3.3-4:** Imagem de AFM da topografia do recobrimento de HAp produzido com 120 watts de potência de RF, pressão de O<sub>2</sub> = 0.7 mTorr e tempo de deposição de 180 minutos.....**116**
- Fig. 4.3.3-5:** Imagem de AFM da topografia do recobrimento de HAp: produzido com 120 watts de potência de RF, pressão de O<sub>2</sub> = 1.0 mTorr e tempo de deposição de 180 minutos.....**116**
- Fig. 4.3.3-6:** Imagem de AFM da topografia do recobrimento de HAp produzido com 120 watts de potência de RF, pressão de O<sub>2</sub> = 1.3 mTorr e tempo de deposição de 180 minutos.....**117**
- Fig. 4.3.3-7:** Parâmetros texturais dos recobrimentos nas diferentes pressões do gás oxigênio obtidos por AFM. O gráfico mostra um máximo dos parâmetros texturais do recobrimento para pressão de O<sub>2</sub> de 1.0 mTorr.....**118**
- Fig. 4.3.4-1:** Difrátograma de S-XRD do recobrimento de HAp (120 watts de potência de RF, 60 minutos de deposição e pressão de gás Ar e O<sub>2</sub> de 5.0 e 1.0 mTorr) sem tratamento no SBF (amostra controle).....**119**
- Fig. 4.3.4-2:** Difrátograma de S-XRD do recobrimento de HAp (120 watts de potência de RF, 60 minutos de deposição e pressão de gás Ar e O<sub>2</sub> de 5.0 e 1.0 mTorr) com tratamento no SBF por 01 dia.....**120**
- Fig. 4.3.4-3:** Difrátograma de S-XRD do recobrimento de HAp (120 watts de potência de RF, 60 minutos de deposição e pressão de gás Ar e O<sub>2</sub> de 5.0 e 1.0 mTorr) tratado em SBF por 03 dias. Aqui já se observam um aumento do número de reflexões próprias da HAp.....**121**

- Fig. 4.3.4-4:** Difratoograma de S-XRD do recobrimento de HAp (120 watts de potência de RF, 60 minutos de deposição e pressão de gás Ar e O<sub>2</sub> de 5.0 e 1.0 mTorr) tratado em SBF por 05 dias. Neste recobrimento se observa um aumento em número e intensidade das reflexões da HAp de estrutura hexagonal (P6<sub>3</sub>/m) demonstrando que o recobrimento a 60 minutos de deposição já induz à formação desta estrutura com textura ao longo do plano “*ab*” da apatita.....**121**
- Fig. 4.3.4-5:** Espectro de FTIR do recobrimento de HAp sem tratamento em SBF feito a 120 watts de potência RF, 60 minutos de deposição e pressão de gás Ar e O<sub>2</sub> de 5.0 e 1.0 mTorr.....**122**
- Fig. 4.3.4-6:** Espectro de FTIR dos recobrimentos de HAp após tratamento em SBF por 01, 03 e 05 dias. Os recobrimentos foram produzidos com 120 watts de potência RF, 60 minutos de deposição e pressão de gás Ar e O<sub>2</sub> de 5.0 e 1.0 mTorr. O espectro do recobrimento em exposição a 05 dias em SBF mostra uma banda larga de água em 3300 cm<sup>-1</sup> devido a exposição do filme à solução de SBF.....**124**
- Fig. 4.3.4-7:** Imagem de AFM da topografia da amostra controle (sem exposição ao SBF) na área de 10µm x 10µm; recobrimento produzido com 120 watts de potência RF, 60 minutos de deposição e pressão de gás Ar e O<sub>2</sub> de 5.0 e 1.0 mTorr.....**125**
- Fig. 4.3.4-8:** Imagem de AFM da topografia (10µm x 10µm de área) da superfície do recobrimento tratado por 05 dias em SBF. O recobrimento de HAp foi produzido com 120 watts de potência RF, 60 minutos de deposição e pressão de gás Ar e O<sub>2</sub> de 5.0 e 1.0 mTorr. Pode se observar a formações de partículas de HAp com dimensões micrométricas que cobrem totalmente o substrato de titânio, sendo isto à vez menos rugoso.....**126**
- Fig. 4.3.4-9:** Imagem de AFM topográficas e dos perfis dos recobrimentos a) sem SBF e com b) SBF por 05 dias, nas larguras de 25 µm. O perfil da superfície do recobrimento de HAp exposto em SBF por 05 dias (figura b) mostra um tamanho de partícula máximo de 9µm.....**126**
- Fig. 4.3.4-10:** Comportamento da rugosidade media quadrática (RMS) (área de 10µm x 10µm) dos recobrimentos após a exposição ao SBF. Os dados da rugosidade obtidos por AFM apresentaram um máximo para a amostra com exposição de 03 dias ao SBF.....**127**
- Fig. 4.3.4-11:** Difratoograma de S-XRD do recobrimento de HAp produzido a 120W de potência RF, 180 minutos de deposição e pressão de gás Ar e O<sub>2</sub> de 5.0 e 1.0 mTorr sobre substrato de titânio.....**128**
- Fig. 4.3.4-12:** Espectro de FTIR do recobrimento de HAp com 120W de potência RF, 180 minutos e pressão de gás Ar e O<sub>2</sub> de 5.0 e 1.0 mTorr sobre substrato de titânio.....**128**

- Fig. 4.3.4-13:** Imagem de AFM mostrando a topografia do recobrimento de HAp depositado sobre substrato de Titânio.....**129**
- Fig. 4.4-1:** Imagem de MEV (microscópio eletrônico de varredura) do recobrimento de FHAp com 180 minutos de deposição, 120W de potência RF e pressão de gás Ar e O<sub>2</sub> de 5.0 e 1.0 mTorr.....**130**
- Fig. 4.4.1-1:** Difratoograma do substrato de Silício (001) e do recobrimento de FHAp produzido com 5 minutos de deposição, 120W de RF e pressão de gás Ar e O<sub>2</sub> de 5.0 e 1.0 mTorr. Os padrões de difração foram obtidos com energia de 9.0 keV e ângulo rasante de 0.5°.....**131**
- Fig. 4.4.1-2:** Difratoograma de S-XRD dos recobrimentos de FHAp produzidos em 30 e 60 minutos de deposição, 120W de RF e pressão de gás Ar e O<sub>2</sub> de 5.0 e 1.0 mTorr.....**132**
- Fig. 4.4.1-3:** Difratoograma de S-XRD dos recobrimentos de FHAp produzidos em 120 e 180 minutos de deposição, com 120W de potência RF e pressão de gás Ar e O<sub>2</sub> de 5.0 e 1.0 mTorr. O difratograma mostra as posições e planos cristalográficos mais intensos.....**133**
- Fig. 4.4.2-1:** Difratoogramas de S-XRD mostrando as posições das reflexões mais intensas dos recobrimentos da FHAp depositados com 90 e 100 watts de potência RF. O tempo e pressão de gás Ar e O<sub>2</sub> foram 180 minutos, 5.0 e 1.0 mTorr.....**135**
- Fig. 4.4.2-2:** Difratoogramas de S-XRD dos recobrimentos da FHAp depositados com 110 e 120 watts de potência RF. O tempo de deposição e a pressão de gás Ar e O<sub>2</sub> foram: 180 minutos, 5.0 e 1.0 mTorr. Aqui se observa a superposição das reflexões (121) e (112) da apatita, mostrando que a largura de linha aumenta e a cristalinidade diminui com o aumento da potência RF. Também se pode ver uma nova reflexão na posição 33.53° de uma fase cristalina de CaO.....**136**
- Fig. 5.4.2-3:** Difratoograma de S-XRD do recobrimento da FHAp depositado com 130 watts de potência RF, tempo de deposição de 180 minutos, pressão de gás Ar e O<sub>2</sub> de 5.0 e 1.0 mTorr.....**137**
- Fig. 4.4.2-4:** Comparação entre as posição dos picos de S-XRD do recobrimento de FHAp com maior cristalinidade (90 watts) as posição dos picos da HAp e da FAp. Os dados dos padrões de difração da HAp e FAp (fluorapatita) foram obtidos da base de dados da ICSD (Inorganic Crystal Structure Data).....**138**
- Fig. 4.4.2-5:** FTIR dos recobrimentos de FHAp produzidos com potências de 90 e 100 watts, 180 minutos de deposição e pressão de Ar e O<sub>2</sub> de 5.0 e 1.0 mTorr. No espectro de infravermelho do recobrimento de 90 watts se observa a banda de OH<sup>-</sup> em 3539 cm<sup>-1</sup> característica de uma substituição parcial do OH<sup>-</sup> pelo F<sup>-</sup>.....**139**

- Fig. 4.4.2-6:** FTIR dos recobrimentos de FHAp produzido com potências de 110 e 130 watts, 180 minutos de deposição e pressão de Ar e O<sub>2</sub> de 5.0 e 1.0 mTorr.....**140**
- Fig. 4.4.2-7:** Espectro de FTIR na região da banda OH<sup>-</sup> dos recobrimentos de FHAp produzidos em diferentes potências de RF. Observa-se a posição da banda em 3539 cm<sup>-1</sup>. Com o aumento da potência RF, observa-se um alargamento da banda e um aumento da intensidade na posição próxima a 3575 cm<sup>-1</sup> indicando mudanças da estequiometria da FHAp e a provável formação de regiões com a estequiometria da HAp.....**141**
- Fig. 5.4.2-8:** Espectro de FTIR na região dos fosfatos; recobrimentos de FHAp produzidos com potências diferentes. Observa-se um aumento da largura da banda mais intensa de fosfato com o aumento da potencia de RF.....**142**
- Fig. 4.4.2-9:** Imagem de AFM da topografia do recobrimento de FHAp produzido com 90 watts de potência RF, 180 minutos de deposição e pressão de gás Ar e O<sub>2</sub> de 5.0 e 1.0 mTorr. Da figura observa-se as partículas de FHAp cristalinas em forma colunar.....**143**
- Fig. 4.4.2-10:** Imagem de AFM da topografia do recobrimento de FHAp feito com 100 watts de potência RF, 180 minutos de deposição e pressão de gás Ar e O<sub>2</sub> de 5.0 e 1.0 mTorr.....**144**
- Fig. 4.4.2-11:** Imagem de AFM da topografia do recobrimento de FHAp feito com 110 watts de potência RF, 180 minutos de deposição e pressão de gás Ar e O<sub>2</sub> de 5.0 e 1.0 mTorr.....**144**
- Fig. 4.4.2-12:** Imagem de AFM da topografia do recobrimento de FHAp feito com 130 watts de potência RF, 180 minutos de deposição e pressão de gás Ar e O<sub>2</sub> de 5.0 e 1.0 mTorr. Na imagem pode-se observar um aumento da dimensão das partículas.....**145**
- Fig. 4.4.2-13:** Comportamento evolutivo da Rugosidade média quadrática (RMS) (calculada na área de 10µm x 10µm) dos recobrimentos de FHAp com diferentes potência de RF, tempo de deposição de 180 minutos, e pressão de gás Ar e O<sub>2</sub> de 5.0 e 1.0 mTorr.....**146**
- Fig. 4.4.3-1:** Padrões de difração S-XRD dos recobrimentos de FHAp com pressão de gás Ar de 5.0 mTorr e pressões do gás O<sub>2</sub> de 1.0, 1.5 e 2.0 mTorr. As outras variáveis de deposição se mantiveram constante sendo: 120W de potência RF e tempo de deposição de 180 minutos.....**147**
- Fig. 4.4.3-2:** FTIR dos recobrimentos de FHAp produzidos com potências de RF de 120W, tempo de deposição de 180 minutos e diferentes pressões do gás reativo O<sub>2</sub>.....**149**
- Fig. 4.4.3-3:** Imagem de AFM da topografia do recobrimentos da FHAp com pressão de gás reativo de O<sub>2</sub> de 1.5 mTorr. As outras variáveis de deposição se mantiveram constantes, sendo estas as de 120W de potência, pressão de gás Ar de 5.0 mTorr e 180 minutos de deposição. Aqui se pode observar formações de partículas com dimensões micrométricas.....**150**

- Fig. 4.4.3-4:** Imagem de AFM da topografia do recobrimento da FHAp com pressão de gás reativo de O<sub>2</sub> de 2.0 mTorr, pressão de gás Ar de 5.0 mTorr, tempo de deposição de 180 minutos e potência de 120W de RF. Com esta pressão de gás O<sub>2</sub> (2.0 mTorr) se obteve tamanhos de partículas em torno dos 400 nm.....**150**
- Fig. 4.4.4-1:** Padrões de difração S-XRD dos recobrimentos de FHAp sem tratamento térmico (STT) e com tratamento térmico a 400°C (CTT = 400°C) produzidos com os mesmos parâmetros de deposição (120 watts de potência RF, tempo de deposição de 180 minutos e pressão de gás Ar e O<sub>2</sub> de 5.0 e 1.0 mTorr).....**152**
- Fig. 4.4.4-2:** Padrões de difração S-XRD dos recobrimentos de FHAp tratados termicamente (CTT) a 600°C e 800°C e produzidos com os mesmos parâmetros de deposição (120 watts de potência RF, tempo de deposição de 180 minutos e pressão de gás Ar e O<sub>2</sub> de 5.0 e 1.0 mTorr). Aqui se observa o aumento na intensidade da reflexão mais intensa do CaO ( $2\theta = 33.35^\circ$ ).....**153**
- Fig. 4.4.4-3:** FTIR dos recobrimentos de FHAp calcinados a temperaturas de 400°C, 600°C e 800°C. A 400°C observa-se a posição da banda de OH<sup>-</sup> em 3530 cm<sup>-1</sup>.....**155**
- Fig. 4.4.4-4:** Espectro de FTIR na região da banda OH<sup>-</sup> dos recobrimentos de FHAp produzidos em diferentes potências de RF. Observa-se a posição da banda em 3535 cm<sup>-1</sup> e em 3575 cm<sup>-1</sup> indicando partes do recobrimento da FHAp possuem estequiometria da HAp.....**156**
- Fig. 4.4.4-5:** Imagem de AFM da topografia do recobrimento da FHAp produzidos com pressão de gás reativo de O<sub>2</sub> de 2.0 mTorr, pressão de gás Ar de 5.0 mTorr, tempo de deposição de 180 minutos e potência de 120W de RF, calcinado a 400°C.....**157**
- Fig. 4.4.4-6:** Imagem de AFM da topografia do recobrimento da FHAp produzidos com pressão de gás reativo de O<sub>2</sub> de 2.0 mTorr, pressão de gás Ar de 5.0 mTorr, tempo de deposição de 180 minutos e potência de 120W de RF, calcinado a 600°C.....**157**
- Fig. 4.4.4-7:** Imagem de AFM da topografia do recobrimento da FHAp produzidos com pressão de gás reativo de O<sub>2</sub> de 2.0 mTorr, pressão de gás Ar de 5.0 mTorr, tempo de deposição de 180 minutos e potência de 120W de RF, calcinado a 800°C.....**158**
- Fig. 4.4.4-8:** Imagem de AFM da topografia na área de 110 μm x 110μm do recobrimento da FHAp calcinado a 800°C. Aqui pode-se observar a formação de trincas e regiões de rompimento do recobrimento, provavelmente devido à diferença da dilatação térmica do recobrimento e o substrato. O perfil (abaixo) mostra um registro de uma diferença de altura formada pelo descolamento do recobrimento (região mais profunda) e uma região da superfície do recobrimento mais homogênea.....**159**

## Lista de Tabelas

<b>Tab. 2.1-1:</b> Dados das razões molares e solubilidades dos fosfatos de cálcio.....	<b>25</b>
<b>Tab. 2.1-2:</b> Dados cristalográficos dos fosfatos de cálcio.....	<b>26</b>
<b>Tab. 2.7-1:</b> Alguns trabalhos realizados sobre a produção de recobrimentos de HAp usando a técnica de RF Magnetron Sputtering.....	<b>41</b>
<b>Tab. 3.7-1:</b> Concentração dos íons no plasma sanguíneo e o SBF.....	<b>66</b>
<b>Tab. 4.1-1:</b> Parâmetros microestruturais da HAp nos planos (002) e (300). $D_{hkl}$ representa o diâmetro médio do cristalito, $(\eta_{hkl})$ as microtensões e (I) as intensidades respectivas nas direções <i>hkl</i> .....	<b>74</b>
<b>Tab. 4.2-1:</b> Dados dos parâmetros microestruturais da FHAp nos planos (002) e (300) e relação de intensidades $I(002)/I(300)$ para a FHAp, HAp e FAp. Aqui $D_{hkl}$ representa o diâmetro médio do cristalito e $\eta_{hkl}$ as tensões nos planos <i>hkl</i> , respectivamente.....	<b>82</b>
<b>Tab. 4.3.1-1:</b> Dados microestruturais dos recobrimentos de HAp com diferentes tempos de deposição. $D_{hkl}$ representa o diâmetro médio dos cristalitos e o $\eta_{hkl}$ as microtensões nos planos <i>hkl</i> .....	<b>89</b>
<b>Tab. 4.3.1-2:</b> Dados morfológicos do substrato de silício e dos recobrimentos de HAp produzidos com tempos diferentes de deposição.....	<b>99</b>
<b>Tab. 4.3.2-1:</b> Dados microestruturais dos recobrimentos de HAp produzidos com diferentes potências de RF. $D_{hkl}$ representa o diâmetro médio dos cristalitos e o $\eta_{hkl}$ as microtensões nos planos <i>hkl</i> .....	<b>104</b>
<b>Tab. 4.3.2-2:</b> Dados morfológicos dos recobrimentos de HAp produzidos com potências de RF de 90W, 100W, 110W e 120W. Nestes recobrimentos foram mantidos constantes o tempo de deposição (180 minutos) e a pressão do gás Argônio e Oxigênio (5.0 e 1.0 mTorr).....	<b>111</b>
<b>Tab. 4.3.3-1:</b> Dados microestruturais dos recobrimentos de HAp produzidos com diferentes pressões do gás oxigênio ( $O_2$ ).....	<b>113</b>
<b>Tab. 4.3.3-2:</b> Dados morfológicos dos recobrimentos de HAp depositados em diferentes pressão do gás $O_2$ , obtidos por AFM.....	<b>117</b>
<b>Tab. 4.3.4-1:</b> Dados microestruturais dos recobrimentos sem e com tratamento em SBF.....	<b>122</b>

<b>Tab. 4.4.1-1:</b> Dados microestruturais dos recobrimentos de FHAp produzidos com diferentes tempos de deposição. As variáveis de potência e pressão de gás Ar e O <sub>2</sub> foram de 120W, 5.0 e 1.0 mTorr, respectivamente.....	<b>134</b>
<b>Tab. 4.4.2-1:</b> Dados microestruturais dos recobrimentos de FHAp produzidos com o aumento da potência de RF.....	<b>137</b>
<b>Tab. 4.4.2-2:</b> Dados morfológicos dos recobrimentos de FHAp produzidos com diferentes potências de RF. O tempo de deposição e a pressão de gás Ar e O <sub>2</sub> se mantiveram constantes sendo de 180 minutos, 5.0 e 1.0 mTorr.....	<b>145</b>
<b>Tab. 4.4.3-1:</b> Dados microestruturais dos recobrimentos de FHAp produzidos com diferentes pressões de gás reativo O <sub>2</sub> .....	<b>148</b>
<b>Tab. 4.4.3-2:</b> Dados dos parâmetros morfológicos (AFM) dos recobrimentos de FHAp produzidos com diferentes pressões de gás O <sub>2</sub> . A potência de 120W, o tempo de deposição de 180 minutos e a pressão de gás Ar de 5.0 mTorr se mantiveram constantes.....	<b>151</b>
<b>Tab. 4.4.4-1:</b> Dados microestruturais nos planos principais da FHAp para os recobrimentos não tratado termicamente (STT) e tratados termicamente (CTT).....	<b>154</b>
<b>Tab. 4.4.4-2:</b> Dados morfológicos (AFM) dos recobrimentos de FHAp calcinados em diferentes temperaturas.....	<b>159</b>

# Sumário

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>20</b>
1.1	Apresentação do Trabalho.....	20
1.2	Objetivos.....	22
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>24</b>
2.1	Cerâmicas de Hidroxiapatita (HAp) e Fluorapatita (FAp).....	24
2.2	Hidroxiapatita Substituída com Flúor (FHAp).....	29
2.3	Tratamento Térmico e Mudanças de Fase da HAp.....	30
2.4	Técnicas de Deposição e Recobrimentos Nanoestruturados.....	32
2.5	Pulverização Catódica (Sputtering).....	33
3.5.1	Magnetron Sputtering.....	35
3.5.2	Sputtering Reativo.....	36
3.5.3	Sputtering por Radio Freqüências (RF).....	36
2.6	RF Magnetron Sputtering não Alinhado (off-axis).....	38
2.7	RF Magnetron Sputtering para a Produção de Recobrimentos Nanoestruturados de Hidroxiapatita.....	39
2.8	Difração de Raios X (XRD).....	42
2.9	Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).....	46
2.10	Microscopia de Força Atômica (AFM).....	51
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>55</b>
3.1	Síntese da Hidroxiapatita.....	55
3.2	Síntese da Hidroxiapatita Tratada com Flúor (FHAp).....	57
3.3	Preparação dos Alvos de HAp e FHAp.....	58
3.4	Preparação dos Substratos.....	59
3.5	Procedimento de Deposição dos Recobrimentos.....	61
3.6	Recobrimentos Nanoestruturados Produzidos em Substratos de Silício e Titânio.....	63
3.7	Estudo <i>in-vitro</i> usando SBF.....	64
3.8	Caracterização dos Alvos e Recobrimentos.....	65
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>70</b>

<b>4.1</b>	<b>Caracterização do Alvo de Hidroxiapatita (HAp).....</b>	<b>70</b>
<b>4.2</b>	<b>Caracterização do Alvo da HAp tratada com Flúor (FHAp).....</b>	<b>76</b>
<b>4.3</b>	<b>Recobrimentos Produzidos a partir dos Alvos de HAp.....</b>	<b>83</b>
4.3.1	Produção de Recobrimentos de HAp em Função do Tempo de Deposição.....	87
4.3.2	Produção de Recobrimentos de HAp em Função da Potência de RF.....	103
4.3.3	Produção de Recobrimentos de HAp em Diferentes Pressões do Gás O <sub>2</sub> .....	115
4.3.4	Comportamento dos Recobrimentos de Hidroxiapatita em Líquido que Simula o Fluido Biológico (SBF).....	121
<b>4.4</b>	<b>Recobrimentos Produzidos a partir dos Alvos de Hidroxiapatita Tratada com F<sup>-</sup>, FHAp.....</b>	<b>132</b>
4.4.1	Produção de Recobrimentos de FHAp em Função do Tempo de Deposição...	133
4.4.2	Produção de Recobrimentos de FHAp em Função da Potência de RF.....	137
4.4.3	Produção de Recobrimentos de FHAp em Diferentes Pressões do Gás O <sub>2</sub> .....	150
4.4.4	Recobrimentos de FHAp Tratados Termicamente.....	155
<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES.....</b>	<b>164</b>
	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>167</b>

# Capítulo 1

## Introdução

### 1.1 Apresentação do Trabalho

O aumento da expectativa de vida da população idosa e o número crescente de acidentes por trauma e doenças degenerativas têm aumentado o número de cirurgias envolvendo o reparo e a substituição de tecidos duros e moles, articulações e outras partes do corpo humano. No caso do sistema ósseo, as cirurgias ortopédicas e odontológicas geralmente envolvem o uso de certos tipos de biomateriais para a substituição ou aumento das funções de partes danificadas. Dependendo do caso clínico, materiais sintéticos com específicas propriedades estão sendo usados como matriz de apoio assegurando que a regeneração do tecido ocorra de forma eficiente, mas também segura, confiável, econômica e fisiologicamente estável [1].

Substitutos artificiais dos ossos têm sido desenvolvidos a partir de muitos tipos de materiais tais como metais, cerâmicos e polímeros. Os materiais mais comuns usados como implantes cirúrgicos em ortopedia de quadril, joelho e dental são feitos de metais como o aço, ligas de cobalto-cromo, e titânio [2]. Mas apesar de suas boas propriedades mecânicas (excelente tenacidade à fratura) e de serem inertes, estes implantes apresentam limitada bioatividade superficial com o tecido ósseo. Neste sentido, há uma necessidade na área dos

biomateriais para tornar a interface entre o implante / biomaterial e o tecido vivo mais ativos biologicamente.

O fosfato de cálcio, tal como a Hidroxiapatita (HAp) - principal constituinte inorgânico dos ossos e esmaltes dentários - possui excelente bioatividade como também de ósseocondução colocando-se como uma das mais importantes biocerâmicas para aplicações clínicas e como material para a regeneração dos tecidos ósseos e dentários. Apesar de ser bioativa, a HAp cerâmica tem fracas propriedades mecânicas (pobre tenacidade à fratura), evitando-se o seu uso direto em aplicações clínicas onde o implante sofre carga.

Uma forma de solucionar o problema da limitada bioatividade da superfície dos biomateriais metálicos é através da aplicação de recobrimentos destas cerâmicas sobre os implantes metálicos. Esta associação produziria um biomaterial de alta qualidade, pois uniria as adequadas propriedades mecânicas dos metais à eficiência biológica da superfície da hidroxiapatita [3-4].

Nas últimas décadas, uma variedade de técnicas tem sido usada para depositar a hidroxiapatita (HAp), como recobrimentos de implantes metálicos; estas técnicas incluem o plasma spray, a deposição por pulso laser, a deposição por sol-gel, a deposição eletroquímica e a pulverização catódica por radio frequência (“RF Magnetron Sputtering”) [5-19].

O “plasma spray” é o mais utilizado e método comercial para recobrir implantes metálicos. A vantagem da técnica do plasma spray inclui uma alta taxa de deposição e baixo custo [20]. Além disso, devido a sua alta temperatura de processamento, um cuidadoso ajuste nos parâmetros de deposição é necessário para controlar as decomposições térmicas da HAp em outras fases mais solúveis de fosfato de cálcio como também o CaO que tem um elevado grau de toxicidade para nosso organismo (citotóxico) [21-23]. Uma alternativa técnica de recobrimento ao plasma spray é a deposição por pulverização catódica que opera em baixas temperaturas e consiste na vaporização de um material alvo pelo bombardeio de partículas carregadas com alta energia e a posterior deposição das partículas evaporadas em um substrato.

Vários trabalhos têm mostrado que “RF Magnetron Sputtering” é uma técnica de deposição com potencial para criar recobrimentos de HAp homogêneos e densos. Taxas de deposição controladas, baixas temperaturas, boa adesão entre o recobrimento e o substrato são característicos desta técnica de RF Magnetron Sputtering [11-17], mas com certas limitações como: recobrimentos de HAp não estequiométricos e de baixa cristalinidade.

Propostas para superar as limitações do RF Magnetron Sputtering (RFMS) convencional foram lançadas por Mello A. P. S. [36] e Hong [19]. Os autores desenvolveram

um sistema de RF Magnetron Sputtering com uma nova geometria, RF Magnetron Sputtering de Alvos Opostos. Esta técnica é apropriada à produção de recobrimentos de HAp e evita também o bombardeamento secundário indesejado sobre o recobrimento, “backspattering”. Foram produzidos com esta nova geometria recobrimentos nanométricos de HAp cristalinos sem a necessidade de tratamentos térmicos posteriores.

Este trabalho de dissertação de mestrado dá prosseguimento ao trabalho iniciado por Mello A. P. S. e colaboradores, tendo como foco aprofundar o conhecimento da técnica de RF Magnetron Sputtering de Alvos Opostos detalhando-se a influência de parâmetros de deposição tais como o tempo de deposição, a potência de RF e a pressão do gás reativo de oxigênio ( $O_2$ ) nas características estruturais e morfológicas dos recobrimentos depositados, a partir de alvos de hidroxiapatita, sobre substratos de silício e titânio. Com as informações obtidas discute-se o processo de formação dos recobrimentos de hidroxiapatita e as melhores condições para preparação de recobrimentos cristalinos nanométricos de hidroxiapatita. Os recobrimentos produzidos em substratos de titânio foram testados em líquido que simula o fluido biológico (SBF). Avaliou-se a sua bioatividade *in vitro*, ou seja, sua capacidade de induzir a formação de um precipitado de hidroxiapatita carbonatada na superfície do recobrimento. Por último, neste trabalho produziu-se e caracterizou recobrimentos a partir de alvos de hidroxiapatita com substituição parcial dos grupos  $OH^-$  por  $F^-$ . Estudou-se a influência da substituição do  $OH^-$  por  $F^-$  nas características estruturais e morfológicas dos recobrimentos produzidos. O flúor foi escolhido como íon de substituição porque este elemento exerce forte influência nas propriedades da HAp diminuindo sua solubilidade e tornando-a mais resistente ao ataque ácido e bacteriano. Estes efeitos podem ser positivos em futuras aplicações biomédicas (em especial de odontologia).

Como primeiro capítulo desta dissertação de mestrado apresenta-se o trabalho como também seus objetivos. Um resumo dos conceitos teóricos necessários para a compreensão do trabalho e uma revisão da bibliografia sobre os temas da dissertação serão realizados no capítulo 2; as técnicas de produção e caracterização dos recobrimentos dos materiais de HAp e hidroxiapatita substituída com íons flúor (FHAp) serão explicadas no capítulo 3. A seguir, os resultados obtidos são apresentados no capítulo 4 e por fim, no capítulo 5, detalham-se as conclusões deste trabalho de dissertação.

## 1.2 Objetivos

O objetivo deste trabalho é produzir e caracterizar revestimentos de Hidroxiapatita (HAp) e Hidroxiapatita substituída com Flúor (FHAp) com dimensões nanométricas através da técnica de RF Magnetron Sputtering de Alvos Opostos.

Como objetivos específicos pode-se destacar:

- 1) Avaliar a influência do tempo de deposição na estrutura e morfologia de superfície dos revestimentos em substrato de silício.
- 2) Avaliar a influência da potência de RF na estrutura e morfologia de superfície dos recobrimentos em substrato de silício.
- 3) Avaliar a influência da pressão do gás oxigênio na estrutura e morfologia da superfície dos recobrimentos em substrato de silício.
- 4) Testar a bioatividade, *in-vitro*, dos recobrimentos de HAp produzidos em substratos de titânio.
- 5) Avaliar a influência do flúor na formação de recobrimentos de hidroxiapatita.

## Capítulo 2

### Revisão Bibliográfica

#### 2.1 Cerâmicas de Hidroxiapatita (HAp) e Fluorapatita (FAp)

Os fosfatos de cálcio são os principais constituintes minerais dos ossos e esmaltes dentários [30]; é por esta razão que estas cerâmicas têm sido usadas na área da saúde em grande número de aplicações clínicas devido a sua biocompatibilidade com o tecido humano e sua bioatividade nos processos de integração óssea.

Estes materiais cerâmicos são compostos inorgânicos, tipicamente duros e frágeis, com altas temperaturas de decomposição e fusão, baixa condutividade elétrica e térmica e boa estabilidade química [31]. Por esta razão, o estudo destes materiais é de grande importância científica para entender os processos da sua formação, crescimento e a dissolução no meio biológico.

Uma forma conveniente de classificar os vários fosfatos de cálcio é através de sua razão molar Ca/P, especificado na **Tab. 2.1-1**, onde são mostrados os fosfatos de cálcio mais estudados.

**Tab. 2.1-1:** Dados das razões molares e solubilidades dos fosfatos de cálcio.

Razão Molar Ca/P	Composto	Fórmula	Solubilidade (37°C)
1.00	Brushita (DCPD)	$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$1.87 \times 10^{-7} \text{ M}^2$
1.00	Monetita (DCPA)	$\text{CaHPO}_4$	$9.2 \times 10^{-7} \text{ M}^2$
1.33	Fosfato Octacálcico (OCP)	$\text{Ca}_8(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$2.5 \times 10^{-99} \text{ M}^{16}$
1.20 – 2.20	Fosfato de Cálcio Amorfo (ACP)	$\text{Ca}_x\text{H}_y(\text{PO}_4)_z \cdot n\text{H}_2\text{O}, n = 3 - 4.5$	
1.50	$\alpha$ -Fosfato Tricálcico	$\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	$2.8 \times 10^{-29} \text{ M}^5$
1.50	$\beta$ -Fosfato Tricálcico	$\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	$2.5 \times 10^{-30} \text{ M}^5$
1.67	Hidroxiapatita (HAp)	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	$5.5 \times 10^{-118} \text{ M}^{18}$
1.67	Fluorapatita (FAP)	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$	$5.0 \times 10^{-123} \text{ M}^{18}$

A maioria dos fosfatos de cálcio com razão Ca/P entre 1.0 e 2.0 podem ser sintetizados por precipitação em fase líquida, a partir de soluções que contém íons fosfato e cálcio, sob condições alcalinas ou ácidas. Dentro deste grupo de fosfatos de cálcio destacam-se as Apatitas, estes são: Hidroxiapatita (HAp), Fluorapatita (FAP) e a Clorapatita (ClAp).

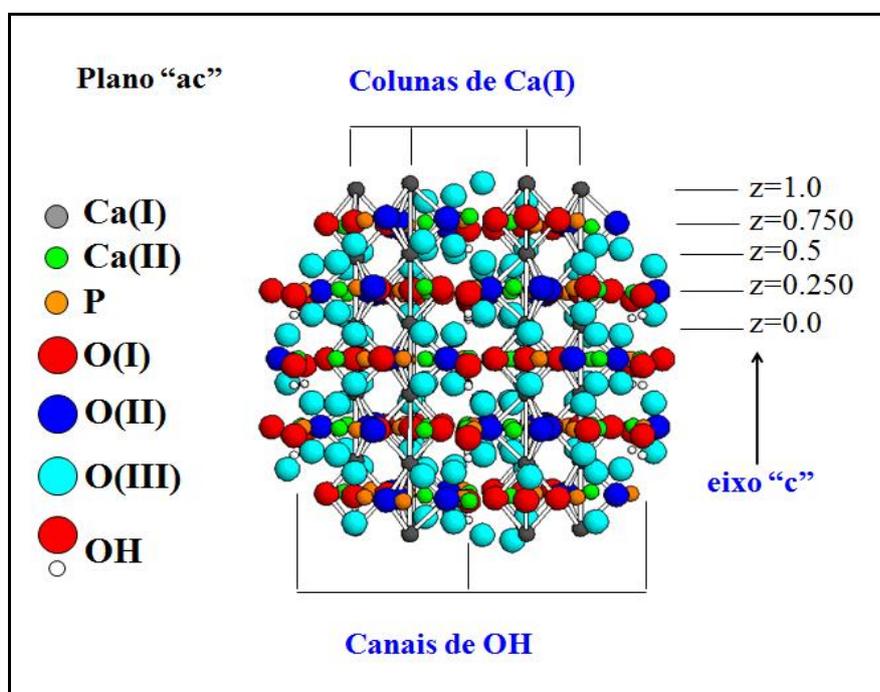
A HAp, com fórmula  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  e densidade  $3.16 \text{ g/cm}^3$ , é a matriz inorgânica principal na formação dos ossos e dentes. Os ossos contêm 65% deste mineral em sua massa total, enquanto os dentes contêm 90%; já que os dentes exibem na superfície externa um esmalte de conteúdo inorgânico maior que o dos ossos. O restante da massa deles está formado por material orgânico (colágeno) e água [32].

Entretanto, a HAp como material cerâmico possui baixa taxa de dissolução (ver **Tab. 2.1-1**) e lenta biodegradação, *in vivo*, que limita o uso deste material em algumas aplicações clínicas onde a reabsorção é uma característica desejada.

A célula unitária da HAp tem estrutura hexagonal e monoclinica [30] (ver **Tab. 2.1-2**). Na estrutura hexagonal ( $P6_3/m$ ) os átomos de cálcio ocupam dois sítios distintos na rede cristalina ( $\text{Ca}_I$  e  $\text{Ca}_{II}$ ) conforme a distribuição espacial dos átomos no plano “*ac*” ilustrada na **Fig. 2.1-1**.

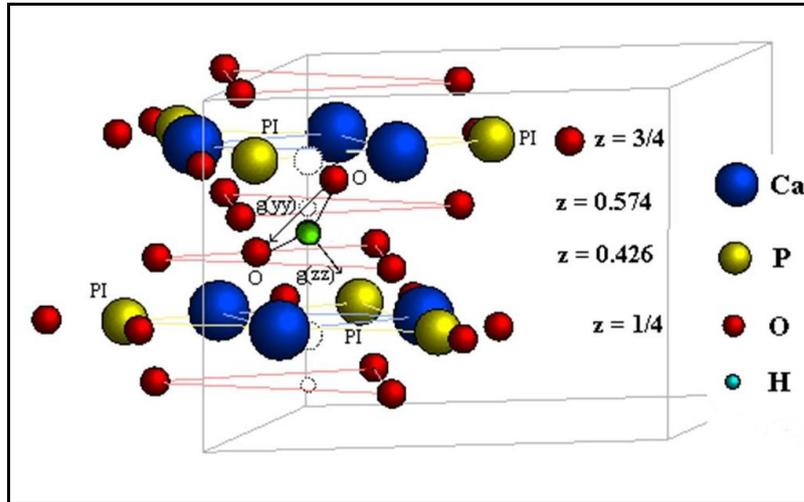
**Tab. 2.1-2:** Dados cristalográficos dos fosfatos de cálcio.

Composto	Espaço grupal	Parâmetros da célula unitária
DCPD	Monoclínico $Ia$	$a = 5.812(2)$ , $b = 15.180(3)$ , $c = 6.239(2)$ Å, $\beta = 116.42(3)^\circ$
DCPA	Triclínico $P1$	$a = 6.910(1)$ , $b = 6.627(2)$ , $c = 6.998(2)$ Å, $\alpha = 96.34(2)^\circ$ , $\beta = 103.82(2)^\circ$ , $\gamma = 88.33(2)^\circ$
OCP	Triclínico $P1$	$a = 1.9692(4)$ , $b = 9.523(2)$ , $c = 6.835(2)$ Å, $\alpha = 90.15(2)^\circ$ , $\beta = 92.54(2)^\circ$ , $\gamma = 108.65(1)^\circ$
$\alpha$ -TCP	Monoclínico $P2_1/a$	$a = 12.887(2)$ , $b = 27.280(4)$ , $c = 15.219(2)$ Å, $\beta = 126.20(1)^\circ$
$\beta$ -TCP	Romboédrica $R3Ch$	$a = b = 10.4183(5)$ , $c = 37.3464(23)$ Å, $\gamma = 120^\circ$
HAp	Monoclínico $P2_1/b$ ou Hexagonal $P6_3/m$	$a = 9.84214(8)$ , $b = 2a$ , $c = 6.8814(7)$ Å, $\gamma = 120^\circ$ , $a = b = 9.4302(5)$ , $c = 6.8911(2)$ Å, $\gamma = 120^\circ$
FAP	Hexagonal $P6_3/m$	$a = b = 9.367$ , $c = 6.884$ Å, $\gamma = 120^\circ$

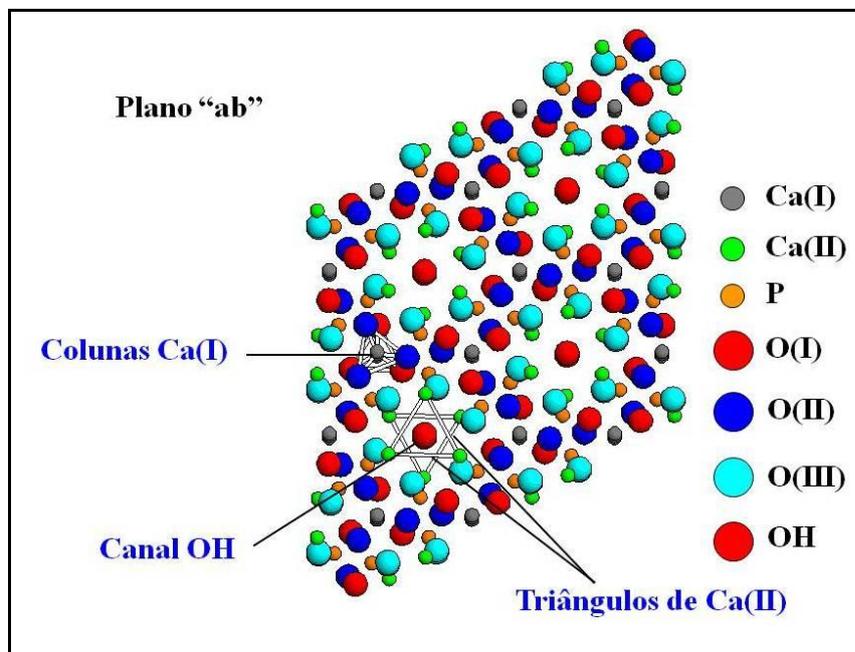
**Fig. 2.1-1:** Estrutura cristalina da Hidroxiapatita (plano “ac”) mostrando os sítios I e II dos átomos de cálcio (produzido por Dra. Joice Terra, comunicação pessoal).

Os  $Ca_{II}$  formam triângulos dispostos simetricamente ao longo do eixo cristalográfico de máxima simetria, “c”, nas posições (001/4) e (003/4) e girados  $60^\circ$  entre si como mostra a **Fig. 2.1-2** e **Fig. 2.1-3**. Os átomos de  $Ca_I$  localizam-se ao longo do eixo “c” (eixo normal ao plano “ab” do cristal da HAp), **Fig. 2.1-3**. A célula unitária da HAp possui 4 átomos de cálcio no sítio do  $Ca_I$  e 6 átomos de cálcio no sítio do  $Ca_{II}$ . Os átomos de  $OH^-$  localizam-se ao longo do eixo “c” com o oxigênio situado  $0.2$  Å abaixo do centro do plano dos átomos de cálcio. Na

estrutura hexagonal os grupos  $\text{OH}^-$  possuem orientações opostas ao longo do eixo “c”. Na estrutura monoclínica, os íons  $\text{OH}^-$  possuem a mesma orientação em uma mesma coluna também ao longo do eixo “c”.



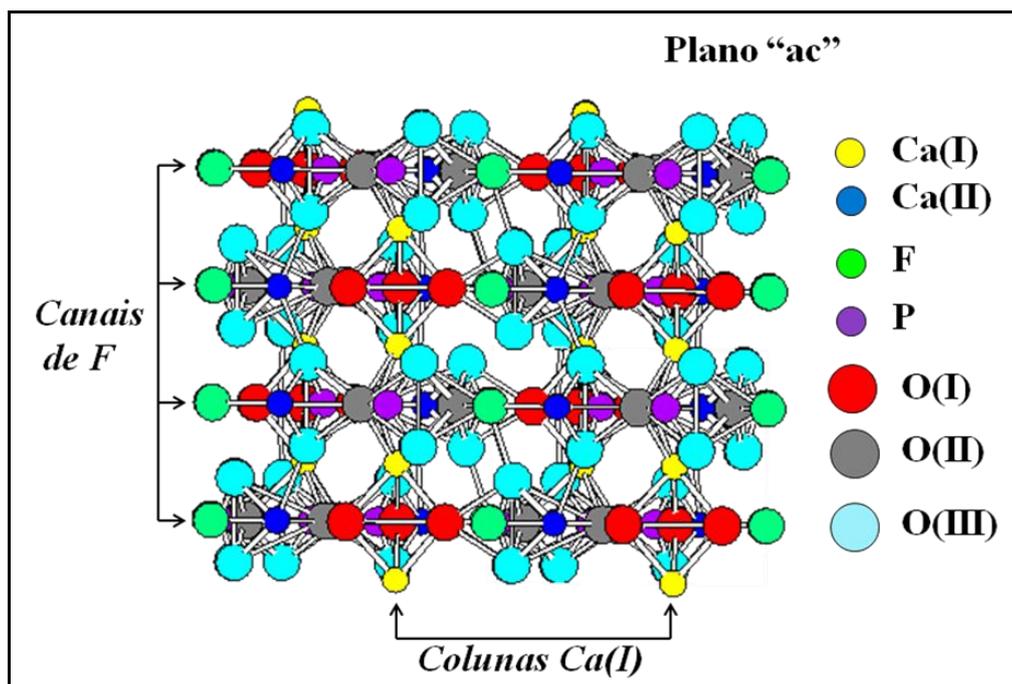
**Fig. 2.1-2:** Detalle da Célula unitária da hidroxiapatita, mostrando os triângulos de cálcio e a localização deles em: (001/4) e (003/4).



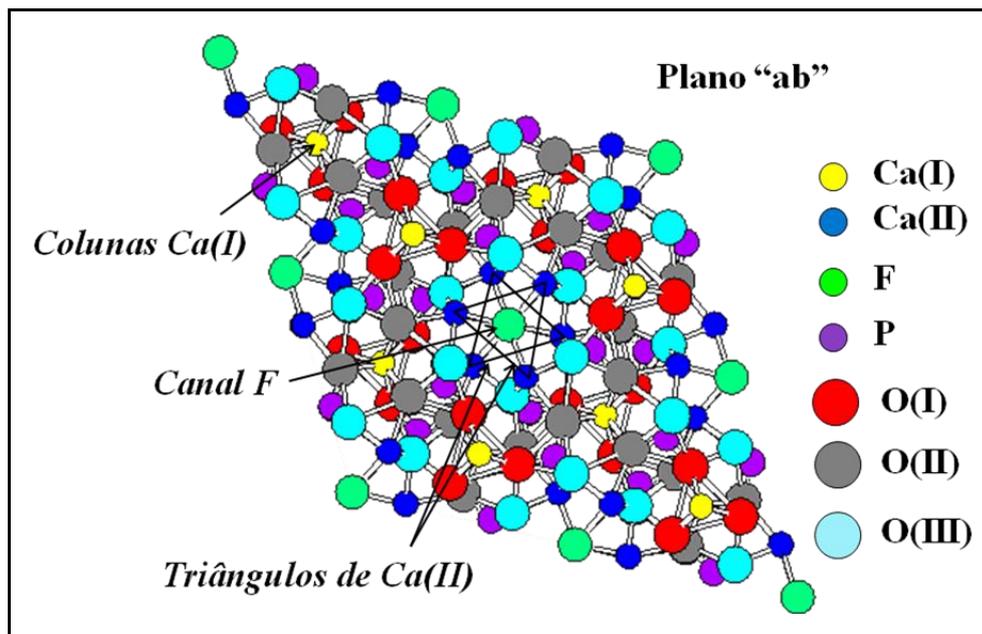
**Fig. 2.1-3:** Plano “ab” da estrutura da Hidroxiapatita mostrando os triângulos de  $\text{Ca}_{\text{II}}$  e as colunas  $\text{Ca}_{\text{I}}$ . (produzido por Dra. Joice Terra, comunicação pessoal).

A fluorapatita (FAp), com fórmula  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ , possui densidade  $3.216 \text{ g/cm}^3$  a  $22^\circ\text{C}$  e é posicionada no 5º lugar da escala de dureza de Mohs [33]; além de ter um ponto de fusão de  $1644^\circ\text{C}$  ela é termicamente muito estável, mais estável que a HAp. A Fluorapatita é menos solúvel que a HAp porém é mais resistente ao ataque ácido e de microorganismos. A estrutura cristalina da Fluorapatita como as demais apatitas, é similar à estrutura da hidroxiapatita, localizando-se o flúor no plano formado pelos triângulos de cálcio, como se mostra na **Fig. 2.1-4**.

Como é mostrado na **Fig. 2.1-4** e **2.1-5** os átomos de  $\text{F}^-$  localizam-se ao longo do eixo “c”, no centro dos triângulos de cálcio ( $\text{Ca}_{\text{II}}$ ). No caso da HAp os grupos  $\text{OH}^-$  situam-se fora do centro dos triângulos de cálcio, tanto pra acima como para baixo, **Fig. 2.1-1**; é por isto que a estrutura da FAp tem parâmetros de rede menores em relação aos da HAp.



**Fig. 2.1-4:** Plano “ac” da estrutura da Fluorapatita obtido da ICSD (Inorganic Crystal Structure Data).



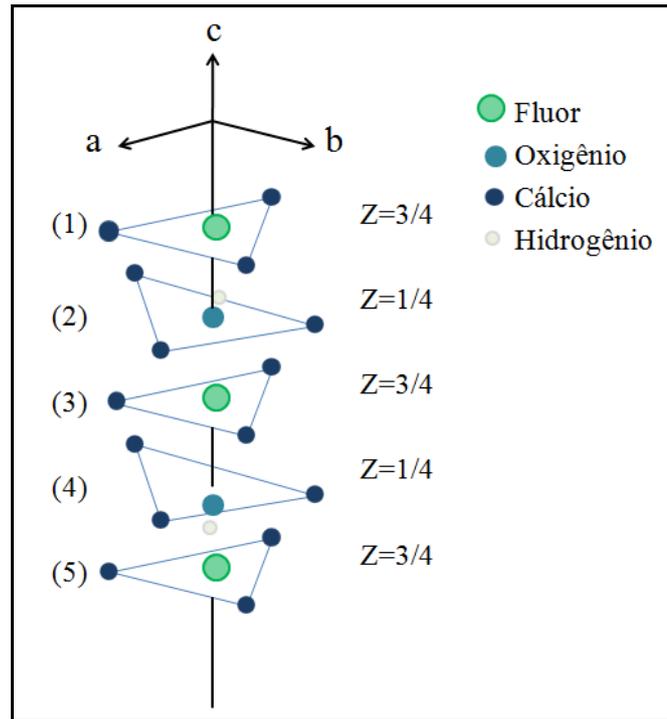
**Fig. 2.1-5:** Plano "ab" da estrutura da Fluorapatita obtido da ICSD (Inorganic Crystal Structure Data).

## 2.2 Hidroxiapatita Substituída com Flúor (FHAp)

Uma forma de modificar as propriedades físico-químicas da hidroxiapatita é substituindo parcialmente o OH<sup>-</sup> pelo F **Fig. 2.2-1**, isto é:



Dados da literatura mostram que a incorporação dos íons flúor dentro da estrutura da hidroxiapatita pode estimular a proliferação das células ósseas e aumentar a deposição dos minerais no osso [59]. Por outro lado, o material substituído apresenta uma melhor estabilidade no entorno biológico quando comparado com a HAp. Também tem sido demonstrado que este material dopado mostra melhor integração óssea e muito menos reabsorção que outros fosfatos de cálcio, segundo o trabalho de Gineste [60].



**Fig. 2.2-1:** Estrutura de uma hidroxiapatita com substituição parcial de  $\text{OH}^-$  por  $\text{F}^-$ , ao longo do eixo “c” de maior simetria da apatita de estrutura hexagonal  $\text{P6}_3/\text{m}$ .

Materiais com esta estequiometria apresentam leves mudanças principalmente nas medidas com espectroscopia de infravermelho (FTIR), quando comparado com a HAp. Estudos por Fowler [56] demonstraram que este tipo de estequiometria ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_{2-x}\text{F}_x$ ) (FHAp) as bandas em  $3535\text{ cm}^{-1}$  são características do grupo  $\text{OH}^-$  e não na posição em torno de  $3570\text{ cm}^{-1}$  como deveria de se esperar para uma HAp estequiométrica. A HAp substituída com flúor apresenta também vibrações em frequências de  $740$  e  $710\text{ cm}^{-1}$  devido às combinações nas transições de momentos de vibração em direções perpendiculares e paralelas ao eixo de maior simetria “c” da estrutura da apatita [56]. Bandas adicionais em  $3545$  e  $670\text{ cm}^{-1}$  também foram reportadas para este material dopado. As frequências em  $670\text{ cm}^{-1}$  revelam uma importante informação na quantidade do material substituído, isto é: quando o material dopado apresenta a banda em  $670\text{ cm}^{-1}$  com deslocamento maior que  $5\text{ cm}^{-1}$  pode-se dizer que o flúor predomina em relação as hidroxilas na estrutura ( $\text{F} > \text{OH}$ ), quando o material é rico em  $\text{OH}^-$  ( $\text{OH} > \text{F}$ ), esta banda se desloca para valores menores em  $5\text{ cm}^{-1}$ .

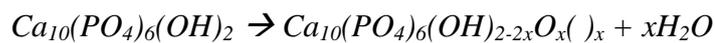
## 2.3 Tratamento Térmico e Mudanças de Fase da HAp

As características mecânicas de um material dependem muito de sua composição química como também da sua estrutura cristalina. Os tratamentos térmicos geralmente modificam a estrutura cristalina, dando-lhes características mecânicas apropriadas [34], melhorando especialmente a dureza, a resistência e a elasticidade.

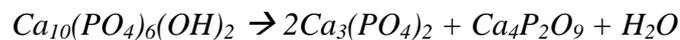
Tratamentos térmicos são utilizados para modificar a composição química superficial. Para isto acontecer, requiere-se atmosferas especiais no processo de calcinação. Por exemplo, quando a calcinação do material se faz sobre atmosfera de ar, átomos de carbono, nitrogênio e água podem se difundir na superfície do material, resultando na introdução destes átomos dentro da estrutura cristalina em forma de impurezas, dependendo muito do grau da temperatura de calcinação alcançada.

Quando uma HAp estequiométrica é submetida a tratamentos térmicos, diversas transformações na estrutura podem ser induzidas, isto é:

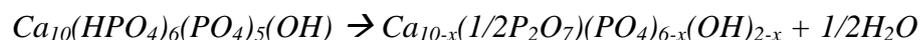
A HAp submetida a  $T < 250^\circ\text{C}$  resulta na perda de água e em outras moléculas fisicamente absorvidas ao material. Em temperaturas ( $T$ ) entre os  $250^\circ\text{C} < T < 400^\circ\text{C}$  a água de cristalização é perdida, provocando uma contração dos parâmetros de rede. Em  $T > 850^\circ\text{C}$  começa a sinterização da HAp e a desidratação transformando a HAp em uma HAp desidroxilada da forma:



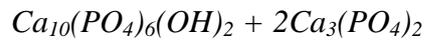
Em  $T > 1200^\circ\text{C}$  a estrutura da HAp já começa a se decompor, segundo a reação:



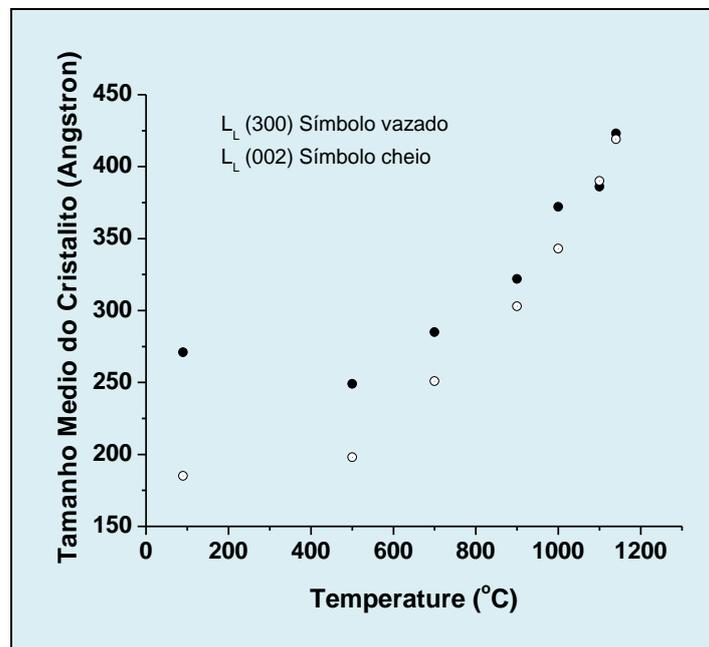
Em HAp's não estequiométricas a  $T < 550^\circ\text{C}$  já sofre transformações químicas da seguinte forma:



A  $T > 700^\circ\text{C}$  ocorre a decomposição do material em:



As HAp's com boas estequiometrias suportam altas temperaturas de calcinação. A calcinação provoca a densificação do material e o aumento no tamanho dos cristalitos, **Fig. 2.3-1**.



**Fig. 2.3-1:** Tamanho dos cristalitos da HAp estequiométrica em diferentes temperaturas de calcinação.

## 2.4 Técnicas de Deposição e Recobrimentos Nanoestruturados

O desenvolvimento de materiais biocompatíveis com grande resistência mecânica tem sido um dos focos da pesquisa na área dos biomateriais. Desde muitas décadas o titânio, aços inoxidáveis e ligas de cobalto-cromo têm sido amplamente utilizados como implantes dentais e ortopédicos por apresentar biocompatibilidade com o tecido e excelentes propriedades mecânicas tais como resistência à tração, rigidez e resistência à fadiga [31]. Entretanto, os metais exibem uma limitada bioatividade, não estabelecendo forte ligação química entre a

superfície do implante e o tecido ósseo. Esta característica pode resultar em problemas de fixação dos implantes metálicos e inadequadas respostas inflamatórias [25] após longos tempos de implantação, já que a presença de íons liberados pela oxidação de alguns implantes metálicos pode ser tóxica ou nociva ao tecido humano e provocar dores e inflamações [32].

O recobrimento de substratos metálicos com cerâmicas bioativas, como é o caso da HAp, tem sido proposto para aumentar a biocompatibilidade e a bioatividade dos metais em diferentes tipos de aplicações clínicas. Os recobrimentos com materiais bioativos de fosfatos de cálcio podem ser a solução para uma rápida estabilização dos implantes e a fixação permanente da prótese. Por isto, grandes esforços têm sido realizados no sentido de desenvolver novas metodologias para a produção de revestimentos de fosfatos de cálcio cerâmicos em substratos metálicos biocompatíveis visando melhorar a resposta clínica dos implantes ortopédicos e odontológicos, em procedimentos de substituição óssea.

A técnica de deposição como o plasma spray é uma das mais usadas para produzir recobrimentos de fosfatos de cálcio [26] devido a sua versatilidade e altas taxas de deposição, chegando até os microns por minuto. Entretanto, os recobrimentos de fosfatos de cálcio produzidos por esta técnica apresentam limitações tais como uma baixa cristalinidade, grande rugosidade e difícil controle da estequiometria. A grande espessura dos revestimentos pode diminuir a adesão ao substrato. Por isto, novos métodos de deposição de materiais bioativos em superfícies metálicas têm sido investigados. Dentre eles pode-se citar a deposição por feixe de íons assistidos, o sol-gel, a deposição por laser pulsado, eletroforesis, deposição biomimética, deposição eletroquímica, e magnetron sputtering [35].

A técnica de RF magnetron sputtering [20], [27], [36], [37], [57], tem mostrado vantagens das demais técnicas de deposição, sendo isto a principal motivação para o desenvolvimento deste trabalho.

## **2.5 Pulverização Catódica (Sputtering)**

A Pulverização Catódica ou sputtering é o processo de bombardeio iônico por transferência de momentum de partículas energéticas com os átomos de um alvo [38] **Fig. 2.5-1**; estas transferências de momentum têm sido modeladas como uma região com alta

concentração de átomos onde os íons bombardeadores rompem a ligação entre os átomos espalhando-os em todas as direções, alguns destes para trás [35].

O efeito de sputtering ocorre quando um gás inerte, geralmente gás de Argônio - por ser menos custoso [39] e de fácil acesso [38] - é ionizado por uma constante colisão de elétrons com energias maiores de 15.75 eV (energia de ionização do gás de Argônio), e acelerado por um forte campo elétrico entre um catodo (onde coloca-se o alvo ou “target”) e um anodo (onde fica o substrato). Estes efeitos fazem com que os íons de Argônio batam fortemente contra este catodo (alvo) ejetando elétrons, átomos, partículas e aglomerados de partículas.

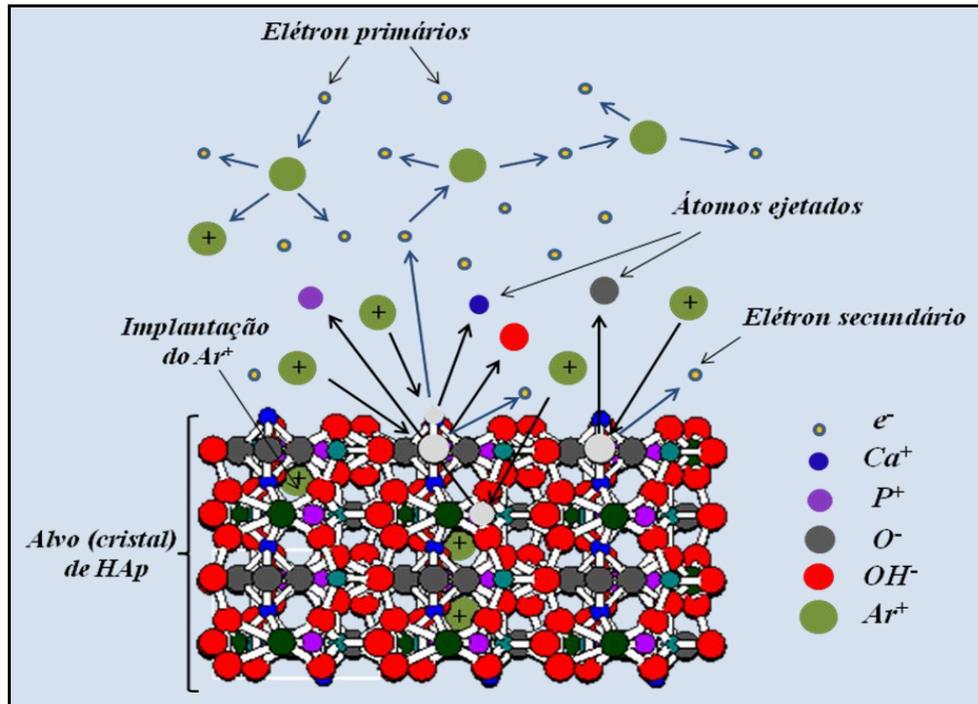
No processo de sputtering, quando ocorrem as colisões entre dois tipos de átomos de massas  $M_1$  e  $M_2$ , a fração máxima de energia transferida entre as partículas é:

$$\frac{4M_1M_2}{(M_1 + M_2)^2} \quad (\text{eq. 2-1})$$

O número de átomos pulverizados por íon ( $S$ ) depende diretamente desta energia transferida, eq. 2-1, da forma:

$$S = \frac{k}{\lambda} \times \frac{4M_1M_2}{(M_1 + M_2)^2} \times \frac{E_i}{E_b} \quad (\text{eq. 2-2})$$

A variável ( $S$ ) aumenta com a energia do íon ( $E_i$ ) [40] e diminui com a energia de enlace dos átomos do alvo ( $E_b$ );  $k$  é uma constante de proporção e  $\lambda$  é o recorrido livre médio dos íons dentro do alvo, que é uma função da massa, energia e propriedades do material [39], [41].



**Fig. 2.5-1:** Processo de *sputtering* num alvo de HAp. A estrutura da HAp foi obtida da ICSD (Inorganic Crystal Structure Data).

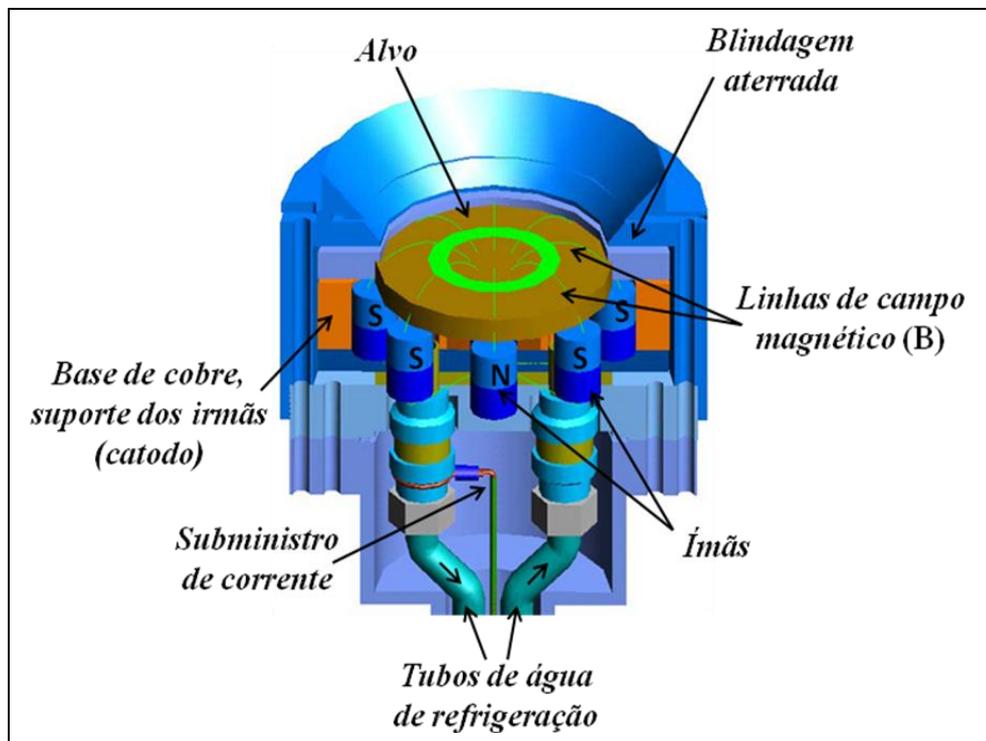
O número de átomos pulverizados ( $S$ ) aumenta com o número atômico dos átomos do alvo ( $Z_t$ ), diminui com o aumento da pressão dos gases de ionização (Argônio) [39] e muda com o ângulo de incidência dos íons ( $\phi$ ) [40].

Por outro lado, as partículas (íons) devem ter energia suficiente para ejetar átomos do alvo, por isso estudos teóricos e experimentais estabelecem um conceito de limite de pulverização que determina a energia mínima com que devem incidir as partículas ionizadas no alvo para produzir-se a ejeção dos átomos; esta energia e o fluxo de cargas localizam-se entre as fachas de 1-5 kV com densidade de corrente elétrica entre 1-10 mA/cm<sup>2</sup> [42].

Em geral, as colisões dos íons com o alvo (catodo) produzem a erosão do material e uma emissão de íons secundários com cargas positivas ou negativas. Além disto, ocorre um aumento da temperatura do alvo, emissão de radiação, emissão de elétrons secundários e também a implantação de íons no alvo.

## 2.5.1 Magnetron Sputtering

O magnetron usa uma combinação de um campo magnético constante e um campo elétrico variável que permite energizar as partículas **Fig. 2.5-2**, assim como também confiná-las, aumentando o número de partículas por unidade de tempo que colidem com o alvo. O confinamento do movimento dos elétrons secundários pelo campo magnético gerado pelos ímãs contribui para a produção de um número maior de íons aumentando, assim, a eficiência do sputtering [42].



**Fig. 2.5-2:** Esquema de um canhão magnetron [36].

Os ímãs permanentes no magnetron são colocados atrás do catodo (alvo) de tal forma que o campo magnético sobre a superfície do alvo seja da ordem de alguns Gauss. Sob a aplicação de um campo elétrico ( $E$ ) transversal ou paralelo ao campo magnético ( $B$ ) geram-se forças de Lorentz que levam os elétrons no plasma a descreverem movimentos helicoidais ao redor das linhas da força magnética [43], e perpendicular aos dois campos  $E$  e  $B$ . Além disto, o campo magnético obriga as trajetórias dos elétrons a serem confinadas em regiões muito próximas à superfície do alvo, o que resulta em altas taxas de extração do material alvo.

Outro parâmetro importante no processo do sputtering é a pressão na câmara de deposição. Uma baixa pressão evita que o gás residual gere uma contaminação do recobrimento depositado, além disso esta baixa pressão aumenta o livre caminho médio das partículas (íons bombardeando o alvo). Esta condição também permite que as partículas ejetadas do alvo alcancem o substrato com a suficiente energia para formar o recobrimento adequado. Também, se a pressão na câmara é demasiado baixa, não se criaram as suficientes ionizações para manter a descarga resultando na extinção do plasma. Por isto, a vantagem de um sputtering utilizando um campo magnético é permitir uma deposição a pressões mais baixas.

## 2.5.2 Sputtering Reativo

Neste processo utiliza-se uma mistura de gases que reagem quimicamente com o material depositado no substrato durante o transporte dos átomos ejetados na superfície do recobrimento. Os gases reativos podem ser oxigênio ( $O_2$ ) ou nitrogênio ( $N_2$ ).

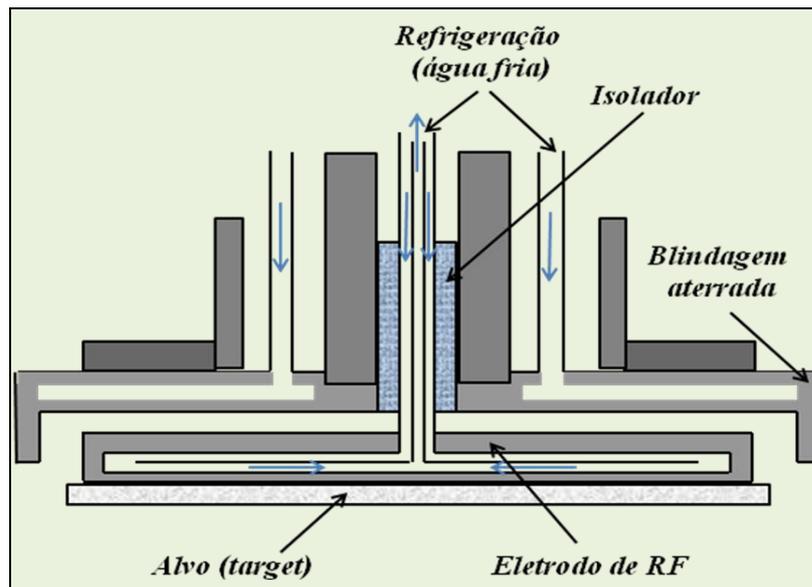
O papel do gás reativo depende muito da pressão e de sua atividade química, as quais são determinantes para o controle da estequiometria do recobrimento depositado [40].

No processo de sputtering reativo utilizam-se pequenas quantidades de  $O_2$  nas quais a velocidade dos elétrons é reduzida pela presença dos átomos do gás reativo. Estas colisões entre os elétrons e os átomos do gás reativo produzem dois íons  $O^-$  [43], que são capturados pelos íons positivos de  $Ar^+$  o qual freia a produção da pulverização no alvo fazendo com que a deposição seja mais lenta e controlada.

## 2.5.3 Sputtering por Radio Freqüências (RF)

Uma fonte de radio freqüências (RF) é aplicada ao eletrodo catodo [39] **Fig. 2.5-3**, para pulverizar alvos isolantes e possibilitar a deposição de revestimentos nanoestruturados a partir destes alvos não condutores. Nesta técnica, potências com altas freqüências alternadas

são usadas para neutralizar a superfície isolante do alvo com os íons do plasma. Considerando que a voltagem de RF aplicada no catodo muda de fase com o tempo, o eletrodo assumiria alternadamente potencial negativo e positivo. Conseqüentemente, tanto elétrons alcançam o eletrodo quando este estiver positivo quanto os íons positivos ( $Ar^+$ ) alcançam o eletrodo quando ele estiver negativo [40].



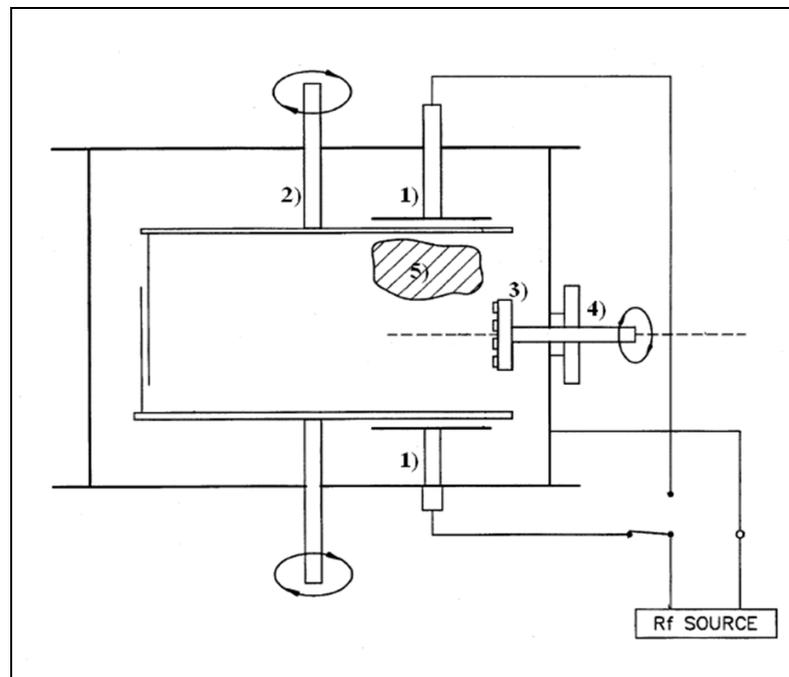
**Fig. 2.5-3:** Secção lateral de um catodo típico de RF.

Segundo a Federal Communications Commission, as fontes de RF padrões para uso comercial devem ser de 13.56 MHz. Nesta frequência a voltagem média aplicada aos elétrons é aproximadamente igual à amplitude da voltagem da RF ( $V_0$ ). Os íons respondem a esta amplitude da voltagem ( $V_0$ ), sendo acelerados até o eletrodo, catodo (onde fica o alvo), a partir da zona de maior confinamento do plasma, para serem pulverizados através desta voltagem ( $V_0$ ) [39].

Um campo magnético implantado aos eletrodos ajuda a manter e estabilizar as descargas em altas frequências provocadas pela fonte de RF. Isto leva a um aumento da temperatura dos eletrodos, o que pode ser evitado por um adequado sistema de refrigeração com água fria ( $\sim 17^\circ\text{C}$ ), garantindo assim o bom funcionamento dos ímãs. Sem um sistema de refrigeração adequado as altas temperaturas desenvolvidas durante o processo de sputtering podem chegar à temperatura de Curie ( $T_c$ ), anulando assim o campo magnético e também danificando os alvos [36].

## 2.6 RF Magnetron Sputtering não Alinhado (off-axis)

Uma alternativa para se obter recobrimentos com bom controle da deposição e evitar o efeito do backspattering (onde os íons positivos de alta energia alcançam o substrato ejetando parte do recobrimento depositado) é colocar o substrato adjacente ao catodo (alvo) e não diretamente na frente do alvo. Isto é, colocar o substrato em ângulo de  $90^\circ$  (graus) em relação aos magnetrons **Fig. 2.6-1**.



**Fig. 2.6-1:** Desenho esquemático de um diodo pulverizador de RF não alinhado[61].

A **Fig. 2.6-1** representa o sistema desenvolvido por Robert G. Ahonen [61], que patentou este tipo de sistema. Nela se utilizam diodos de RF (1) de tal forma que os alvos estejam opostos e não alinhados com um substrato (3) que está constantemente girando por um mecanismo localizado no tubo de porta amostras (4). Dois obturadores (2) foram também utilizados para testar as taxas de deposição neste equipamento.

Com esta nova geometria evitam-se as colisões diretas com os íons de altas energias que são ocasionalmente liberados desde o alvo. Desta forma o processo de pulverização é menos destrutivo, alcançando altas qualidades nas deposições e produção dos recobrimentos.

Com um bom posicionamento do substrato, próximos aos diodos alcançaram-se altas taxas de deposição, assim como também uma melhoria na qualidade e uniformidade dos recobrimentos obtidos. Um exemplo da eficiência deste tipo de pulverização catódica com esta nova geometria foi a deposição de recobrimentos a partir de dois discos de ferro usados como alvos; nela obteve-se máximas taxas de deposição de até 50 vezes maior que as obtidas com as técnicas de pulverização catódicas convencionais [42].

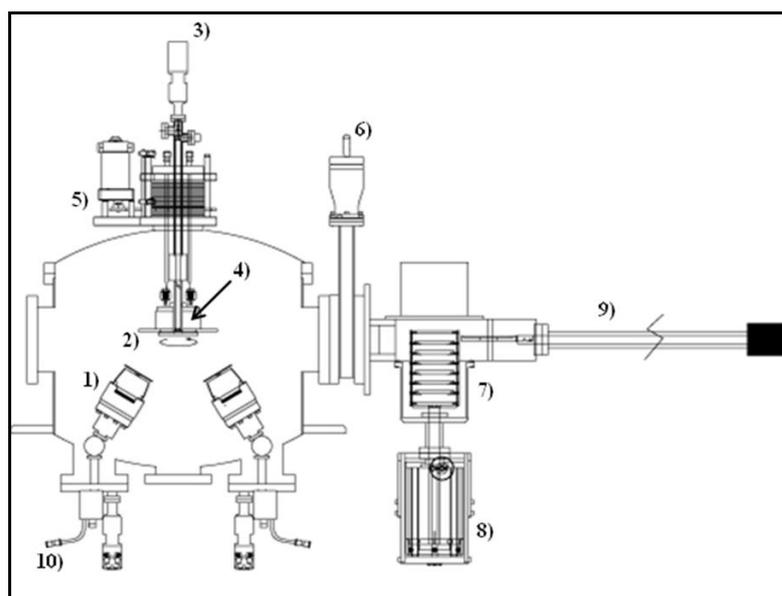
## **2.7 RF Magnetron Sputtering para a Produção de Recobrimentos Nanoestruturados de Hidroxiapatita**

Diversos artigos detalharam o uso da técnica de RF magnetron sputtering, **Fig. 2.7-1**, para a produção de recobrimentos de fosfatos de cálcio com propriedades mecânicas e químicas adequadas [18], [24], [26], [29], [37], [44]. A principal vantagem de utilizar esta técnica em comparação com as demais é a boa aderência, recobrimentos densos e uniformes e com controladas taxas de deposição [44]. Mas os recobrimentos feitos com a técnica de RF magnetron sputtering (de catodo-alvo direto ao substrato) ainda são de baixa cristalinidade e com estequiometrias não adequadas, precisando de tratamentos térmicos em altas temperaturas para ajustar a estequiometria e transformá-los a uma Hidroxiapatita cristalina [29], [45], **Tab. 2.7-1**.

Além disto, o método de RF magnetron sputtering (pulverização catódica convencional) trabalha com baixas taxas de deposição, produzindo um forte aquecimento do substrato causado pelo bombardeio dos elétrons e íons positivos. Estes íons positivos que alcançam o substrato são capturados pelos íons negativos provenientes dos óxidos cerâmicos como o  $O^-$  que resulta da pulverização da HAp (processo chamado de backsputtering) [36].

**Tab. 2.7-1:** Alguns trabalhos realizados sobre a produção de recobrimentos (revestimentos) nanoestruturados de HAp usando a técnica de RF Magnetron Sputtering.

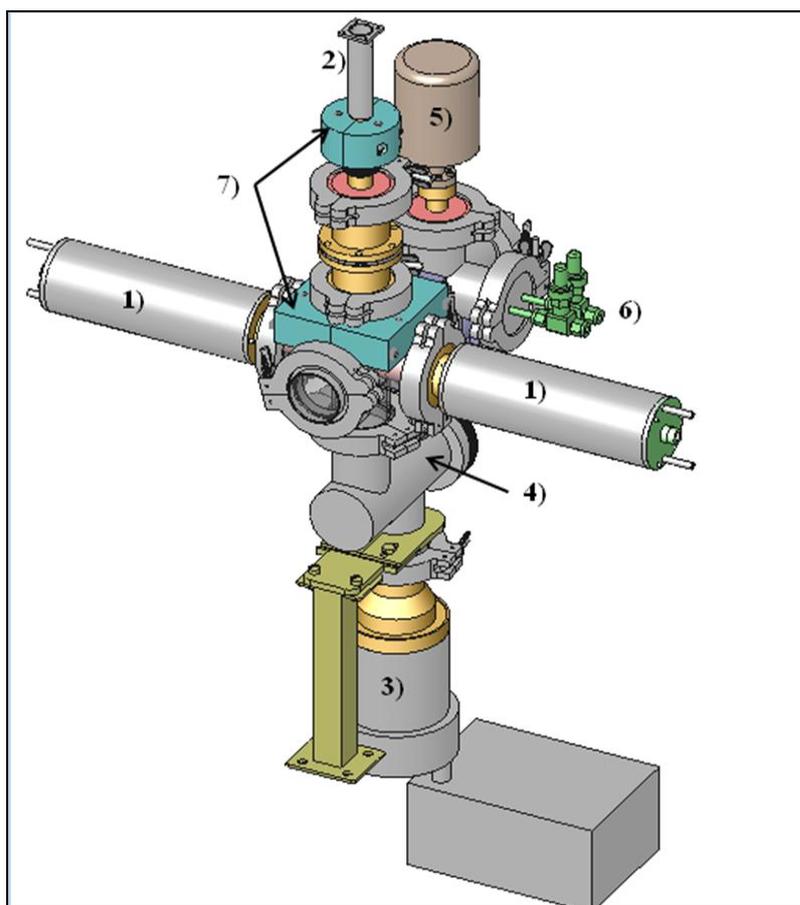
Trabalhos e Artigos	Características de Deposição	Resultados
	<b>Sputtering Sistema Convencional</b>	
E. van der Wal [28]	Fizeram-se recobrimentos de Ca-P a temperatura ambiente com taxas de deposição em torno dos 2nm/min.	Obtiveram-se recobrimentos não cristalinos de HAp com razão molar Ca/P entre os 0.6 – 4.7, precisando de tratamentos térmicos a 650°C para melhorar sua cristalinidade.
J.Z. Shi [27]		Recobrimentos de Ca-P amorfos, se aplicando tratamento térmico a 800°C e se observando fases de CaO.
V. Nelea [26]	Os recobrimentos foram elaborados com uma taxa de deposição de 15Å/min em substrato aquecido a 550°C in-situ.	Obtiveram-se recobrimentos de HAp com tamanho de cristais na ordem dos 20-30 nm na reflexão (002) da HAp. Se Observou fases de CaO.
Shuyan Xu [25]	Recobrimentos de HAp tratados termicamente in-situ a diferentes temperaturas. Utilizou-se um DC bias para melhorar a estequiometria dos revestimentos.	Se mostrou baixa cristalinidade das amostras de HAp mas com razões Ca/P perto do valor estequiométrico (Ca/P = 1.67).
R. Snyders [24]	Recobrimentos feitos com taxas de deposição de 0.5 nm/min.	Obtiveram-se recobrimentos amorfos de HAp com estruturas monoclínica e hexagonal. Após tratamento térmicos de 550°C se obteve uma fase cristalina da HAp com estrutura hexagonal.
	<b>Sputtering de alvos opostos (off-axis)</b>	
A. Mello [19], [36]	Fizeram-se revestimentos de HAp a temperatura ambiente com taxas de deposição de 5nm/min. Não se usou um DC bias.	Obtiveram-se recobrimentos de HAp cristalinos com textura em (002) e com tamanho de cristalitos de 55 nm.



**Fig. 2.7-1:** Esquema de um sofisticado RF-Magnetron Sputtering (sistema convencional de alvo direto ao substrato). 1) Magnetrons de RF, 2) Substrato, 3) Tubo porta amostras com sistema giratório, 4) Aquecedor de substrato, 5) sistema DC bias, 6) Válvula de alto vácuo, 7) Porta Substratos tipo cassete, 8) Piston, 9) Manipulador e 10) válvulas dos gases.

Propostas para a superação das limitações do método de pulverização catódica para a deposição de recobrimentos estequiométricos de hidroxiapatita foram lançadas por Mello [36] e Hong [19]. Os autores desenvolveram um sistema de pulverização catódica (RF magnetron sputtering) com uma nova geometria apropriada à produção de revestimentos de HAp **Fig.2.7-2**, em substratos variados. O novo equipamento foi baseado no método de RF magnetron sputtering não alinhado (off axis), com uma geometria que evita principalmente o backspattering e aumenta o confinamento do plasma.

Uma primeira versão do equipamento foi construída no Departamento de Física e Astronomia da Universidade de Northwestern e uma segunda versão foi projetada e construída no CBPF. Com este novo sistema foi possível produzir recobrimentos de HAp mais homogêneos, com bom controle da espessura, melhor adesão entre o recobrimento e o substrato, melhor controle estequiométrico e de cristalinidade nos recobrimentos [19], [36].



**Fig. 2.7-2:** Sistema RF Magnetron Sputtering construído no CBPF para a produção de recobrimentos de HAp [36].

O sistema da **Fig. 2.7-2** tem como partes principais: 1) Dois Magnetrons de RF opostos, 2)Tubo de Porta amostras com sistema de aquecimento, 3) Bomba turbo molecular acoplada a uma bomba mecânica, 4) Válvula de alto vácuo, 5) Manômetro capacitivo para as medidas das pressões dos gases, 6) Válvula dos gases de Argônio e Oxigênio, e 7) Trocadores de calor.

## 2.8 Difração de Raios X (XRD)

Os raios X são um tipo de radiação eletromagnética da mesma natureza que a luz, mas de comprimento de onda muito mais curto, na ordem dos Angstroms ( $\text{Å} = 10^{-10} \text{ m}$ ). Os raios X se produzem quando uma partícula carregada eletricamente, com a suficiente energia cinética, é rapidamente acelerada aumentando ou diminuindo a velocidade ou cambiando também a direção da velocidade **Fig. 2.8-1**. Quando estas partículas carregadas (geralmente elétrons) são freadas violentamente sobre um “Alvo” de um *tubo de raios X*, parte da energia destas partículas se transforma em radiação; esta radiação é chamada de raios X de freamento ou *bremsstrahlung*.

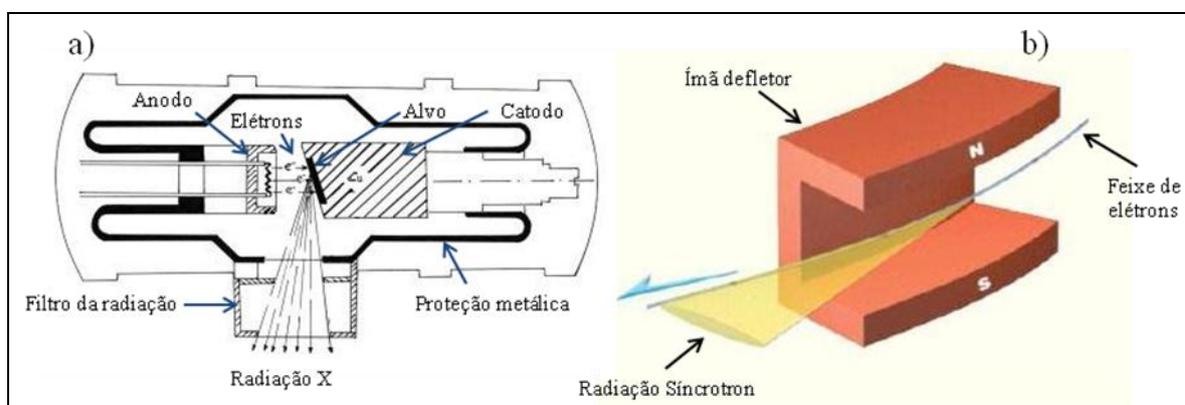
Os raios X usados em técnicas de difração têm comprimentos de onda nos rangos de 0.5 - 2.5 Å. Segundo a teoria quântica, a radiação eletromagnética pode considerar-se tanto um movimento ondulatório como um feixe de partículas chamadas fótons. Cada fóton leva associado uma energia  $h\nu$ , onde  $h$  é a constante de Planck ( $6.63 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$ ), com isto estabelece-se um vínculo entre as duas teorias para calcular a frequência do movimento ondulatório ( $\nu$ ) a partir da energia do fóton e vice-versa, sendo importante na difração de raios X como em outros efeitos de interação com a matéria (colisão onda-partícula).

A radiação obtida de um *tubo de raios X* convencional (raios X de freamento) depende do metal usado como alvo. *Linhas características* aparecem quando a voltagem de um tubo de raios X supera certo valor crítico, agrupam-se em conjuntos denominados **K**, **L**, **M**, etc, em ordem do comprimento de onda ( $\lambda$ ) crescente. Para um alvo de *Cu* as linhas **K** têm um  $\lambda$  aproximadamente de 1.54 Å e são as mais utilizadas em técnicas de difração; as demais linhas tem comprimentos de ondas ainda mais longas.

Um fator importante nas medidas de difração de raios X de amostras com recobrimentos é a quantidade dos fótons incidentes. Os difratômetros convencionais utilizam

tubos de raios X que geram radiações com baixa intensidade do feixe e com energia fixa (já que depende do material alvo), desfavorecendo a análise de amostras com pequena massa como os recobrimentos nanoestruturados. Estas limitações podem ser resolvidas utilizando-se a difratometria dos raios X a partir de radiação síncrotron, que permite combinar alta intensidade de feixe de raios X de várias ordens de grandeza maiores que os difratômetros convencionais e com o uso de energias de fótons variáveis.

A radiação síncrotron é produzida quando partículas carregadas (geralmente elétrons) de alta energia cinética são aceleradas mudando principalmente sua direção por meio de sistemas de ímãs defletores que estão localizados ao redor de todo um circuito fechado (anel síncrotron). Cada elétron dentro do anel síncrotron (dos milhares de elétrons injetados no anel síncrotron) ao mudar sua direção emite um fóton de energias comparadas aos da radiação X. É por isto que o uso da radiação síncrotron leva a ganhos consideráveis na intensidade e na resolução dos padrões de difração, favorecendo o estudo especialmente de partículas com pouca massa e de ordens nanométricas como os recobrimentos.

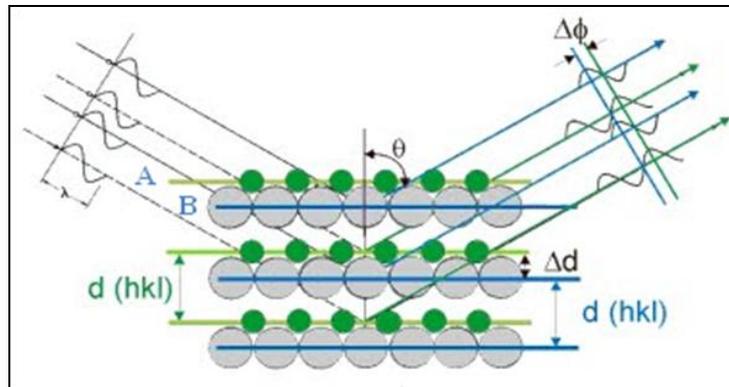


**Fig. 2.8-1:** Esquema de um, a) tubo de raios X utilizado num difratômetro convencional, e de um b) Ímã defletor utilizado na linha de XRD de luz síncrotron.

Nos processos de interação dos raios X com a matéria, difração de raios X, os feixes de radiação são desviados mudando só as direções da onda incidente quando eles passam por espaços próximos aos do tamanho do comprimento de onda ( $\lambda$ ) da radiação. A **Fig. 2.8-2** mostra uma secção de um cristal com seus átomos dispostos em um conjunto de planos paralelos **A**, **B** separados por uma distância  $d_{hkl}$ . Assumimos que o feixe de raios X é perfeitamente monocromático e paralelo ao comprimento de onda  $\lambda$  que incide sobre o cristal em um ângulo  $\theta$ , chamado ângulo de Bragg:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (\text{eq. 2-3})$$

Esta lei de Bragg, **eq. 2-3**, é a base para as análises de cristalografia dos materiais, sendo usada para a identificação das posições angulares dos picos de difração e a localização dos planos cristalográficos, determinando assim as possíveis fases presentes nela. A partir dela também é possível determinar parâmetros microestruturais do material, tais como o tamanho médio dos cristalitos e as tensões presentes nos cristalitos.



**Fig. 2.8-2:** Descrição do modelo de Bragg para planos formados com distintos tipos de átomos.

A equação de Scherrer [46], **eq. 2-4**, estabelece uma relação entre a *largura de linha* ( $\beta$ ), associada a um pico em uma dada *reflexão* ( $hkl$ ) e o tamanho médio dos cristalitos ( $D_{hkl}$ ).

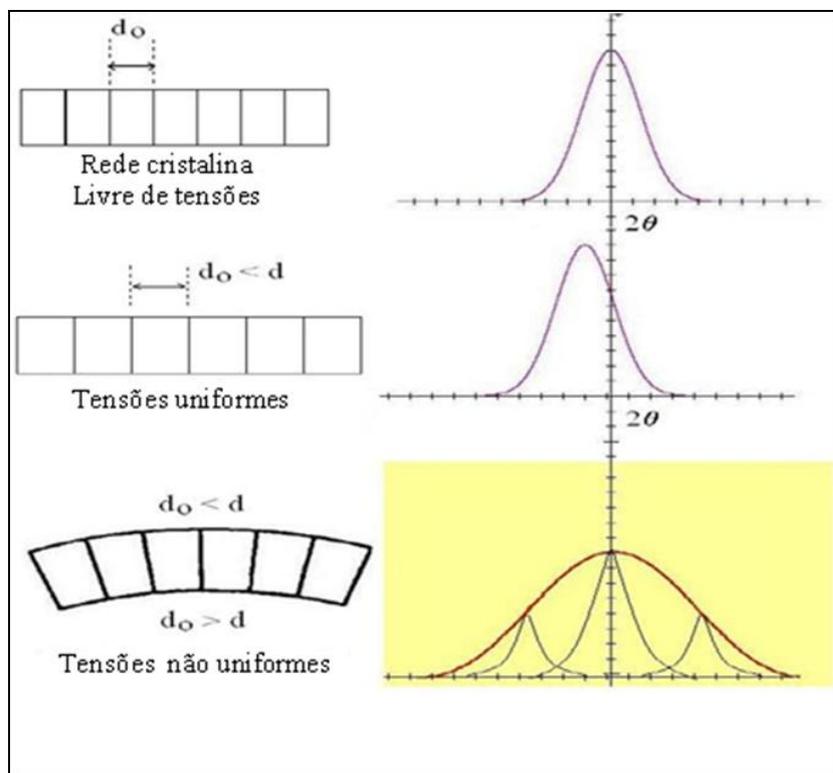
$$D_{hkl} = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta_\beta} \quad (\text{eq. 2-4})$$

onde  $\theta_\beta$  é o ângulo de Bragg localizado na reflexão  $hkl$  e  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação X.

Com a equação de Stokes – Wilson [46], **eq. 2-5**, se determinam as tensões ( $\eta_{hkl}$ ) uniformes e não uniformes, que dependem e se determinam também da posição  $\theta$  (ângulo de Bragg).

$$\eta_{hkl} = \frac{\beta}{4 \tan \theta_{\beta}} \quad (\text{eq. 2-5})$$

Quando um cristalito se submete a uma tensão uniforme perpendicular aos planos de difração, o espaço entre os planos ( $d_{hkl} = d_o$ ) aumentará ( $d_o < d$ ) e, segundo se deduz a lei de Bragg, o pico de difração se deslocará para ângulos mais baixos, **Fig. 2.8-3**. Se a tensão não é uniforme, terá zonas com espaços entre planos maiores e menores ao de uma amostra sem tensão ( $d_o$ ), produzindo-se uma maior largura de linha do pico de difração.



**Fig. 2.8-3:** Esquema das diferentes tensões sobre a rede cristalina e o efeito na posição dos picos de XRD [46].

A largura e a forma dos picos de um difratograma é o resultado da combinação de fatores instrumentais além dos fatores baseados na microestrutura das amostras. Assim, os fatores instrumentais se relacionam ao caráter monocromático, divergências no feixe e largura das janelas, entre outros. Além disto, as características estruturais das amostras também aumentam as larguras de linha dos picos; cristalitos com tamanhos da ordem entre os 10 e 500 *nm* produzem padrões de difração bem definidos, enquanto cristalitos menores que 10 *nm*

produzem reflexões difusas e com maior largura nos picos, chegando a ser difícil distinguir-se suas intensidades frente ao nível de radiação de fundo [47].

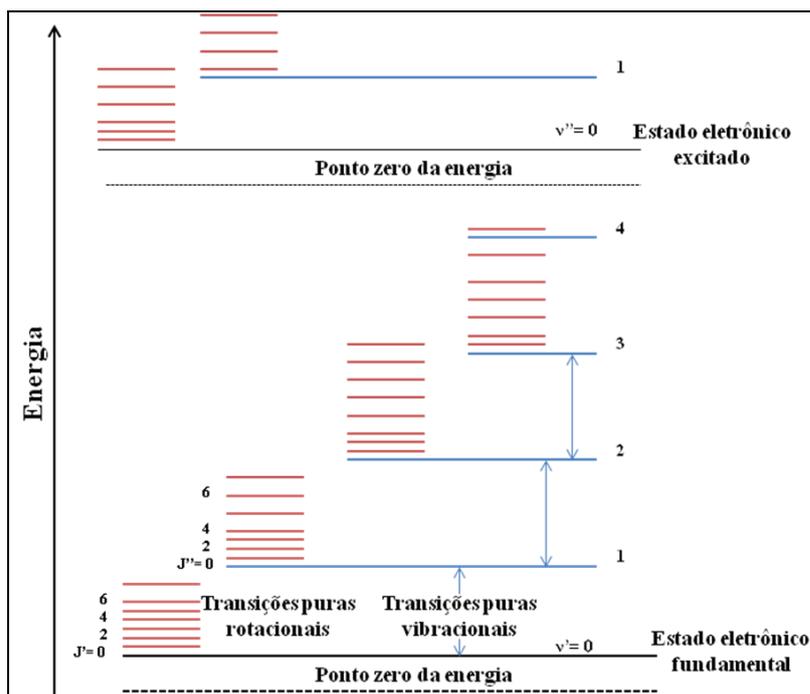
Outro fator importante nos estudos dos recobrimentos são as orientações preferenciais, as quais têm uma grande influência sobre as intensidades em cada reflexão. Cada cristalito em um agregado policristalino tem normalmente uma orientação cristalográfica diferente à de seus vizinhos. Considerado como um todo, as orientações de todos os cristalitos podem estar aleatoriamente distribuídas ou podem tender a agrupar-se, em maior ou menor grau ao redor de uma ou várias orientações preferenciais.

Neste trabalho os padrões de difração foram usados para identificar as fases cristalinas, as dimensões, tensões e orientações preferenciais dos cristalitos [48] presentes nos recobrimentos dos materiais cerâmicos de HAp e FHAp.

## **2.9 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)**

As técnicas espectroscópicas são usadas para estudar a interação da radiação eletromagnética com a matéria, sendo um dos seus principais objetivos o estudo dos níveis de energia dos átomos ou moléculas, **Fig. 2.9-1**. Normalmente as transições eletrônicas são situadas na região do ultravioleta ou visível, enquanto as vibracionais na região do infravermelho e as rotacionais na região de microondas. A região do infravermelho (100 a  $10000\text{ cm}^{-1}$ ) pode ser dividida em regiões quanto a seu número de onda, sendo a região do infravermelho médio ( $4000\text{ a }400\text{ cm}^{-1}$ ) a mais usada em medidas de espectroscopia.

Na espectroscopia de infravermelho, a condição para que ocorra uma absorção da radiação é a variação do momento de dipolo elétrico da molécula como consequência de seu movimento vibracional ou rotacional (o momento de dipolo é determinado pela magnitude da diferença de cargas e a distância entre os dois centros de cargas). Somente nessas circunstâncias o campo elétrico interage com a molécula originando os espectros de infravermelho. Isto é, pode-se dizer que o espectro de absorção no infravermelho tem origem quando a radiação eletromagnética incidente tem uma componente com frequência correspondente a uma transição entre os dois níveis vibracionais.

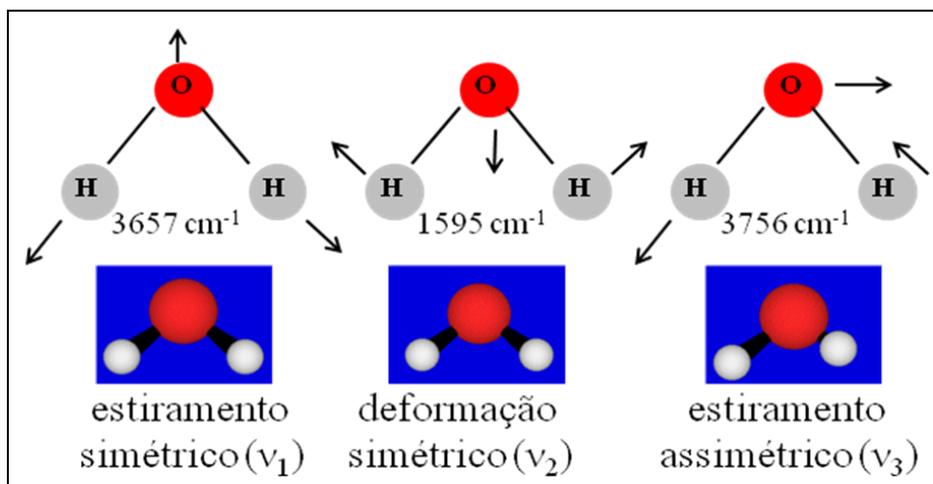


**Fig. 2.9-1:** Níveis de energia de uma molécula diatômica [49].

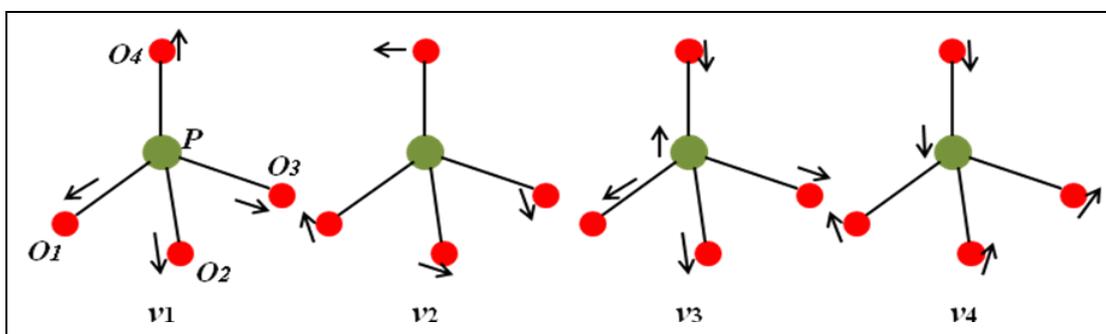
Em uma molécula de  $N$ -átomos, os possíveis modos normais de vibração podem ser de: i)  $3N-6$ , onde 6 representa as coordenadas que são requeridas para descrever os movimentos das translações e rotações de todas as moléculas não lineares, e ii)  $3N-5$  para moléculas lineares, já que nestes casos não existe uma livre rotação ao redor do eixo molecular [49]. Na prática, nem sempre o número de modos normais de vibração corresponde ao número de bandas observadas no espectro. Isso ocorre devido à existência de vibrações de mesma energia (degenerescência), apresentando a mesma frequência e, conseqüentemente, a mesma posição no espectro.

Além das frequências associadas às vibrações normais, frequências adicionais podem aparecer no espectro, resultantes dos seguintes fatores: i) *Sobretons (overtone)* - bandas com valores de frequência correspondentes a múltiplos inteiros daqueles das vibrações normais. Por exemplo, seja  $\nu$  o valor da frequência de um dado modo normal de vibração, os sobretons vão aparecer com valores aproximados de  $2\nu$ ,  $3\nu$ , etc. ii) *Bandas de combinação* - são combinações lineares das frequências normais ou múltiplos inteiros destas. Por exemplo, sejam  $\nu_a$  e  $\nu_b$  valores de frequência de modos normais de vibração, podem ocorrer as bandas de combinação  $(\nu_a + \nu_b)$ ,  $(\nu_a - \nu_b)$ ,  $(\nu_a + 2\nu_b)$ , etc. Em todos os casos as intensidades dessas bandas serão menores quando comparadas com as dos modos normais.

As vibrações moleculares também podem ser classificadas em deformação axial (ou de estiramento) e deformação angular, e podem ser simétricas ou assimétricas, **Fig. 2.9-2** e **Fig. 2.9-3**.



**Fig. 2.9-2:** Modos de vibração da molécula de água.



**Fig. 2.9-3:** Modos de vibração do  $\text{PO}_4^{3-}$ .

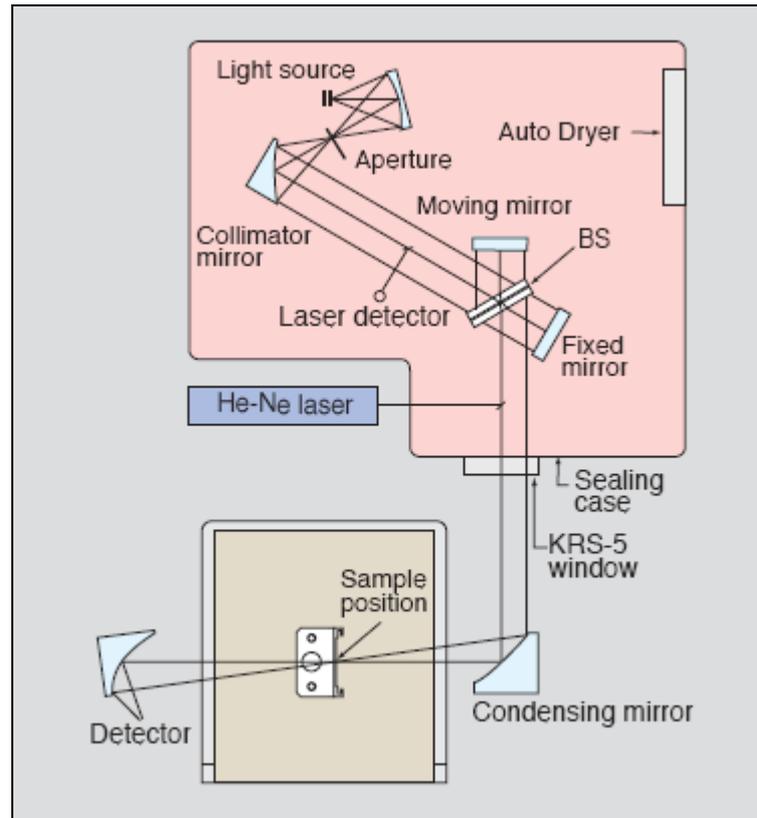
As frequências das vibrações de dois núcleos ( $\nu$ ) em uma molécula diatômica, segundo Nakamoto [49], podem ser reduzidas na forma:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{K}{\mu}} \quad (\text{eq. 2-6})$$

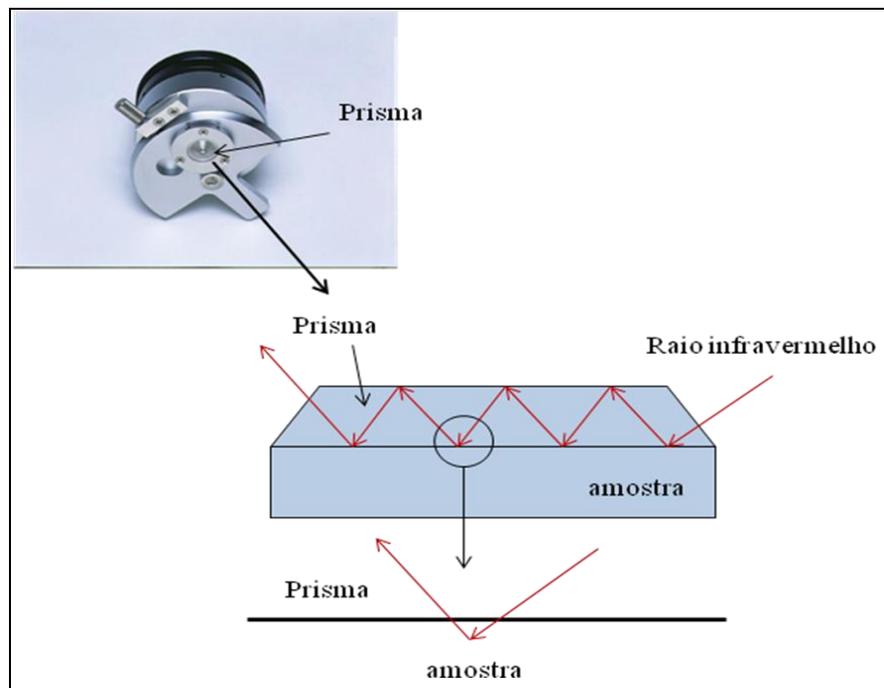
Nesta equação,  $\nu$  é um número quântico de vibração e pode ter os valores de 0,1,2,...;  $K$  é a força constante da vibração (ou força constante de enlace) e  $\mu$  é a massa reduzida dos átomos enlaçados.

Para a detecção das bandas vibracionais no infravermelho utiliza-se espectrômetros por transformada de Fourier. A espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) se baseia na utilização de um interferômetro de Michelson, **Fig. 2.9-4**. Nesse sistema, a radiação de uma fonte monocromática hipotética é dividida em dois feixes, cada um correspondendo idealmente a 50% do original, pelo "beam splitter" (divisor de feixe). Um dos feixes segue em direção ao espelho de posição fixa no qual reflete de volta para o "beam splitter", onde parte deste feixe reflete de volta para a fonte e parte vai para o detector. O outro feixe parte do "beam splitter" em direção ao espelho móvel. O espelho móvel também reflete este feixe, onde parte do feixe volta para a fonte e para o detector. Se a posição do espelho móvel é tal que os dois feixes percorrem a mesma distância antes de chegar ao detector, então os dois feixes estão em fase, reforçando um ao outro (interferência construtiva) e, neste caso, a energia que chega ao detector será máxima. Por outro lado, se a posição do espelho móvel for tal que o caminho de um dos dois feixes seja diferente daquele outro, então os dois feixes estarão  $90^\circ$  fora de fase, cancelando um ao outro (interferência destrutiva), e a energia que chega no detector, nesse caso, será mínima. Portanto, a transformada de Fourier melhora a relação sinal-ruído e também o poder de resolução [50]. Os espectros de infravermelho são essenciais, considerados para estudar as propriedades físico-químicas da hidroxiapatita e identificar a composição química a partir dos grupos funcionais associados a estes biomateriais na forma de pó ou como recobrimentos nanométricos.

Para os recobrimentos nanométricos, a técnica por Refletância Total Atenuada (ATR) é recomendada, **Fig. 2.9-5**. Nela a reflexão total de uma onda de infravermelho (IR) se produz quando a onda entra em contato com um cristal (prisma) de alto índice de refração. As ondas de IR são incididas sobre o cristal em ângulos maiores que o ângulo crítico (ângulo que induz a total reflexão) quando o cristal se mantém em contato com a amostra, registrando-se os espectros de IR produzidos pelo recobrimento.



**Fig. 2.9-4:** Interferômetro de Michelson utilizado em um equipamento de FTIR.



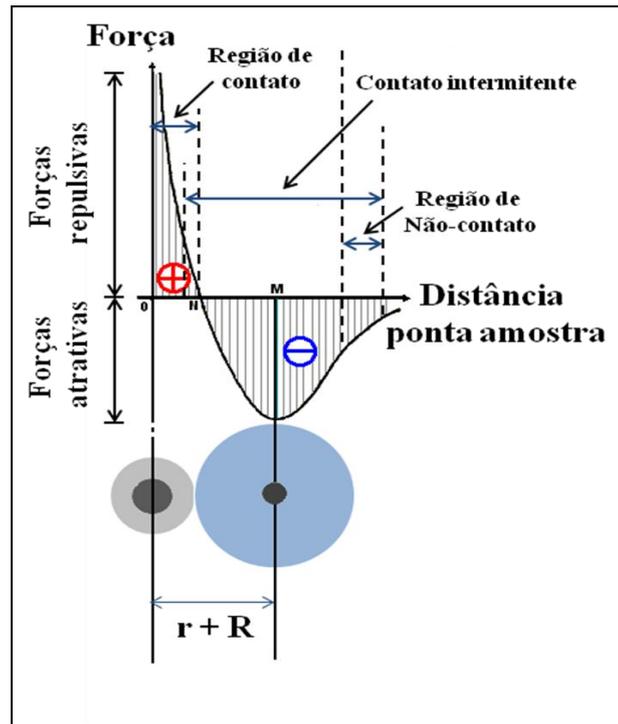
**Fig. 2.9-5:** Lente e forma de funcionamento da técnica de FTIR por ATR. A lente é um prisma de alto índice de refração.

## 2.10 Microscopia de Força Atômica (AFM)

A microscopia de varredura de força SFM (Scanning Force Microscope) é uma das técnicas que deu origem à Microscopia de Força Atômica (AFM – Atomic Force Microscopy) [51]. A técnica de SFM baseia-se na detecção dos sinais produzidos pela deflexão de uma ponta de dimensões micrométricas. A ponta é ligada a uma base, haste ou cantilever, que é defletida por forças presentes durante a aproximação com a superfície da amostra. Tais forças podem ser: interatômicas, magnéticas, elétricas, etc. A técnica do AFM surgiu da necessidade de medir forças na escala atômica em diferentes tipos de materiais inorgânicos, orgânicos e até biomoléculas sensíveis. Os valores da constante de deformação da haste estão situados tipicamente na faixa de 0.001 - 100 N/m e movimentos na ordem de 0.1 Å são detectados.

A força principal que causa a deflexão da ponta no AFM são as forças de Van der Waals, as quais podem ser repulsivas ou atrativas, como mostra a **Fig. 2.10-1**. A interação entre duas ligações é da ordem de  $10^{-9}$  N, com uma distância de separação em torno de  $\sim 1$  Å. Esta pequena força de interação permite, portanto, a obtenção de imagens sem a destruição da superfície da amostra.

As forças de Van der Waals são formadas por qualquer átomo que esteja interagindo com outro a uma distância característica. A existência dessas forças emerge da variação da distribuição de cargas elétricas de um átomo, ao longo do tempo. Quando os átomos se aproximam até certa distância característica, a distribuição de cargas elétricas dos átomos provoca uma repulsão, evitando assim o colapso das moléculas. Na atração dos átomos, a distribuição de cargas elétricas ao redor do átomo, que varia ao longo do tempo, gera uma certa polarização induzindo assim uma força elétrica atrativa com o átomo vizinho.



**Fig. 2.10-1:** Forças e regiões envolvidas na Microscopia de Força Atômica.

Dado que as forças de Van der Waals podem ser repulsivas ou atrativas, o microscópio de força atômica pode operar dos seguintes modos, **Fig. 2.10-2:**

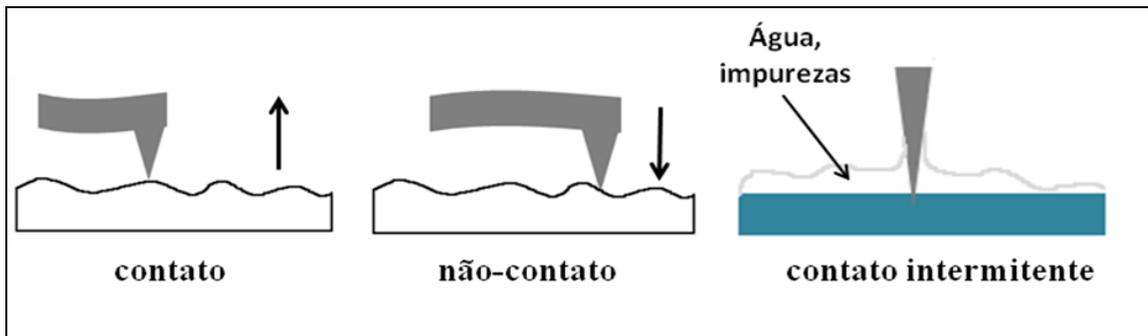
**Modo contato:** Aqui as forças são da ordem de  $1 - 10 \text{ eV/\text{Å}}$  [52], a ponta é levada a um contato físico com a superfície da amostra. Nelas, as forças predominantes são totalmente repulsivas originando a deflexão da haste (cantilever).

**Modo não-contato:** Aqui as forças são atrativas e fracas, adequadas para o estudo e a formação de imagens de amostras sensíveis e macias [51]. Neste modo trabalha-se com hastes mais rígidas para dar estabilidade ao sistema, já que a ponta e a haste vibram próximas as suas frequências naturais de oscilação, provocando ressonâncias. A distância entre a ponta e a amostra também altera a frequência da ressonância, sendo que a variação desse parâmetro na medição alteraria também a frequência. A haste também pode vibrar durante a varredura. Esta vibração pode ocorrer tanto em modo contato, quanto em modo não-contato ou também ainda no modo contato intermitente.

Por outro lado, em condições ambientais a presença de umidade pode gerar uma camada de água na superfície da amostra criando forças do tipo capilares e aumentando a atração entre a ponta e a superfície. Este efeito gera imagens com má resolução atômica, mas com informação importante da superfície obtida (neste modo a imagem que se forma é da

superfície da água depositada ou de qualquer outra impureza que não seja arrastada pela ponta).

**Modo semicontato (Tapping Mode) ou contato intermitente:** Este modo trata-se de uma variação do modo contato com o modo não contato em que se permite que a ponta chegue a tocar na superfície perfurando assim a camada de água. Neste caso a força da ponta tem que ser o suficiente para vencer as forças capilares (da água depositada na superfície).



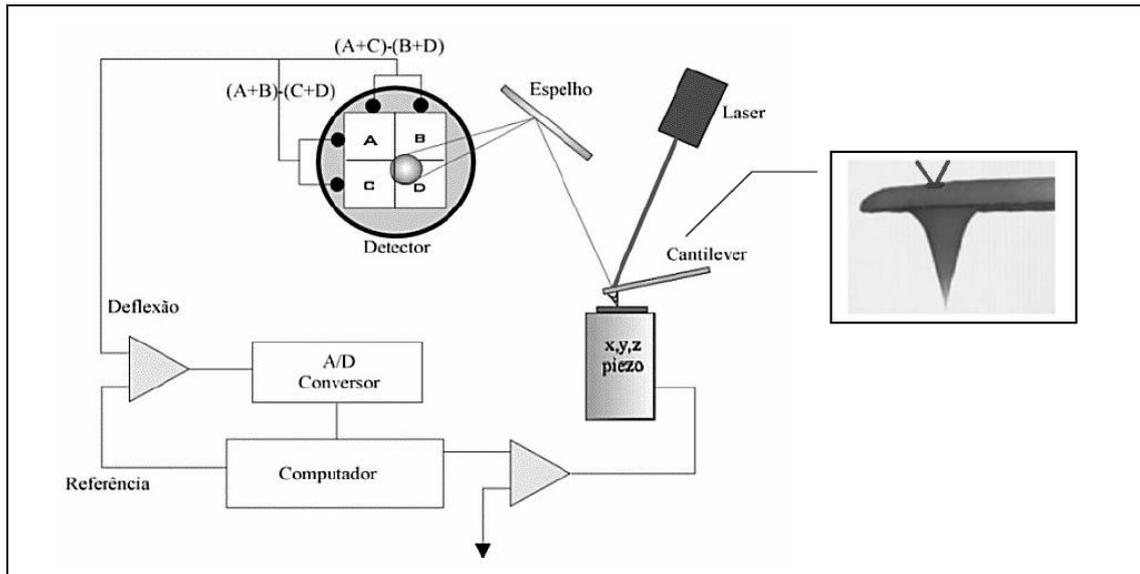
**Fig. 2.10-2:** Deflexão da haste ou cantilever operando nos diferentes modos.

Outro fator importante no AFM é seu sistema de detecção. Dos muitos sistemas de detecção para a deflexão do cantilever, a detecção da deflexão por um feixe laser é o mais utilizado. Este feixe de laser é transmitido à haste e refletido pela mesma, medindo a posição desta, conforme esquema da **Fig. 2.10-3**. O feixe refletido é captado com um detector sensível à posição, geralmente um detector de 4 quadrantes baseado em fotodiodos.

A saída do feixe de laser é direcionada a um computador para processar os dados que gerarão as imagens topográficas da superfície e poder calcular, também, a rugosidade média quadrática em uma determinada área (**eq. 2-7**).

$$RMS = \sqrt{\frac{1}{MN} \sum_{k=0}^{M-1} \sum_{l=0}^{N-1} [z(x_k, y_l)]^2} \quad (\text{eq. 2-7})$$

aqui  $M, N$  são os números de amplitudes na posição  $x-y$  detectada em uma determinada área e  $z$  representa a altura da amplitude na posição  $x-y$ .



**Fig. 2.10-3.** Esquema do funcionamento do equipamento de AFM utilizando um feixe de laser para a detecção da deflexão do cantilever (usado também para outros SFM) [51].

## Capítulo 3

### Materiais e Métodos

#### 3.1 Síntese da Hidroxiapatita

Neste trabalho a síntese da HAp foi realizada através de precipitação por via úmida a partir de duas soluções aquosas: o nitrato de cálcio tetra hidratado  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  como primeira solução (solução A) e o fosfato de diamônio  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  como segunda solução (solução B).



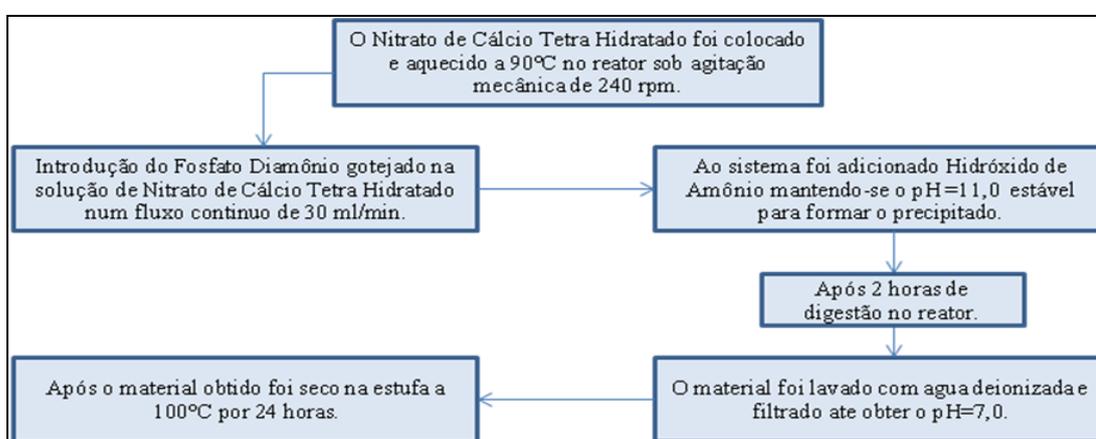
A concentração dos reagentes foi fixada para a produção de uma Hidroxiapatita estequiométrica com razão Ca/P de 1.67. A solução de cálcio foi mantida dentro do meio reacional, enquanto que a solução de fósforo foi gotejada sobre a primeira solução. Uma solução de hidróxido de amônio concentrado foi utilizada para manter o pH do meio reacional em 11.0. Os parâmetros de precipitação, tais como a temperatura de síntese, pH, velocidade de adição e de agitação dos reagentes e tempo de digestão foram controlados durante a síntese. O diagrama de blocos da **Fig. 3.1-1**, descreve o procedimento de preparação da HAp.

## Condições de Precipitação

- Temperatura: 90°C mantido com camisa de água acoplada no reator.
- pH: 11.0 mantido com hidróxido de amônio concentrado a um fluxo de 6.0 ml/min em Bomba Masterflex.
- Adição de solução B: Fluxo de 30.0 ml/min em Bomba Masterflex.
- Agitação mecânica: agitador Ika com aproximadamente 240 rpm de agitação.
- Digestão: Ao fim da reação, a solução é mantida por 2 horas apenas em agitação mecânica na mesma rotação.

## Filtração, Lavagem e Secagem do Precipitado da HAp

Após o período de digestão, o precipitado passou pela etapa de filtração, na qual se utilizou um funil Buchner, um Kitassato e uma bomba Edwards de alto vácuo. O precipitado passou por várias lavagens até alcançar o pH de 7,0. Após a lavagem o precipitado foi secado em estufa a 100° C por 24 horas. Passada a etapa de secagem, o pó foi masserado, com grau e pistilo, e peneirado em dimensões de aproximadamente 210 micrômetros. Ao final destes processamentos o material foi estocado em dissecador a fim de evitar a absorção de umidade.



**Fig. 3.1-1:** Procedimento experimental da síntese da HAp estequiométrica.

## 3.2 Síntese da Hidroxiapatita Tratada com Flúor (FHAp)

A síntese da Hidroxiapatita tratada com flúor (FHAp) também foi realizada por via úmida, segundo o procedimento de Shimoda [53], para obter uma apatita estequiométrica com substituição parcial do OH<sup>-</sup> pelo F<sup>-</sup> (50% Hidroxila e 50% de Flúor). Foram usadas soluções de fosfato de diamônio (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> e fluoreto de amônio NH<sub>4</sub>F, como primeira solução (solução A); o nitrato de cálcio tetra hidratado Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O foi usado como segunda solução (solução B):



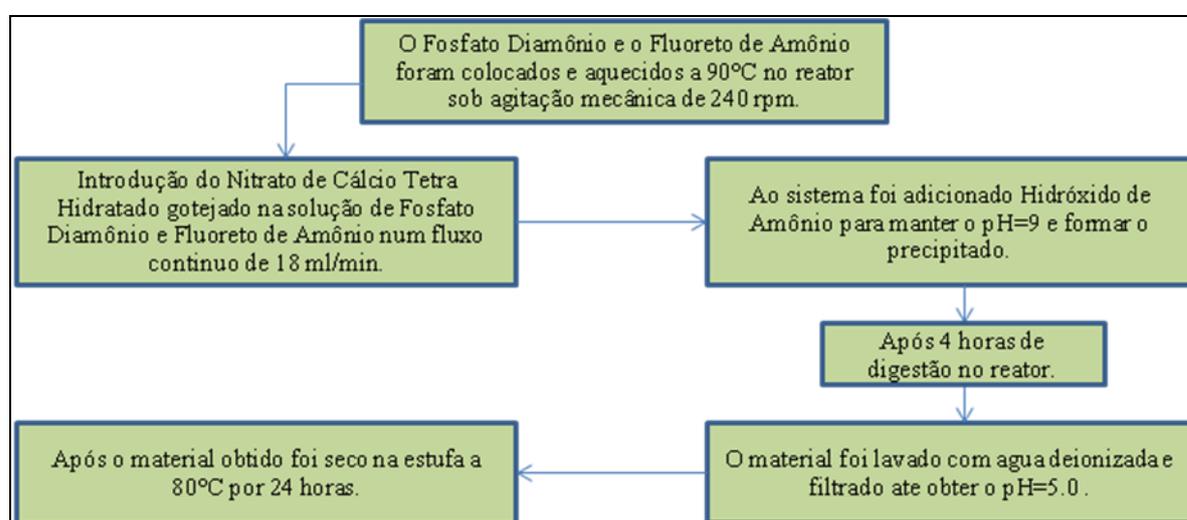
Neste procedimento a rota da síntese foi invertida colocando-se a solução de fosfato de diamônio e o fluoreto de amônio dentro de um meio reacional. A solução do cálcio tetra hidratado foi gotejada sobre a primeira solução. A solução de hidróxido de amônio também foi utilizada para manter o pH do meio reacional em torno de 11.0. O diagrama de blocos da **Fig. 3.2-1** descreve o procedimento de preparação da FHAp.

### Condições de Precipitação

- Temperatura: 90°C mantida com camisa de água acoplada no reator.
- pH: 9.0 mantido com hidróxido de amônio concentrado a um fluxo de 2.0 ml/min em Bomba Masterflex.
- Adição de solução B: Fluxo de 18.0 ml/min em Bomba Masterflex.
- Agitação mecânica: agitador Ika com aproximadamente 240 rpm de agitação.
- Digestão: Ao fim da reação, a solução é mantida por 4 horas em agitação mecânica na mesma rotação.

## Filtração, Lavagem e Secagem do Precipitado da FHAp

Após o período de digestão, o precipitado é filtrado, utilizando-se um funil Buchner, um Kitassato e uma bomba Edwards de alto vácuo. O precipitado é lavado até alcançar um pH de 5.0 e seco em estufa a 80° C por 24 horas. Passada a etapa de secagem, o pó é masserado com grau e pistilo e peneirado em dimensões de aproximadamente 210 micrômetros. O material é, então, estocado em dissecador.



**Fig. 3.2-1:** Procedimento experimental da síntese da FHAp.

## 3.3 Preparação dos Alvos de HAp e FHAp

Os alvos da HAp e FHAp foram produzidos na forma de pastilhas cilíndricas com 25.5 mm de diâmetro. Para isto, 5.0 g de HAp e FHAp em pó foram prensadas uniaxialmente em uma matriz cilíndrica de aço de 35.0 mm de diâmetro, **Fig. 3.3-1**. A carga utilizada foi de  $5.0 \times 10^3$  Kg (49050 N) com pressão de ~ 509.82 bar, e o tempo de prensagem de 5 minutos para cada material (HAp e FHAp) [36].



**Fig. 3.3-1:** Matriz e punções utilizadas para a elaboração dos alvos [36].

Após a prensagem as pastilhas de HAp e FHAp foram calcinadas a temperaturas ( $T$ ) de  $T = 1150^{\circ}\text{C}$  e de  $T = 1000^{\circ}\text{C}$  por duas horas. O tratamento Térmico a estas temperaturas reduziram por 22.5% e 12.0% os diâmetros das pastilhas de HAp e de FHAp, respectivamente (diâmetro inicial dos alvos é a mesma que o diâmetro da matriz). Os alvos foram então reduzidos ao diâmetro de 25 *mm*, que é o requerido para seu uso nos magnetrons.

### 3.4 Preparação dos Substratos

Para a produção dos revestimentos foram utilizados dois tipos de substratos: o de silício (001) e o de titânio.

Os substratos de silício foram escolhidos pela boa qualidade textural da superfície e por sua orientação seguindo os planos cristalográficos (001). Os substratos orientados proporcionam estudos sobre a cristalização da HAp e FHAp em direções predeterminadas, além de facilitar a caracterização dos recobrimentos pelas técnicas usuais de estudo de superfícies.

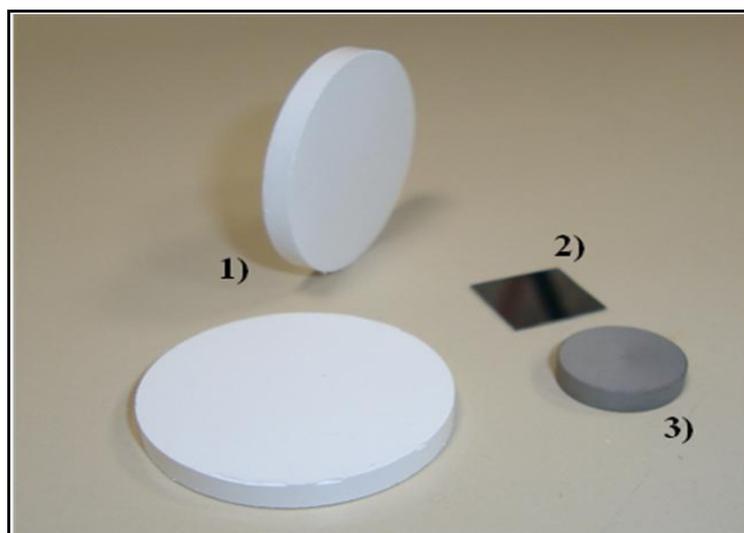
Os substratos de silício foram cortados em dimensões de 11mm x 11mm e submetidos a um processo de limpeza da superfície visando a eliminação dos óxidos nativos e do carbono

**Fig. 3.4-1.** O procedimento adotado seguiu trabalhos anteriores [19], [25], [26], [29], [37]:

**Remoção de gordura:** Os substratos foram colocados dentro de um recipiente contendo água deionizada e detergente sob agitação com ultra-som por um tempo de 10 min. Após este procedimento os substratos foram colocados dentro de acetona e agitados em ultra-som por 10 minutos para a remoção das gorduras mais finas. Após a limpeza com acetona, os substratos foram enxaguados com água deionizada sob agitação em ultra-som, por 10 min.

**Remoção do óxido da superfície:** Tratamento com uma solução de 5% de ácido Hidrofluorídrico (HF) em água deionizada por um tempo máximo de 2 min. Após o ataque químico, os substratos foram enxaguados com água deionizada e secos com gás de Nitrogênio seco sob alta pressão. Esta etapa final da preparação dos substratos visou à remoção das camadas de óxido nativo, deixando a superfície hidrogenada, tornando-a estável contra oxidação ao ar por períodos curtos de tempo [36].

O titânio é atualmente o material metálico bioinerte de melhor desempenho clínico no uso como implantes ortopédicos e odontológicos. Por esta razão este material foi selecionado como substrato para a deposição dos recobrimentos de HAp e de FHAp. Os substratos possuíam forma cilíndrica com 12.7 mm de diâmetro por 2.9 mm de altura. Foram lixados para diminuir a rugosidade e tratados quimicamente com soluções de ácido sulfúrico, clorídrico e fluorídrico em diferentes concentrações.



**Fig. 3.4-1:** Foto dos alvos de HAp e FHAp (1) substrato de silício (2) e substrato de titânio (3).

### 3.5 Procedimento de Deposição dos Recobrimentos

A deposição por pulverização catódica é controlada principalmente por parâmetros como: a energia transferida aos íons ( $E_i$ ) e a pressão dos gases de ionização (Argônio e Oxigênio). Estes parâmetros físicos são suficientes para mudar a composição e estrutura dos recobrimentos. As características dos recobrimentos produzidos pela técnica de RF-Magnetron Sputtering de Alvos Opostos com ângulo reto ao substrato podem ser modificadas através de i) ajustes no tipo, geometria e distância entre os magnetrons, ii) a intensidade de campo magnético para o confinamento do plasma, iii) a altura do substrato e os magnetrons, iv) a potência de radio frequências e v) a mistura e pressão de gases de ionização na câmara de trabalho.

Levando-se estes fatores e conta, os recobrimentos de HAp e de FHAp foram produzidos mantendo-se fixas a intensidade do campo magnético, a altura do substrato (porta substrato) aos magnetrons e a distância de separação entre os magnetrons.

A produção dos recobrimentos de HAp e FHAp tem início com a preparação dos substratos que são limpos, colocados no porta-substrato e introduzidos na câmara de deposição. O passo a passo do procedimento de deposição utilizado neste trabalho segue Mello [36] e é ilustrado na **Fig. 3.5-1**:

- 1) Verifica-se a posição dos alvos nos respectivos magnetrons.
- 2) Fecham-se as válvulas de agulha do sistema e as válvulas de ajuste fino (**1**).
- 3) Abrem-se os registros dos cilindros de gás e regula-se a pressão para 2Kgf/cm<sup>2</sup> (2atm) (**2**).
- 4) Abre-se a válvula obturadora de alto vácuo (**3**).
- 5) Liga-se a bomba mecânica (**4**) e logo após a bomba turbo molecular (**5**).
- 6) Ligam-se os medidores de vácuo Pirani, Penning e o medidor capacitivo (**6**).
- 7) Espera-se até que o sistema alcance a pressão de base de  $\sim 10^{-6}$  torr.
- 8) Se for o primeiro recobrimento a ser feito, aguarda-se cerca de 30 minutos até que o medidor capacitivo se aqueça e mantenha uma leitura estável que deverá ser zero ou próximo de zero, quando a pressão de base for atingida ( $\sim 10^{-6}$  torr).
- 9) Calibra-se o zero do medidor do manômetro capacitivo (**7**).
- 10) Fecha-se parcialmente válvula obturadora de alto vácuo e abrem-se as válvulas de agulha do sistema.

- 11) Espera-se o bombeamento da tubulação e abrem-se as válvulas para controle fino da pressão do gás de controle (8).
- 12) Regula-se a pressão da câmara pelo manômetro capacitivo (7) para os seguintes valores: pressão de Argônio  $5,0 \times 10^{-3}$  torr e de Oxigênio  $1,0 \times 10^{-3}$  torr, com pressão total de  $6,0 \times 10^{-3}$  torr.
- 13) Liga-se a fonte de RF (9) e ajusta-se o set - point para uma potência inicial de 30 Watts.
- 14) Pressiona-se o botão de saída de potência de RF e verifica-se a potência refletida.
- 15) Se a potência refletida for diferente de zero, ajusta-se a caixa de acoplamento de impedância (match network) (10) para levar a potência para zero; diminui-se a potência refletida, com o primeiro botão que acopla a impedância entre fonte e a match -- network e depois com o botão que acopla a impedância dos magnetrons.
- 16) Verifica-se se o obturador (shutter) (11) que protege o substrato que está fechado (caso contrário, feche-o).
- 17) Fecha-se totalmente a válvula obturadora de alto vácuo até que o plasma se acenda, isto provoca um aumento na pressão do manômetro capacitivo.
- 18) Reduz-se a pressão do manômetro capacitivo abrindo-se parcialmente a válvula obturadora de alto vácuo até a pressão de trabalho.
- 19) Verifica-se a estabilidade do plasma e realiza-se um bombardeamento prévio para a limpeza dos alvos de pelo menos de 10 minutos, com o obturador shutter ainda fechado.
- 20) Durante a limpeza dos alvos, aumenta-se lentamente a potência até o valor de trabalho, sem passar de 130 Watts (altas potências podem furar os alvos ou aquecer em demasia a cola de prata que fixa o alvo, provocando evaporação da cola e a contaminação do alvo).
- 21) Abre-se o obturador shutter ao final da limpeza e aciona-se um cronômetro para o controle do tempo de deposição.
- 22) Ao final do tempo desejado de deposição fecha-se a válvula obturadora shutter, reduz-se a potência lentamente até 30 Watts e desliga-se a fonte. A seguir fecham-se as válvulas de gás e obturadora de alto vácuo e desligam-se as bombas de vácuo. Abre-se a câmara de deposição para a atmosfera (ou via a entrada de gás inerte) e retira-se o porta-substrato para tirar-se a amostra produzida.
- 23) Após a retirada do substrato depositado, fecha-se a câmara com o porta-substrato e mantêm-se a câmara em vácuo ou com uma pressão atmosférica de argônio até a próxima deposição.



**Fig. 3.5-1:** Foto do RF-Magnetron Sputtering e equipamentos utilizados.

## 3.6 Recobrimentos Nanoestruturados Produzidos em Substratos de Silício e Titânio

### Recobrimentos com Diferentes Tempos de Deposição

Foram preparados recobrimentos em substratos de silício com potência de RF de 120 watts, pressão de gás Argônio de 5.0 mTorr e gás de Oxigênio de 1.0 mTorr. Com os alvos de HAp utilizou-se tempos de deposição de 5, 30, 60 e 180 minutos. Com os alvo de FHAp os tempos de deposição foram de 5, 30, 60 e 180 minutos, respectivamente.

### Recobrimentos Depositados com Diferentes Potências de RF

Foram preparados recobrimentos de HAp e FHAp em substratos de silício com tempo de deposição de 3 horas e pressão de gás de Argônio de 5.0 mTorr e de Oxigênio de 1.0 mTorr como parâmetros fixos. Utilizando-se alvos de HAp produziu-se recobrimentos com

potências de RF de 90, 100, 110 e 120 watts ; alvos de FHAp foram usados para produzir recobrimentos com potências de 90, 100, 110, 120 e 130 watts.

### **Recobrimentos Produzidos com Diferentes Pressões de O<sub>2</sub>**

Foram preparados recobrimentos de HAp e FHAp em substratos de silício com tempo de deposição de 3 horas, potência a 120 watts de RF e pressão de gás de Argônio a 5.0 mTorr como parâmetros fixos. Foram usadas pressão do gás reativo O<sub>2</sub> de 0.7, 1.0 e 1.3 mTorr com alvos de HAp e de 1.0, 1.5 e 2.0 mTorr com alvos de FHAp.

### **Tratamento Térmico nos Recobrimentos**

Foram preparados recobrimentos de FHAp com 120 watts de RF, tempo de deposição de 180 minutos, pressão de gás Argônio de 5.0 mTorr e Oxigênio de 1.0 mTorr. Após a preparação, as amostras revestidas foram calcinadas em temperaturas de 400, 600 e 800°C num tempo de rampa fixa de 2 horas com atmosfera de gás Argônio.

### **Recobrimentos para Tratamento em SBF**

Com alvos de HA foram preparados recobrimentos com potência de RF de 120 watts, pressão de gás Argônio de 5.0 mTorr, Oxigênio de 1.0 mTorr e tempos de deposição de 60 e 180 minutos.

## **3.7 Estudo *in-vitro* usando SBF**

Testes *in-vitro* foram realizados para avaliar a capacidade da superfície dos recobrimentos de induzir a formação de uma hidroxiapatita carbonatada quando em contato

com uma solução que simula o fluido biológico (SBF). A solução de SBF possui uma composição de sais minerais similar ao plasma sanguíneo, como mostra a **Tab. 3.7-1** [58].

Nos testes com um líquido que simula o fluido humano (SBF) foram utilizados recobrimentos de HAp feitos sobre substratos de titânio com condições de preparação, tais como: 120 watts de potência RF, 60 minutos de deposição e pressão de gás argônio e oxigênio de 5.0 e 1.0 mTorr.

**Tab. 3.7-1:** Concentração dos íons no plasma sanguíneo e o SBF.

	Concentração de íons (mM)							
	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
Plasma Humano Sanguíneo	142.0	5.0	1.5	2.5	103.0	27.0	1.0	0.5
SBF	142.0	5.0	1.5	2.5	103.0	4.2	1.0	0.5

### 3.8 Caracterização dos Alvos e Recobrimentos

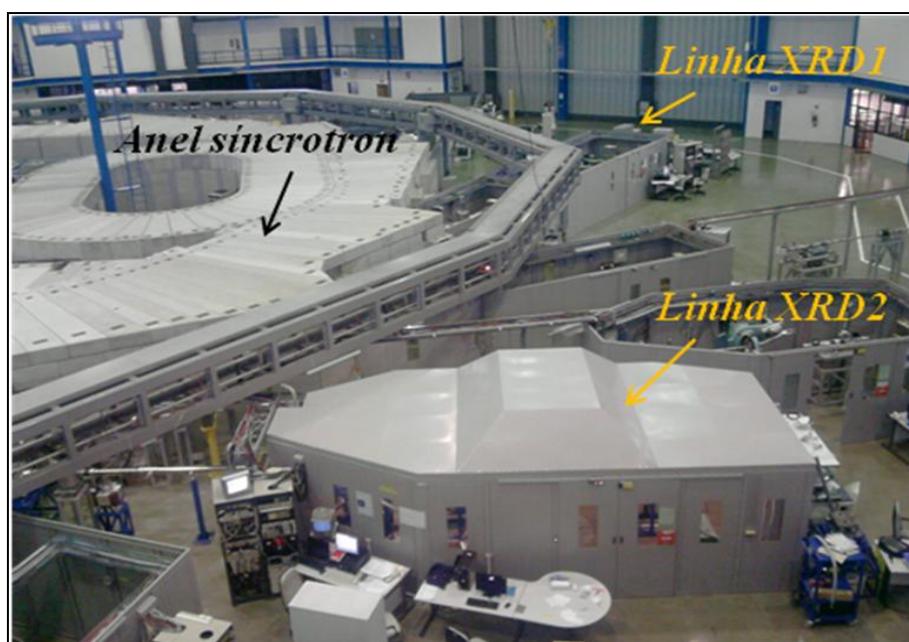
#### Difração de Raios X (XRD) Convencional e por Radiação Síncrotron (S-XRD)

Os alvos foram caracterizados por difração de raios X com amostras na forma de pó. Foi utilizado um difratômetro X'Pert Pro Panalytical do CBPF de porta amostra fixo – horizontal, radiação CuK $\alpha$ 1 ( $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$ ) com potência de 45 kV e 40 mA, fenda incidente e divergente de 1°, e passos de 0.05°.

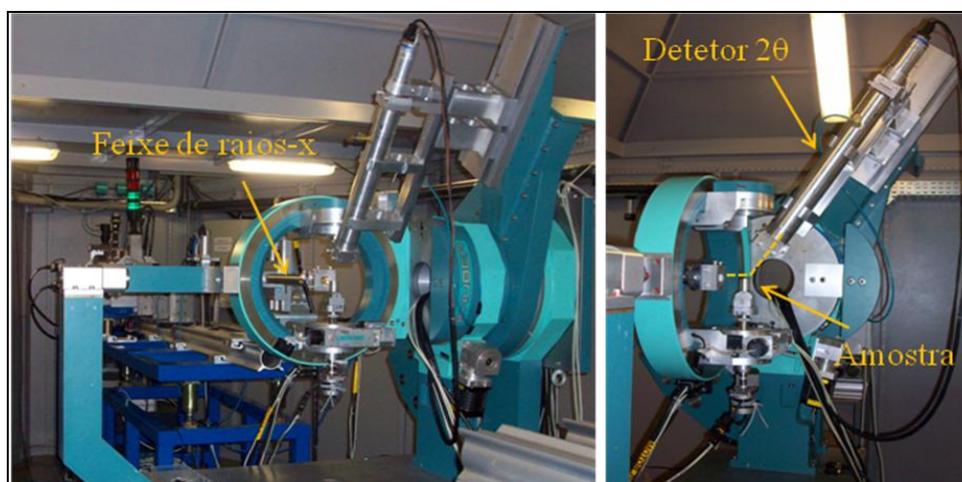
Após a preparação da HAp, o pó foi calcinado a 1150°C e a FHAp a 1000°C por duas horas em atmosfera normal [54]. O tratamento térmico em temperatura de T = 1150°C e T = 1000°C induz a sinterização e a densificação dos materiais, diminuindo a sua porosidade e aumentando a sua densidade específica.

As medidas de difração de raios X dos recobrimentos foram feitas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), em Campinas. A fonte de luz síncrotron opera com energia de 1.37 GeV. As linhas de difrações de raios X de alta resolução, XRD1 e XRD2, usadas para a realização deste trabalho, operam nas faixas de energia entre os 5 - 14 keV (0.9Å - 2.5Å) **Fig. 3.8-1**.

A energia da radiação-x usada para as medidas de S-XRD foi de 9.00 keV ( $\lambda=1.3775$  Å) em ângulo rasante de  $\theta = 0.5^\circ$  **Fig. 3.8-2**. A técnica de ângulo rasante foi usada para detectar de forma otimizada o padrão de difração dos revestimentos e minimizar a contribuição do substrato. A varredura do detector  $2\theta$  foi: para a HAp entre  $8^\circ - 60^\circ$  (graus), e para a FHAp entre  $4^\circ - 55^\circ$  (graus). A linha XRD1/LNLS foi usada para caracterizar os recobrimentos de HAp com passos da varredura  $2\theta$  de  $0.025^\circ$ , enquanto na linha XRD2/LNLS foram analisados os recobrimentos de FHAp com passos  $2\theta$  de  $0.068^\circ$ .



**Fig. 3.8-1:** Foto panorâmica do laboratório de Luz Síncrotron (LNLS).



**Fig. 3.8-2:** Goniômetro do difratômetro da linha XRD2 (LNLS).

Com as análises de raios X nos revestimentos nanoestruturados, foram determinadas as fases cristalográficas presentes no material, a orientação preferencial, o grau de cristalinidade, o tamanho médio dos cristalitos e as microtensões nos planos principais “*ab*” e “*ac*” da estrutura da apatita. Os dados microestruturais do alvo e dos recobrimentos foram comparados visando-se avaliar a eficiência de produção de recobrimentos nanoestruturados com alto grau da cristalinidade por RF Magnetron Sputtering de Alvos Opostos.

### **Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)**

O equipamento utilizado nas medidas de FTIR dos alvos de HAp e FHAp na forma de pó foi um espectrômetro Shimadzu, modelo IR-PRESTIGE-21 do CBPF, operando no modo de transmissão **Fig. 3.8-3**. O software utilizado para a análise dos espectrogramas foi o IRsolution. A técnica usada foi por transmitância na faixa ou intervalo de análises de 400 – 4000  $\text{cm}^{-1}$ . As amostras foram medidas na forma de pastilhas de KBr com 1% de HAp ou FHAp.

Os recobrimentos de HAp e FHAp foram caracterizados com o espectrômetro FTIR Shimadzu, modelo IR-PRESTIGE-21 do CBPF acoplado a um microscópio AIM 8800. O microscópio serviu para visualizar a superfície do recobrimento e selecionar uma região com abertura de 430  $\mu\text{m}$  x 330  $\mu\text{m}$  aproximadamente onde o feixe de infravermelho interagiu nesta área. A detecção do feixe foi por o método de Refletância Total atenuada (ATR) usando um prisma Ge semicircular, ótimo para obter uma maior condensação dos feixes refletidos pelo revestimento. O número de varredura (scans) foi de 300 até 500 na faixa de análises de 750 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ .

O software utilizado para capturar as imagens da superfície dos recobrimentos foi o AIMView32; o software IRsolution, foi usado para analisar os espectros de FTIR.



**Fig. 3.8-3:** Espectrômetro de FTIR acoplado ao microscópio AIM8800.

A técnica de FTIR/ATR forneceu informações sobre as bandas vibracionais dos grupos fosfatos, hidroxilas, carbonatos, água ligada a estrutura dos recobrimentos, desordem na estrutura dos recobrimentos e substituição dos grupos  $\text{OH}^-$  pelo  $\text{F}^-$ .

### **Microscopia de Força Atômica (AFM)**

Para a obtenção das imagens topográficas e medidas de rugosidade dos revestimentos utilizou-se um Scanning Probe Microscopy (SPM) modelo NTEGRA NT-MDT do CBPF **Fig. 3.8-4**. O software utilizado para analisar as imagens foram o Nova PowerScript; nas análises de rugosidade e tratamento de imagens utilizou-se o software SPIP (Scanning Probe Image Processor) que atenua as amplitudes não homogêneas.



**Fig. 3.8-4:** Foto do SPM modelo NTEGRA utilizado para as medidas com AFM.

A haste (cantilever) utilizada foi de silício recoberto com ouro (Au) para uma maior refletância do laser. As dimensões do cantilever foram de 135  $\mu\text{m}$  (comprimento), 30  $\mu\text{m}$  (largura) e de 1-2  $\mu\text{m}$  (espessura); a ponta tinha 14-16  $\mu\text{m}$  de altura e 10 nm de rádio de curvatura. As medidas foram feitas no modo semi-contato (contato intermitente) com frequências de ressonância de 47 – 150 kHz e forças constantes na faixa de 0.35 – 6.06 N/m.

O AFM serviu para determinar os processos de formação (nucleação) das partículas de HAp e FHAp depositados como recobrimentos nanométricos, a rugosidade média quadrática como também as alturas e diâmetros das partículas formadas principalmente através do processo de pulverização (sputtering).

# Capítulo 4

## Resultados e Discussões

### 4.1 Caracterização do Alvo de Hidroxiapatita (HAp)

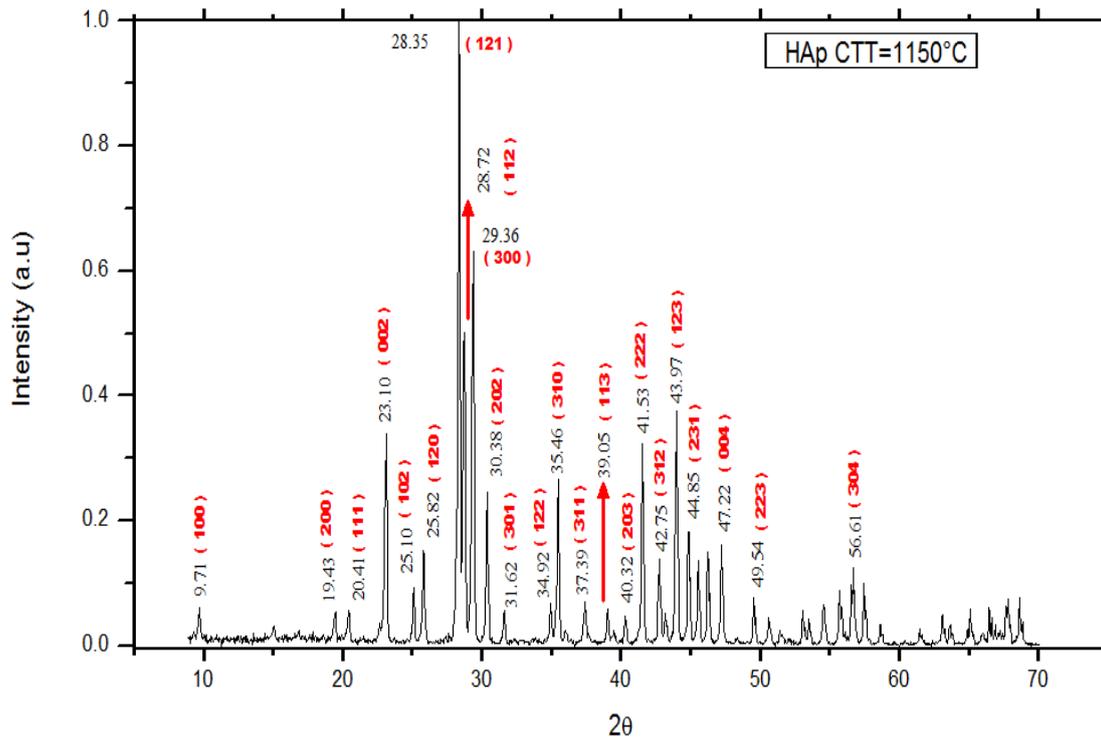
#### Difração de Raios X (XRD)

O padrão de XRD da hidroxiapatita sinterizada a 1150°C utilizada nos alvos para a deposição dos recobrimentos é mostrado na **Fig. 4.1-1**. Pode-se observar que o número de picos e suas posições correspondem a uma hidroxiapatita com razão estequiométrica próxima a 1.67, pois nenhum pico correspondente à fase cristalina de tricálcio fosfato ( $\beta$ -TCP) foi detectado. O  $\beta$ -TCP é o resultado natural da decomposição da HAp segundo a reação no estado sólido abaixo:



Os picos do difratograma foram indexados pela ficha padrão da ICDD (PDF # 84-1998) conforme mostra a **Fig. 4.1-2**. As intensidades relativas dos picos correspondentes as reflexões em planos paralelo e perpendicular à direção principal de simetria (eixo “c” da HAp) (002) e (300) seguem a razão esperada na amostra padrão estequiométrica (ficha padrão da ICDD, PDF # 84-1998) conforme mostra **Fig. 4.1-3** e a **Tab. 4.1-2**. O tamanho

médio do cristalito ( $D_{hkl}$ ) foi calculado com a fórmula de Scherrer (eq. 2-4) e as microtensões ( $\eta_{hkl}$ ) com a fórmula de Stokes-Wilson (eq. 2-5). O tamanho médio de cristalito ao longo dos planos (002) e (300) foram de 46 e 44 nm, respectivamente, indicando que a dimensão da ordem cristalina de longo alcance é aproximadamente isotrópica ( $D_{(002)}/D_{(300)} = 1.04$ ) segundo as direções principais da HAp.



**Fig. 4.1-1:** Difratoograma da HAp em pó sinterizado a 1150°C e utilizado como alvos. O padrão de difração foi normalizado com referência ao pico mais intenso (121).

84-1998		Wavelength= 1.377						C							
Ca <sub>5</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (OH)	2 $\theta$	Int	h	k	l	2 $\theta$	Int	h	k	l					
Calcium Phosphate Hydroxide	9.686	177	1	0	0	41.523	279	2	2	2					
	15.054	47	1	0	1	42.741	120	3	1	2					
	16.817	23	1	1	0	43.185	40	3	2	0					
Hydroxylapatite	19.442	63	2	0	0	43.974	305	1	2	3					
Rad.: CuK $\alpha$ 1	$\lambda$ : 1.54060	Filter:	d-sp: Calculated			20.418	62	1	1	1	44.840	156	2	3	1
Cut off: 17.7	Int.: Calculated	I/I <sub>cor.</sub> :	1.05			22.644	24	2	0	1	45.522	113	4	1	0
Ref: Calculated from ICSD using POWD-12++, (1997)						23.110	359	0	0	2	46.238	115	4	0	2
Ref: Hughes, J.M., Cameron, M., Crowley, K.D., Am. Mineral., 74, 870 (1989)						25.109	87	1	0	2	46.238		3	0	3
						25.814	161	1	2	0	47.233	137	0	0	4
						28.340	999*	1	2	1	48.336	10	1	0	4
						28.719	522	1	1	2	49.542	58	2	3	2
Sys.: Hexagonal	S.G.: P6 <sub>3</sub> /m (176)					29.343	608	3	0	0	49.542	58	2	2	3
a: 9.4166	b:	c: 6.8745	A:	C: 0.7300		30.375	212	2	0	2	49.939	2	5	0	0
$\alpha$ :	$\beta$ :	$\gamma$ :	Z: 2	mp:		31.610	39	3	0	1	50.645	37	1	3	3
Ref: Ibid.						34.011	2	2	2	0	51.424	15	5	0	1
						34.919	49	1	2	2	51.538	10	2	0	4
						35.445	198	3	1	0	51.656	10	1	4	2
						36.014	17	2	2	1	52.041	8	3	3	0
						36.371	3	1	0	3	53.070	42	4	2	0
Dx: 3.160	Dm: 3.080					37.381	56	3	1	1	53.485	30	3	3	1
						37.678	10	3	0	2	54.494	31	4	2	1
						39.042	44	1	1	3	54.603	47	2	1	4
Peak height intensity. Specimen from Holly Springs, Georgia, USA. Calc. density unusual but tolerable. R-factor: 0.016.						39.474	11	4	0	0	55.711	75	5	0	2
PSC: hP44. See PDF 73-293, PDF 73-1731, PDF 86-740 and PDF 9-432. Mwt: 502.32. Volume[CD]: 527.91.						40.321	33	2	0	3	56.076	15	1	5	0
						41.249	7	4	0	1	56.584	73	3	0	4

Fig. 4.1-2: Ficha padrão da ICDD do sistema hexagonal da HAp.

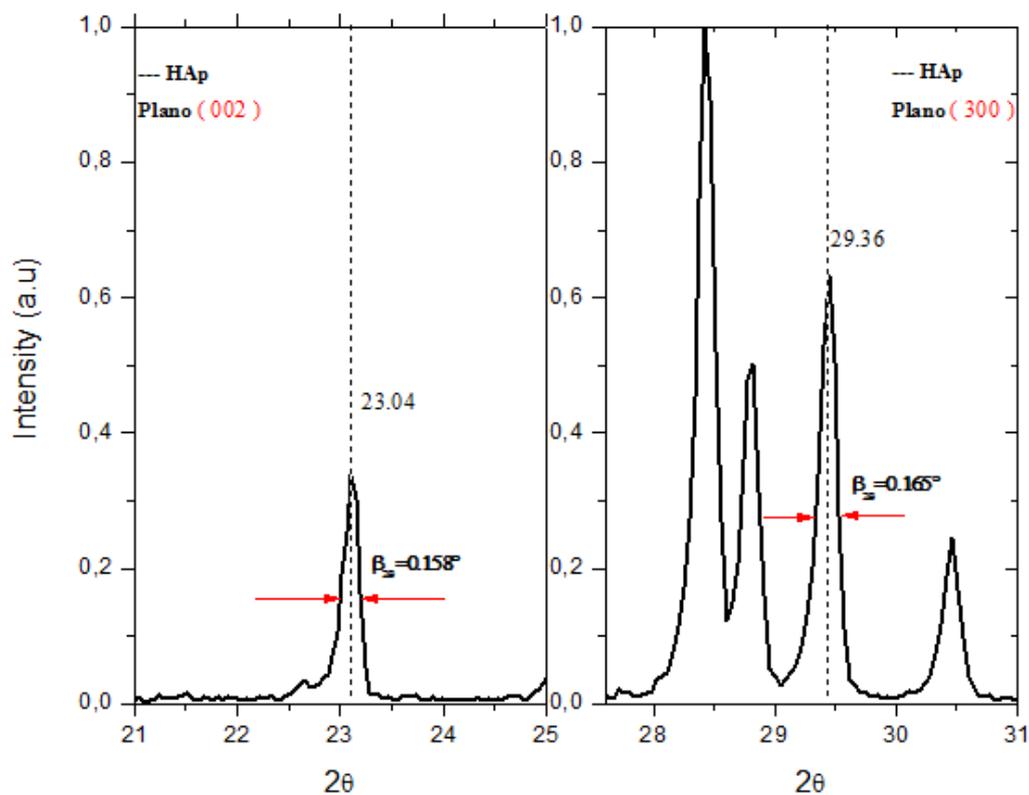


Fig. 4.1-3: Material em pó da HAp. Largura de linha das reflexões (002) e (300).

**Tab. 4.1-1:** Parâmetros microestruturais da HAp nos planos (002) e (300).  $D_{hkl}$  representa o diâmetro médio do cristalito,  $(\eta_{hkl})$  as microtensões e (I) as intensidades respectivas nas direções  $hkl$ .

	(002)	(300)	I(002)/I(300)
$D_{hkl}$ (nm)	46	44	
$\eta_{hkl}$ ( $10^{-3}$ )	3.4	2.7	
Intensidade (I) HAp 1150°C	0.335	0.631	0.53
Intensidade (I) HAp ficha padrão	0.371	0.639	0.58

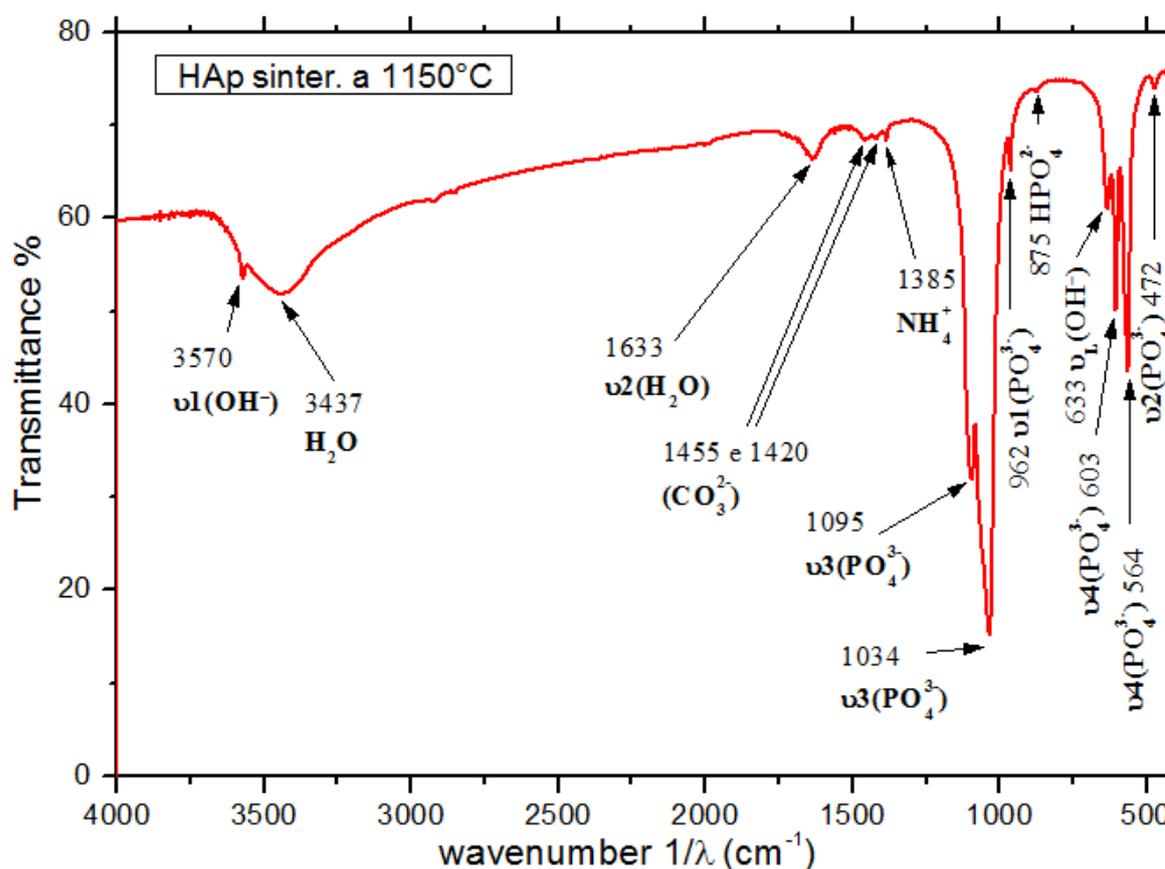
### Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A análise da amostra do alvo da HAp por espectroscopia de infravermelho, FTIR, trouxe informações sobre a formação de fases químicas - amorfas ou cristalinas - no processo de calcinação do alvo. Além disto, foram avaliadas a presença de impurezas substitucionais na estrutura da HAp tais como os grupos  $\text{CO}_3^{2-}$ , ocupando sítios de  $\text{PO}_4^{3-}$  (sítio B) e  $\text{OH}^-$  (sítio A), como também do  $\text{HPO}_4^{2-}$  ocupando sítios de  $\text{PO}_4^{3-}$ .

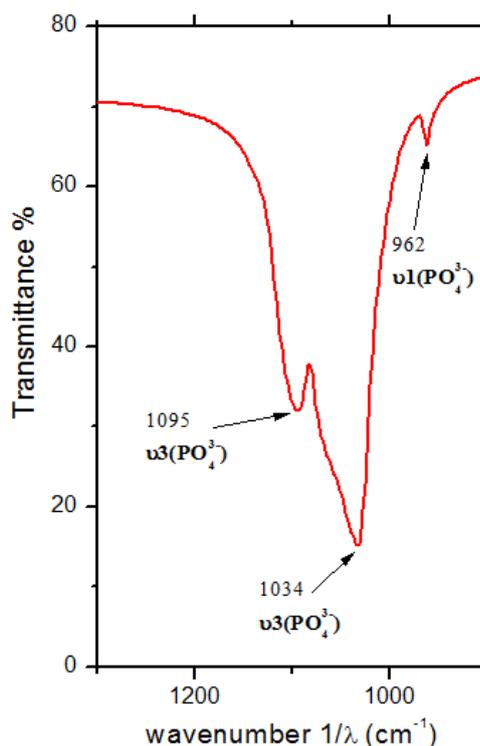
Os espectros de FTIR **Fig. 4.1-4**, da amostra de alvo de HAp mostram bandas de íons fosfato ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) **Fig. 4.1-5**, em  $1034\text{ cm}^{-1}$  e  $1095\text{ cm}^{-1}$  associados aos modos de vibração  $\nu_3$  (triple degeneração) de estiramento assimétrico em P-O; a banda em  $962\text{ cm}^{-1}$  é vinculada ao modo de vibração  $\nu_1$  (não degenerado) de estiramento simétrico em P-O; as bandas em  $603$  e  $564\text{ cm}^{-1}$  representam ao modo de vibração  $\nu_4$  (triplamente degenerado) com deformação assimétrica em O-P-O. A pequena banda em  $472\text{ cm}^{-1}$  expressa uma deformação simétrica em torno de O-P-O com vibração  $\nu_2$  (duplamente degenerado). Observa-se no espectro uma pequena banda em  $875\text{ cm}^{-1}$  que pode ser atribuída a grupos carbonato ou como também grupos dos fosfatos hidrogenados ( $\text{HPO}_4^{2-}$ ).

Na região de  $3000$  a  $4000\text{ cm}^{-1}$  observa-se a banda dos íons hidróxido ( $\text{OH}^-$ ) em  $3570\text{ cm}^{-1}$  associada ao modo de vibração  $\nu_1$  de estiramento simétrico. Esta banda é característica da hidroxiapatita, pois nenhum outro fosfato apresenta este modo vibracional. A banda estreita em  $633\text{ cm}^{-1}$  representa também o modo de vibração livre  $\nu_L$  dos grupos  $\text{OH}^-$ . A banda larga em  $3437\text{ cm}^{-1}$ , é gerada por vibrações de moléculas de água ( $\text{H}_2\text{O}$ ) provavelmente adsorvidas na estrutura da HAp do alvo, após o tratamento térmico. Além desta banda larga as moléculas de água produzem um espectro vibracional em  $1633\text{ cm}^{-1}$  que é típico de um modo de vibração  $\nu_2$  com deformação simétrica em torno do O-H-O.

As bandas de pequena intensidade em  $1455\text{ cm}^{-1}$  e  $1420\text{ cm}^{-1}$  são geradas por vibrações dos íons  $\text{CO}_3^{2-}$  em sítios de fosfatos indicando uma pequena carbonatação das amostras do alvo [55], provenientes da reação da HAp com  $\text{CO}_2$  do ar atmosférico durante a calcinação do material. A introdução dos grupos carbonato (como impurezas na superfície da HAp) são de baixas concentrações como demonstra o espectro da **Fig. 4.1-4**, que é corroborado com os padrões de difração da HAp, já que não se revelou nenhuma fase cristalina ligada a grupos carbonato como, por exemplo, o  $\text{CaCO}_3$ . A banda estreita em  $1385\text{ cm}^{-1}$  pode ser devido à presença do  $\text{NH}_4^+$  em pequenas concentrações. Este grupo pode ter sido adsorvido à superfície durante a precipitação da HAp.



**Fig. 4.1-4:** FTIR do pó da HAp utilizada na preparação dos alvos. Material analisado na forma de pó sinterizado a  $1150^{\circ}\text{C}$ .



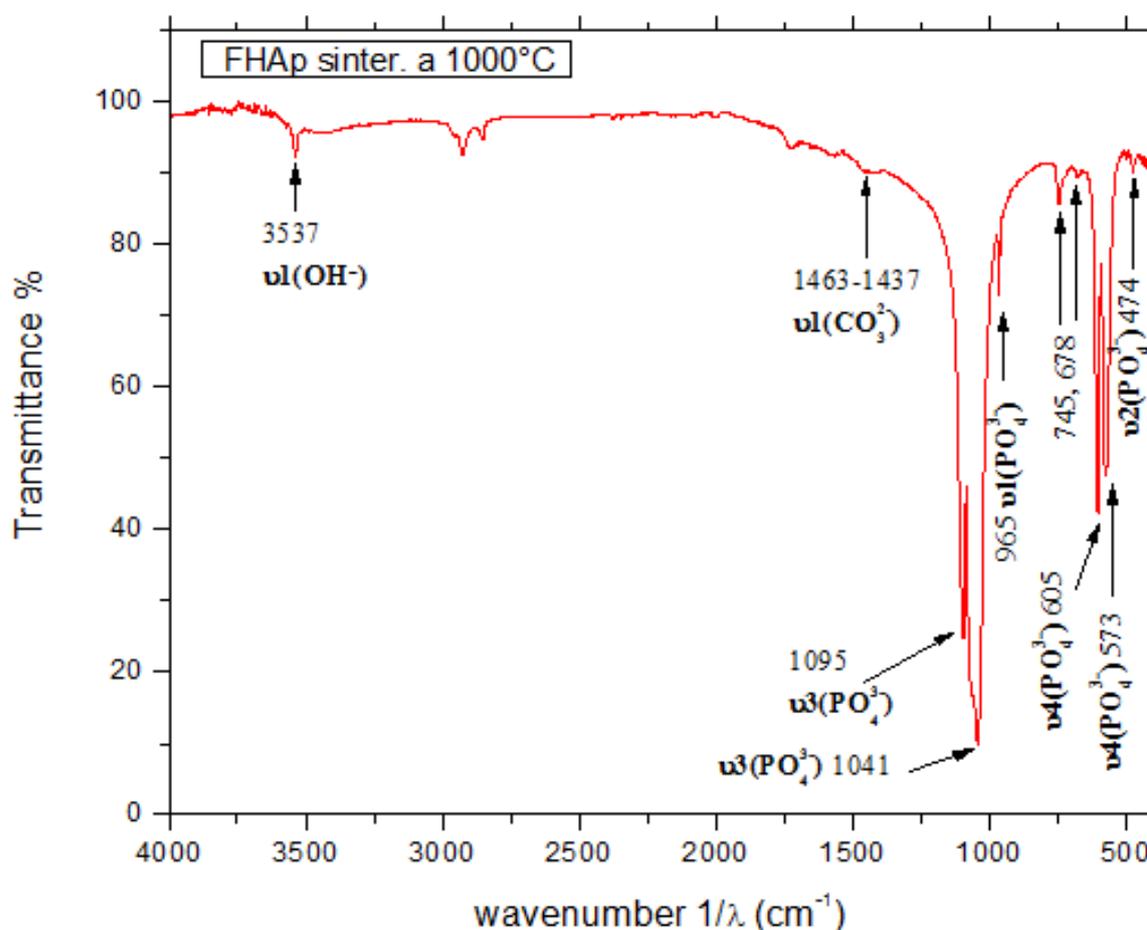
**Fig. 4.1-5:** Detalhe do espectro de FTIR na região dos grupos fosfato da HAp sinterizada a 1150°C.

## 4.2 Caracterização do Alvo da HAp Tratada com Flúor (FHAp)

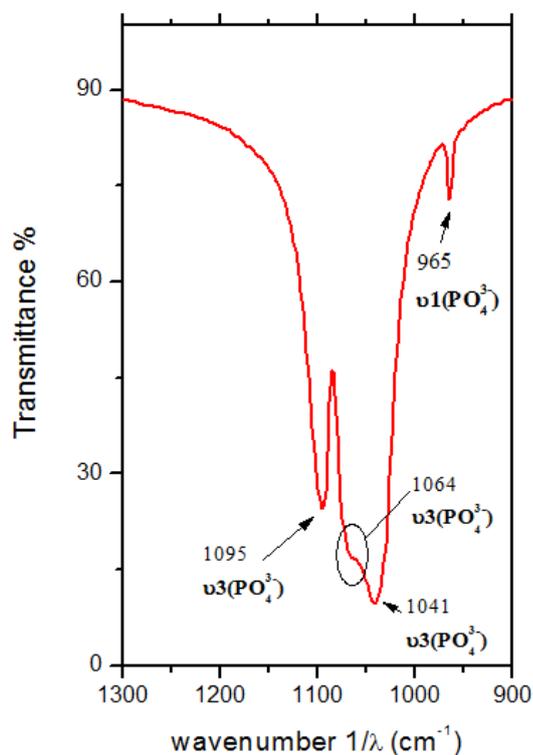
### Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

O espectro de Infravermelho do alvo de hidroxiapatita tratada com flúor, **Fig. 4.2-1**, apresenta bandas na região de 900 a 1100  $\text{cm}^{-1}$  dos grupos  $\text{PO}_4^{3-}$  em 1095  $\text{cm}^{-1}$ , em 1041  $\text{cm}^{-1}$  e em 965  $\text{cm}^{-1}$  (ver **Fig. 4.2-2**). Estas bandas são identificadas como com modos de vibração de estiramento simétrico ( $\nu_1$ ), assimétrico ( $\nu_3$ ) e com modo de vibração  $\nu_1$  (não degenerado) de estiramento simétrico ao redor do P-O, respectivamente. Na região de 400  $\text{cm}^{-1}$  a 650  $\text{cm}^{-1}$ , as bandas em 605  $\text{cm}^{-1}$ , em 573  $\text{cm}^{-1}$  e em 474  $\text{cm}^{-1}$  correspondem a fosfatos com modos de vibração  $\nu_4$  (triplamente degenerado) de deformação assimétrica e modo de vibração  $\nu_2$  (duplamente degenerado) de deformação simétrica ao redor do O-P-O, respectivamente. A posição destas bandas são características dos modos vibracionais dos grupos fosfatos na estrutura da hidroxiapatita.

A banda de  $\text{OH}^-$  da HAp correspondente ao modo de vibração  $\nu_1$  (não degenerado) de estiramento simétrico não é observada em  $3570 \text{ cm}^{-1}$  mas em  $3537 \text{ cm}^{-1}$ , o que confirma a substituição parcial do  $\text{OH}^-$  por  $\text{F}^-$  na HAp. A banda de  $\text{OH}^-$  na HAp em  $3570 \text{ cm}^{-1}$  sofre um deslocamento para  $3537 \text{ cm}^{-1}$  quando o flúor substitui a hidroxila [56]. Na apatita fluorada com estequiometria  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6 \text{F}_{2-x}(\text{OH})_x$  as bandas da HAp em  $630 \text{ cm}^{-1}$  deslocam-se para  $735 \text{ cm}^{-1}$  quando  $\text{F}^- > \text{OH}^-$  e de  $715 \text{ cm}^{-1}$  a  $670 \text{ cm}^{-1}$  quando  $\text{OH}^- > \text{F}^-$ , conforme o artigo clássico de Fowler [56]. No espectro de FTIR da hidroxiapatita tratada com flúor não se detecta as bandas de  $\text{OH}^-$  em  $633 \text{ cm}^{-1}$ , mas em  $745 \text{ cm}^{-1}$  e uma banda pouco intensa em  $678 \text{ cm}^{-1}$  [55]. Esta evidência confirma que o material utilizado como alvo para a produção dos recobrimentos é composto por uma HAp com forte substituição de  $\text{OH}^-$  por  $\text{F}^-$ . Entretanto, a presença de uma banda em  $678 \text{ cm}^{-1}$  sugere que o material não é homogêneo e que uma parte das partículas possui baixa concentração de  $\text{OH}^-$ . Do espectro de FTIR pode-se também concluir que a FHAp é mais cristalina que a HA porque as bandas de fosfato na região de  $1100 \text{ cm}^{-1}$  a  $900 \text{ cm}^{-1}$  da FHAp são mais estreitas que as de HAp.



**Fig. 4.2-1:** Espectro de FTIR do material em pó da FHAp sinterizada a 1000°C.



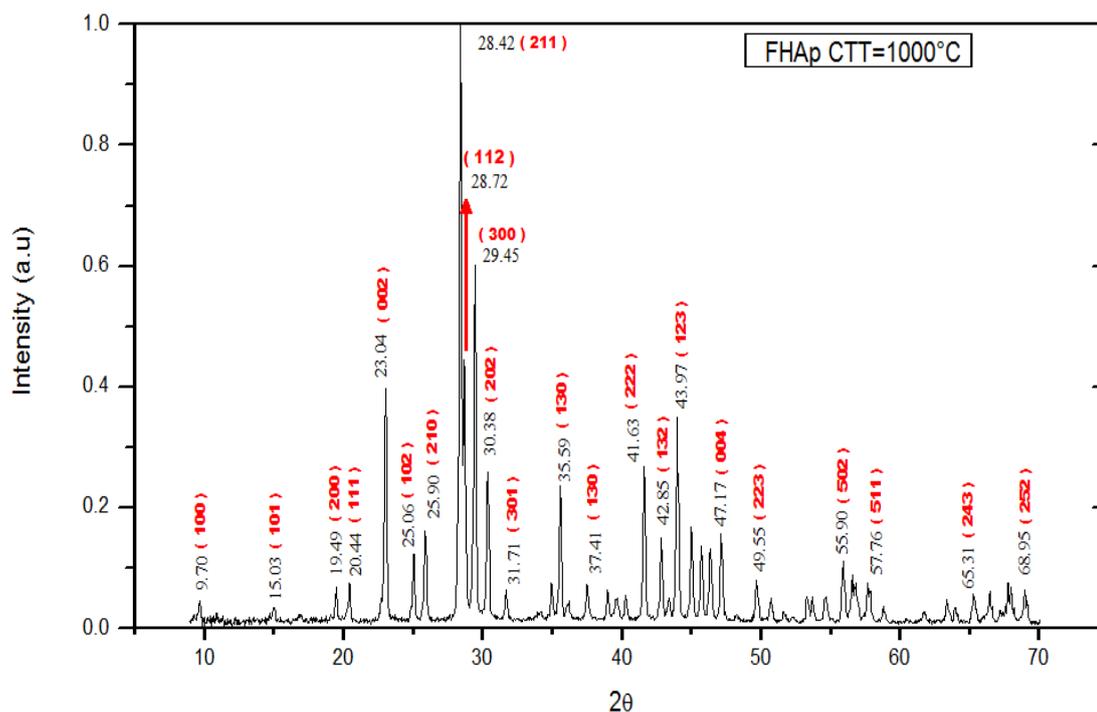
**Fig. 4.2-2:** FTIR dos grupos fosfato da FAp em pó sinterizada a 1000°C.

### Difração de Raios X (XRD)

A análise de FTIR mostrou que a HAp utilizada nos alvos foi uma hidroxiapatita fluorada e que o flúor substitui os grupos  $\text{OH}^-$  na estrutura da HAp. O material foi também analisado por XRD para caracterizar, do ponto de vista qualitativo, a cristalinidade do material e a possível formação de outras fases cristalinas. Neste trabalho de dissertação não foi realizado um refinamento dos padrões de difração porque não era objetivo do trabalho aprofundar no mecanismo de substituição parcial do  $\text{OH}^-$  pelo  $\text{F}^-$  na estrutura da HAp. Diga-se de passagem, este mecanismo é complexo e pode ser objeto de um trabalho específico a ser realizado no futuro.

A **Fig. 4.2-3** mostra o padrão de difração da HAp substituída com flúor que foi obtido com radiação  $\text{K}\alpha$  do Cu ( $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ ) mas transformado para a energia de 9 keV ( $\lambda = 1.3775 \text{ \AA}$ ) para posterior comparação com as análises de S-XRD feitas aos recobrimentos. O padrão de XRD foi comparado com os difratogramas refinados da HAp e FAp obtidos através da

ficha padrão da ICDD, PDF # 84-1998 para a hidroxiapatita (HAp) e PDF # 76-0558 para a fluorapatita (FAp), no comprimento de onda  $\lambda = 1.3775 \text{ \AA}$ . Os planos de reflexão da FHAp são indexados na **Fig. 4.2-4**. Observa-se que nenhum pico adicional além dos da apatita foi identificado, indicando que o material é composto somente por uma fase cristalina.



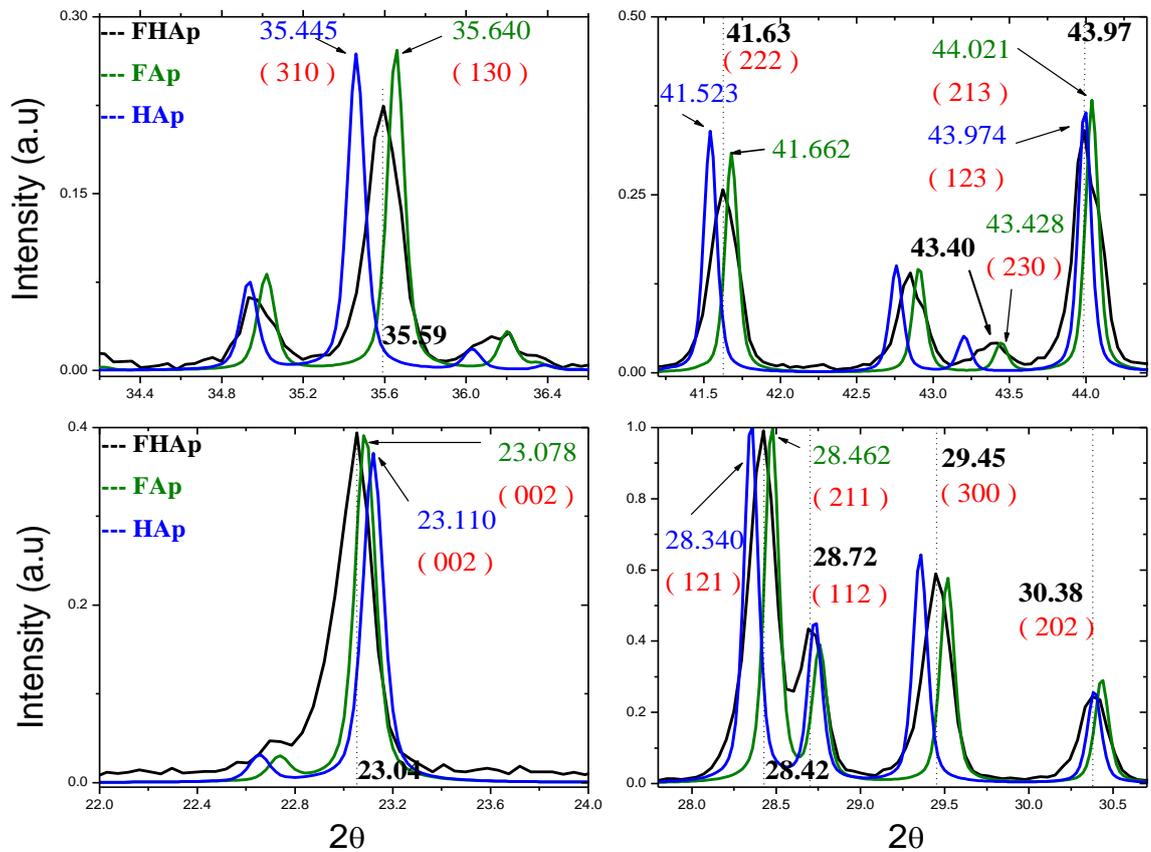
**Fig. 4.2-3:** Difractograma do pó de Hidroxiapatita substituída com flúor (FHAp) sinterizada a  $1000^{\circ}\text{C}$  e utilizada para a preparação dos alvos.

A **Fig. 4.2-5** ilustra a posição de alguns picos mais intensos do XRD do material do alvo, FHAp, em comparação à posição dos mesmos picos da HAp e da FAp obtidos da base de dados da ICSD (Inorganic Crystal Structure Data), em concordância com as fichas padrões da ICDD (PDF # 84-1998 para a HAp e PDF # 76-0558 para a FHAp).

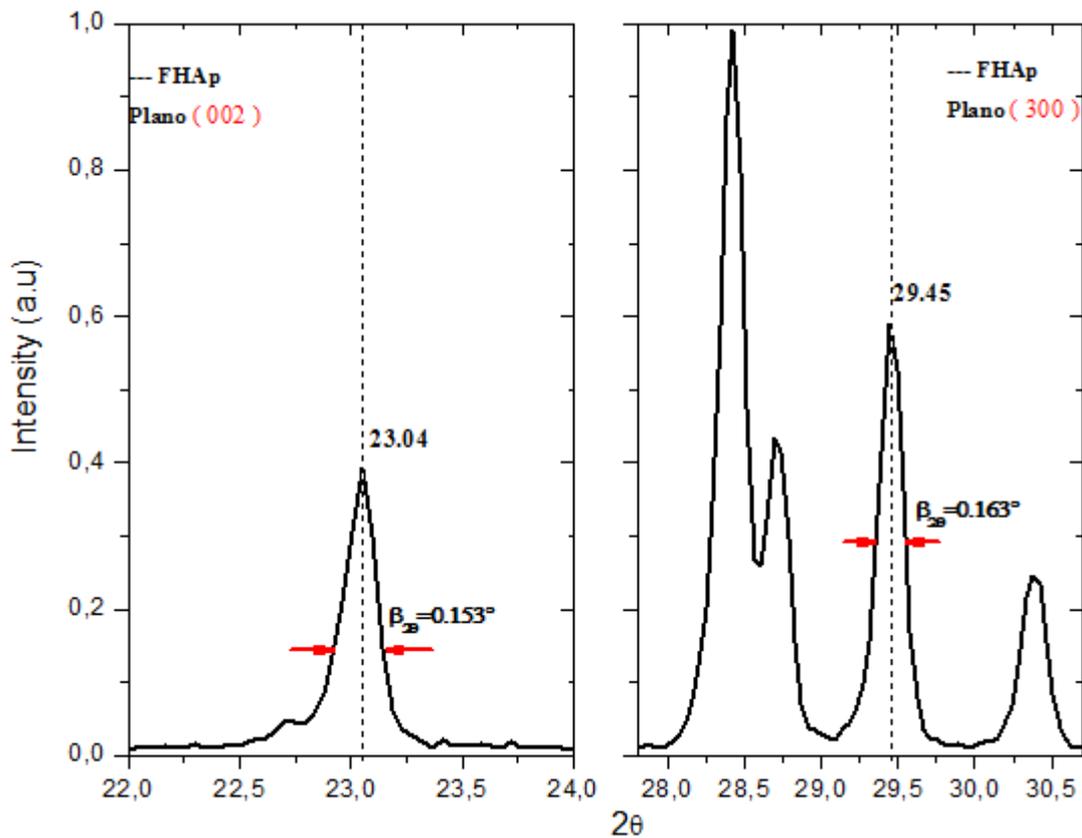
76-0558		Wavelength= 1.377						C		
Ca5(PO4)3F	2 $\theta$	Int	h	k	l	2 $\theta$	Int	h	k	l
Calcium Phosphate Fluoride	9.738	135	1	0	0	44.021	323	2	1	3
	15.075	44	1	0	1	45.070	147	3	2	1
	16.908	21	1	1	0	45.779	122	1	4	0
Fluorapatite	19.547	62	2	0	0	46.414	121	4	0	2
Rad.: CuK $\alpha$ $\lambda$ : 1.54060 Filter: d-sp: Calculated	20.484	82	1	1	1	47.164	146	0	0	4
Cut off: 17.7 Int.: Calculated I/ICor.: 1.07	22.726	25	2	0	1	48.280	5	1	0	4
Ref: Calculated from ICSD using POWD-12++, (1997)	23.078	385	0	0	2	49.743	71	3	2	2
Ref: Mackie, P.E., Young, R.A., J. Appl. Crystallogr., 6, 26 (1973)	25.100	116	1	0	2	50.224	4	5	0	0
	25.955	158	2	1	0	50.456	5	1	1	4
	28.462	999*	2	1	1	50.755	33	3	1	3
	28.747	438	1	1	2	51.518	1	2	0	4
Sys.: Hexagonal S.G.: P6 <sub>3</sub> /m (176)	29.504	553	3	0	0	51.700	15	5	0	1
a: 9.3666(12) b: c: 6.8839(1) A: C: 0.7349	30.420	249	2	0	2	51.874	10	4	1	2
$\alpha$ : $\beta$ : $\gamma$ : Z: 2 mp:	31.754	40	3	0	1	52.340	6	3	3	0
Ref: Ibid.	34.198	2	2	2	0	53.376	42	2	4	0
	35.004	54	2	1	2	53.774	38	3	3	1
	35.640	202	1	3	0	53.885	20	4	0	3
	36.187	33	2	2	1	54.617	33	1	2	4
	37.563	57	1	3	1	54.791	36	2	4	1
	37.786	13	3	0	2	55.960	96	5	0	2
	39.039	41	1	1	3	56.403	14	5	1	0
	39.694	12	4	0	0	56.618	76	3	0	4
Peak height intensity. R-factor: 0.016. PSC: hP42. See PDF	40.332	36	2	0	3	56.894	57	3	2	3
15-876, PDF 71-880, PDF 71-881, PDF 73-1727, PDF 75-915, PDF	41.662	259	2	2	2	57.769	57	5	1	1
77-120 and PDF 87-2462. Calcul. formula slightly deviates from	42.890	117	1	3	2	57.930	42	3	3	2
input. Charge sum slightly deviates from zero. Mwt: 504.31.	43.428	33	2	3	0	58.844	20	1	4	3
Volume[CD]: 523.03.										

**Fig. 4.2-4:** Ficha padrão da ICDD do sistema hexagonal da FAp.

É evidente que a posição dos picos é característica de uma apatita com substituição parcial dos grupos OH<sup>-</sup> pelo F<sup>-</sup>. A **Fig. 4.2-6** e a **Tab. 4.2-1** mostram detalhes da largura/intensidade das reflexões referentes aos planos (002) e (300) da FHAp e os dados microestruturais calculados. Observa-se que a relação de intensidade nos planos (002) e (300) está mais próxima a da fluorapatita (FAp) que a da hidroxiapatita, confirmando que o material dos alvos é constituído de uma apatita com forte substituição de OH<sup>-</sup> pelo F<sup>-</sup>.



**Fig. 4.2-5:** Comparação das reflexões mais intensas do padrão de XRD da FHAp (apatita com substituição do  $\text{OH}^-$  pelo  $\text{F}^-$ ) com as reflexões da HAp e FAp obtidas da base de dados da ISCD (Inorganic Structure Crystal Data) com referência da ICDD (PDF # 84-1998 para a HAp e PDF # 76-0558 para a FAp). Da ICDD obteve-se o número de referência na base de dados da ISCD. Os dados da ISCD foram comparados com os da FHAp.



**Fig. 4.2-6:** Largura de linhas e intensidade nos planos (002) e (300) da FHAp.

**Tab. 4.2-1:** Dados dos parâmetros microestruturais da FHAp nos planos (002) e (300) e relação de intensidades  $I(002)/I(300)$  para a FHAp, HAp e FAp. Aqui  $D_{hkl}$  representa o diâmetro médio do cristalito e  $\eta_{hkl}$  as tensões nos planos  $hkl$ , respectivamente.

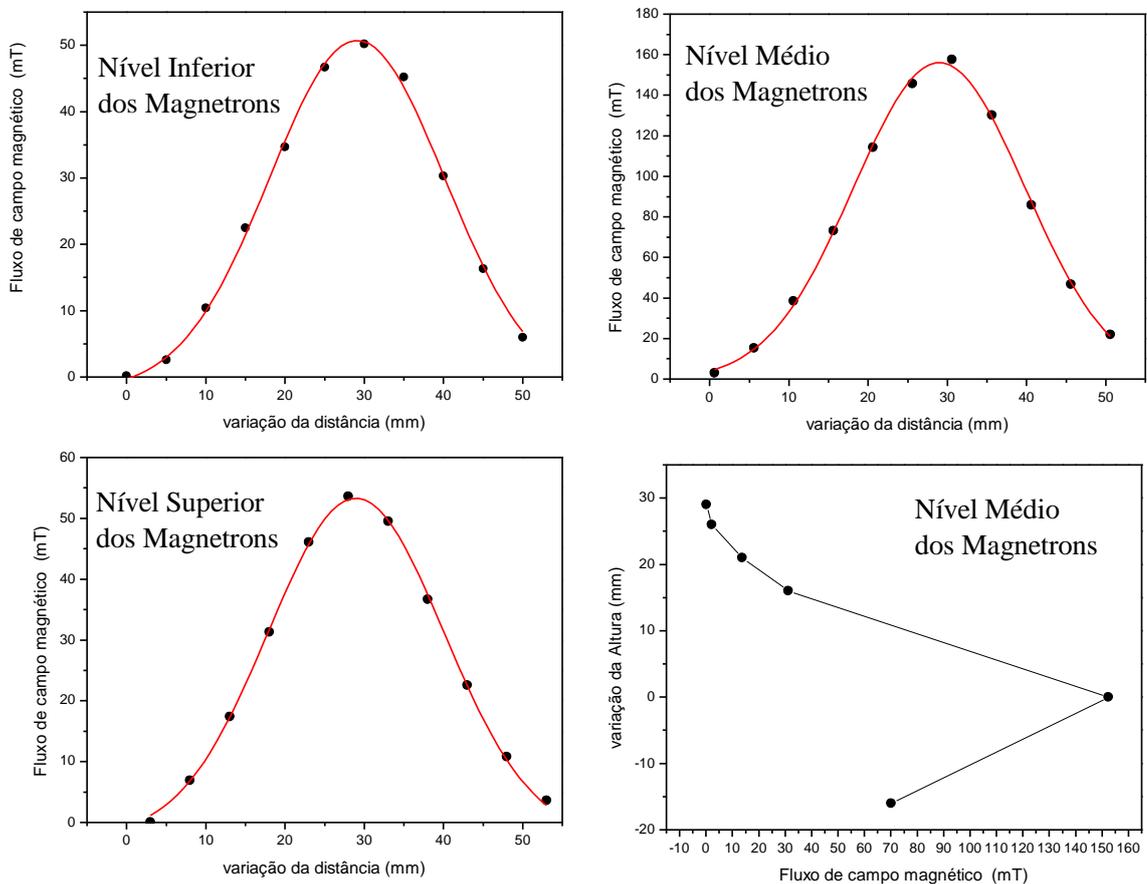
	(002)	(300)	$I(002)/I(300)$
$D_{hkl}$ (nm)	47,3	45,1	
$\eta_{hkl}$ ( $10^{-3}$ )	3,28	2,7	
Intensidade FHAp	0.387	0.584	0.671
Intensidade FAp	0.389	0.578	0.673
Intensidade HAp	0.371	0.639	0.581

### 4.3 Recobrimentos Produzidos a partir dos Alvos de HAp

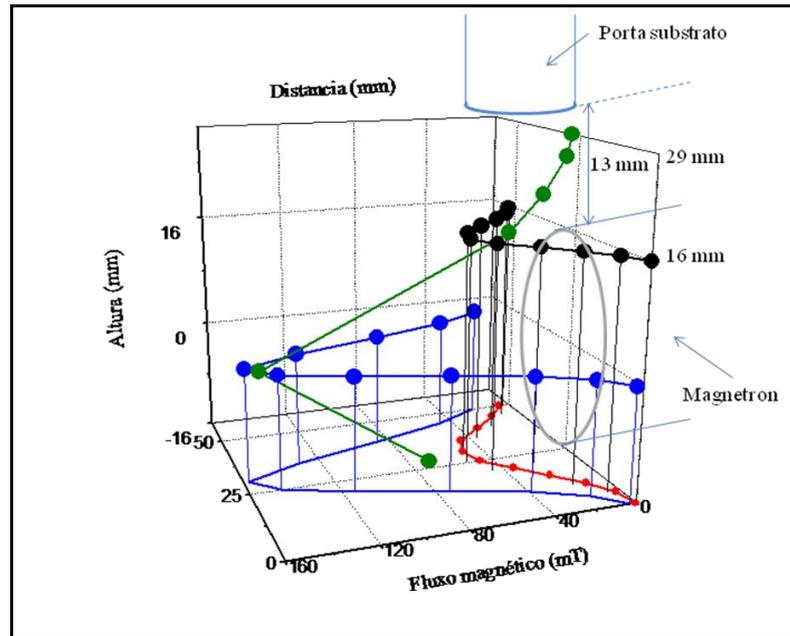
A produção de recobrimentos reproduzíveis envolveu o controle de vários parâmetros, entre eles: a distância entre os magnetrons, o campo magnético aplicado, a altura entre o

substrato e os magnetrons, a pressão de trabalho na câmara de deposição, o aquecimento prévio do substrato e a rotação do substrato.

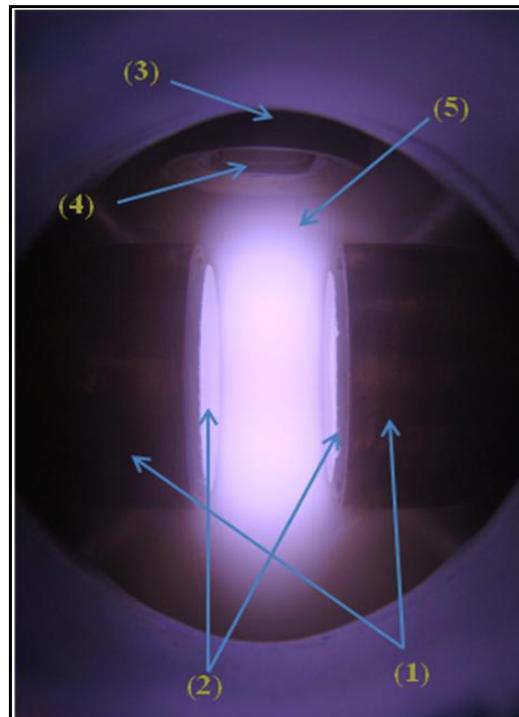
Os magnetrons usam em seu interior 3 ímãs permanentes de NdFeB. Estes ímãs provocaram um fluxo do campo magnético da forma como se mostra na **Fig. 4.3-1** e **Fig. 4.3-2**. Nelas também se observa a altura limite alcançada pelo fluxo do campo magnético (ver **Fig. 4.3-3**), o qual é ótimo para um bom posicionamento do substrato e evitar efeitos de backsputtering. Quando o substrato se coloca embaixo desta altura limite, os íons de argônio podem colidir com a superfície do substrato ejetando átomos e partículas do recobrimento criado.



**Fig. 4.3-1:** Comportamento do fluxo magnético gerado pelos magnetrons em função da distância paralela ao plano dos alvos e altura desde o ponto mais baixo do alvo. Nela se pode observar que o fluxo do campo varia exponencialmente da forma  $\Phi_B = A \cdot \exp(-Bx^2)$ .



**Fig. 4.3-2:** Imagem em geometria espacial do comportamento do Fluxo do campo magnético gerado pelos magnetrons.

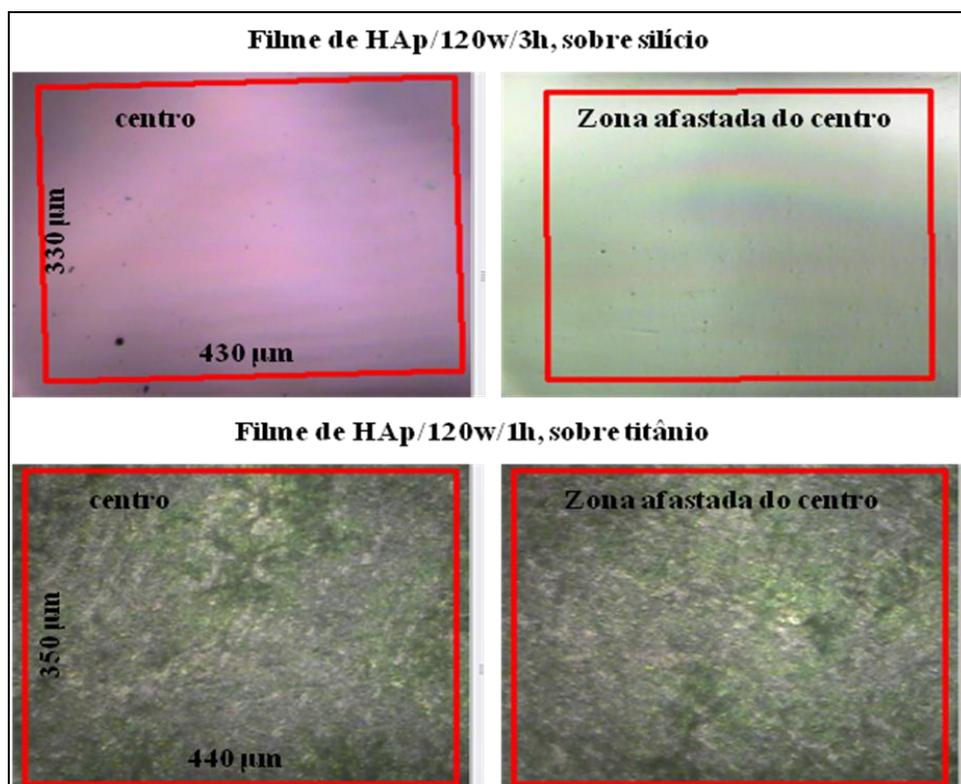


**Fig. 4.3-3:** Foto interna da câmara de deposição mostrando os magnetrons (1), os alvos (2), o porta-substrato (3), o substrato (4) e a concentração de íons, plasma (5), confinados pelo campo magnético dos magnetrons.

Outro parâmetro importante a ser controlado foi a pressão base a qual foi da ordem de  $10^{-6}$  mTorr. Na produção de um recobrimento de HAp ou FHAp esperava-se que a bomba turbo molecular alcançasse esta pressão para dar início à deposição. Esta pressão base é ótima para evitar efeitos de contaminação na câmara do sputtering e também para aumentar o caminho livre das partículas ionizadas e pulverizadas.

Por meio de um controlador de temperatura de marca OMEGA montado no sistema do sputtering, ver tese Mello [36], se aqueceu os substratos a uma temperatura de  $60^{\circ}\text{C}$  por 10 a 15 minutos. Isto foi feito para obter uma isotropia de energias a nível molecular entre a superfície do substrato e as partículas pulverizadas.

O porta-substrato foi girado por  $90^{\circ}$  (graus) a cada 10 minutos para homogeneizar a espessura da deposição. Isto se pode observar com as imagens obtidas pelo microscópio AIM 8800 **Fig. 4.3-4**, onde se observa as diferentes cores nos recobrimentos elaborados, produto das diferentes espessuras, sendo no centro mais espesso que nos extremos da amostra.



**Fig. 4.3-4:** Imagens obtidas pelo microscópio AIM 8800 dos filmes de HAp depositados sobre substrato de silício (90 watts de RF e  $t = 3$  horas) e sobre substrato de titânio (depositado por 1 hora a 120 watts de RF). A imagem mostra duas regiões: uma no centro da amostra (maior espessura) e outra em uma região afastada do centro ou quase na borda do filme (menor espessura).

### 4.3.1 Produção de Recobrimentos de HAp em Função do Tempo de Deposição

#### Difração de Raios X por Luz Síncrotron (S-XRD)

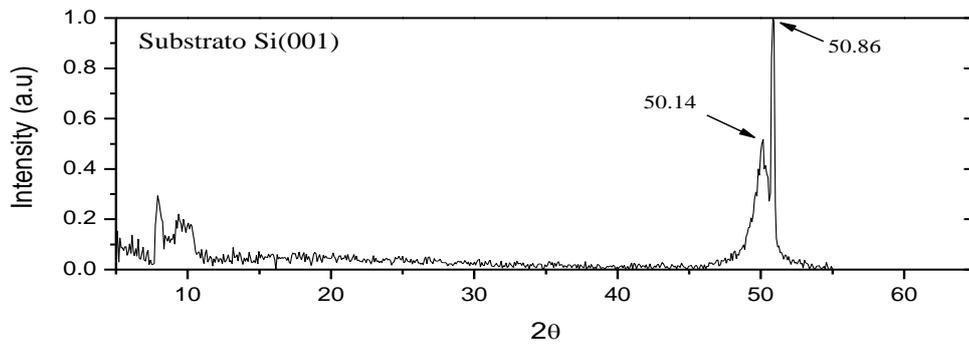
Recobrimentos nanométricos produzidos a partir de alvos de HAp foram depositados em substratos de silício em tempos de 5, 30, 60 e 180 minutos com potência de RF de 120 watts, pressão de argônio e de oxigênio de 5.0 mTorr e 1.0 mTorr, respectivamente.

Os padrões de difração dos recobrimentos foram obtidos por radiação síncrotron e ângulo rasante de  $\theta = 0.5^\circ$  conforme descrito no item 3.8. É importante ressaltar que nenhum padrão de difração dos recobrimentos produzidos pôde ser obtido com um difratômetro convencional devido à fraca intensidade dos picos, mesmo para os maiores tempos de deposição. Com a energia do feixe de raios X de 9.0 keV ( $\lambda = 1.377 \text{ \AA}$ ) utilizada nas análises de XRD, os picos de difração apresentavam grandes deslocamentos em relação à radiação convencional que usa uma energia de 8.05 keV ( $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$ ) gerada pelo  $K\alpha$  do Cu. A **Fig. 4.1-2**, mostra a posição dos picos de difração da HAp estequiométrica padrão na energia de 9 keV correspondente a ficha ICDD, PDF # 84-1998 (ver item 4.1).

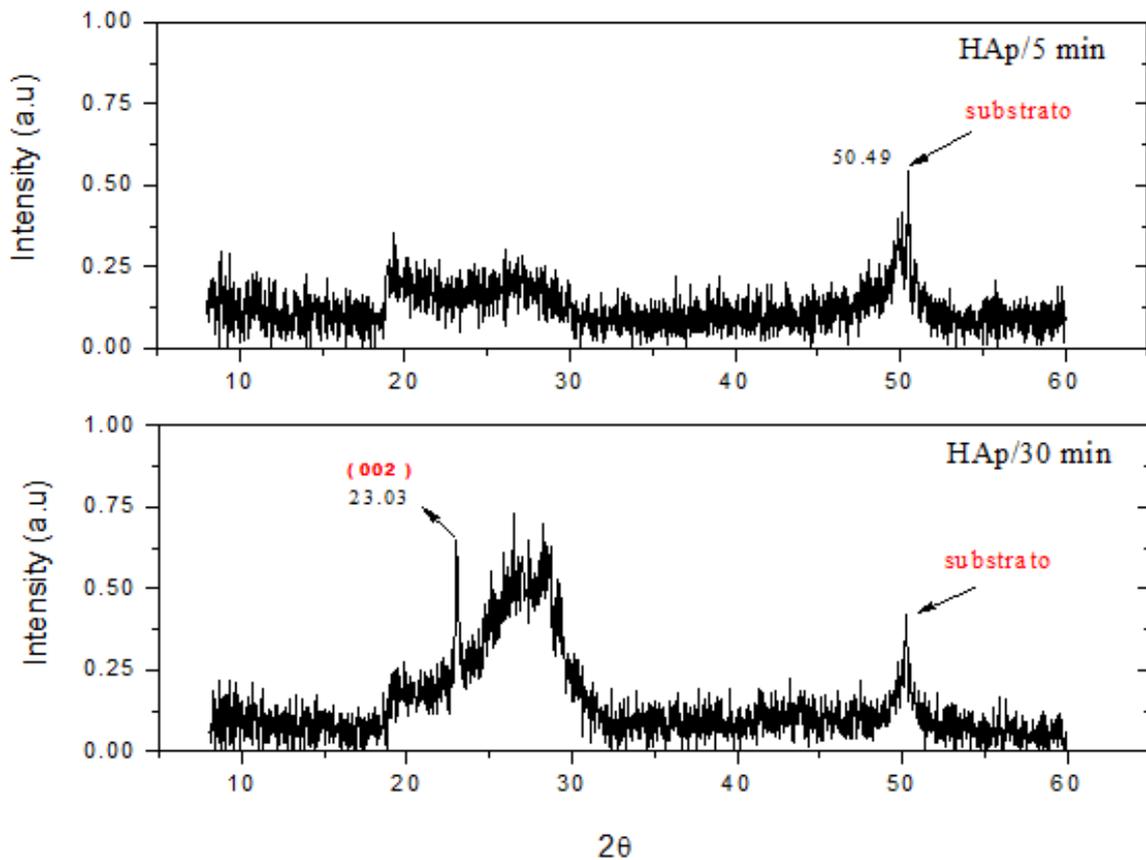
O XRD do substrato de silício puro **Fig. 4.3.1-1** mostrou uma reflexão intensa em  $50.86^\circ$ . O padrão de difração de um recobrimento depositado em substrato de silício com um tempo de deposição de 5 minutos apresenta um pico largo na região de  $2\theta$  entre  $20^\circ$  a  $30^\circ$  de baixa intensidade. Como mostra a **Fig. 4.3.1-2** esta região angular é onde estão localizadas as reflexões mais intensas da HAp, correspondentes aos planos (002) (121) (112) e (300), com intensidades relativas de 35%, 99%, 52% e 60%, respectivamente, ver **Fig. 4.1-1**. O padrão amorfo com pequena intensidade e sem picos definidos indica que o material depositado é pouco espesso e que possui a característica de uma apatita com uma estrutura desordenada. O pico em  $50.49^\circ$  é produto da reflexão do substrato, conforme mostra a **Fig. 4.3.1-1**.

O recobrimento produzido a partir de uma deposição por 30 minutos apresentou um padrão de raios X com um perfil similar ao de 5 minutos. A reflexão na forma de uma banda larga na região de  $2\theta$  entre  $20^\circ$  a  $30^\circ$  apresentou o mesmo perfil que na amostra de 5 minutos mas com maior intensidade, sugerindo que o aumento da espessura do recobrimento se deu pela contribuição de uma apatita com estrutura desordenada. Entretanto, observa-se o pico estreito em  $2\theta = 23.03^\circ$  característico da reflexão no plano (002) da hidroxiapatita. A largura

do pico é de  $\beta_{2\theta} = 0.24^\circ$  (ou  $\beta = 0.0041$ ) o que corresponde a um domínio cristalino com crescimento preferencial ao longo do eixo “c” da apatita com dimensão média de  $D_{002} = 30$  nm. Pode-se concluir que neste tempo de deposição iniciou-se a formação de uma estrutura de uma hidroxiapatita cristalina com textura preferencial.



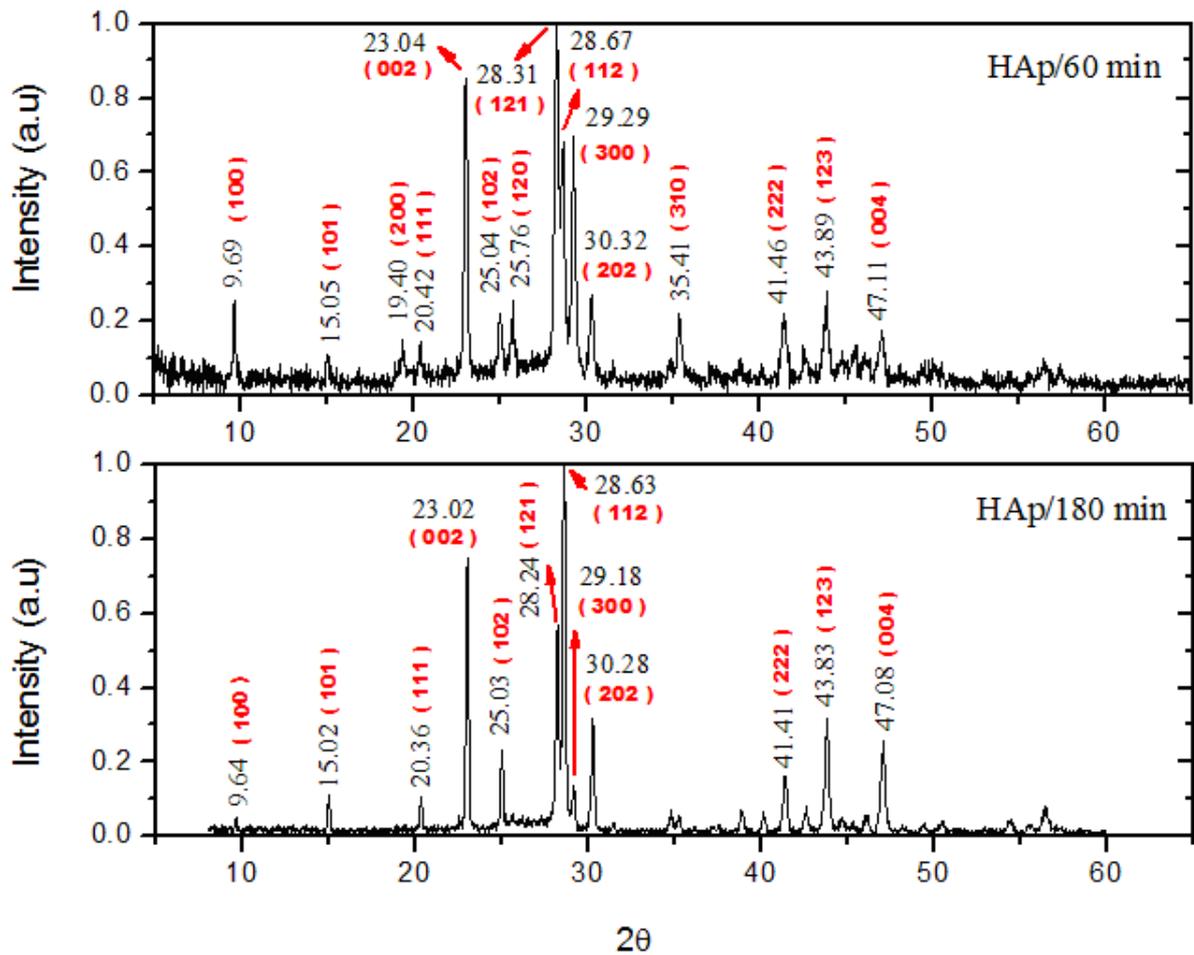
**Fig. 4.3.1-1:** Difratoograma de XRD obtido por radiação síncrotron (linha XRD-2) a 9.0 keV do substrato de silício (001) usado para recobrir a HAp e FHAp.



**Fig. 4.3.1-2:** Difratoogramas de XRD obtidos por radiação síncrotron de 9.0 keV e ângulo rasante de  $0.5^\circ$  dos recobrimentos produzidos com 120 watts de potência de RF e pressão dos gases argônio e oxigênio de 5.0 mTorr e 1.0 mTorr, respectivamente; tempos de deposição de 5 e 30 minutos.

O recobrimento obtido a partir de uma deposição por 60 minutos é completamente cristalino. Os picos presentes no padrão de difração são característicos de planos de reflexão da hidroxiapatita. Como todos os picos da HAp estão presentes no padrão de XRD, pode-se afirmar que para este tempo de deposição a estrutura do recobrimento já possui o conjunto das orientações cristalinas correspondente a simetria hexagonal  $P6_3/m$  da hidroxiapatita (ver **Fig. 4.1-1**). Neste sentido, pode-se afirmar que o revestimento apresenta uma estrutura policristalina. Isto é reforçado pela medida da intensidade relativa entre as reflexões dos planos (121), (112) e (300) que é de 100%, 68%, e 69%, respectivamente. Estes valores são próximos aos de uma HAp policristalina com 100%, 52% e 60%, como mostra a **Fig. 4.1-1**. Entretanto, a relação entre as intensidades das reflexões segundo os planos (002) e (300) é de 1.22, **Tab. 4.3.1-1**, e não de 0.58 como seria esperado em um sistema policristalino (ver **Tab. 4.1-1**). Portanto, pode-se afirmar que o recobrimento depositado por um tempo de 60 minutos tem características policristalinas, mas apresenta ainda uma direção preferencial de crescimento ao longo do plano (002) (plano “*ab*” da estrutura da hidroxiapatita), tal como o recobrimento depositado por 30 minutos. Esta informação é também confirmada pela medida de tamanho médio de cristalito ( $D_{hkl}$ ) segundo a direção “*c*” da HAp, plano (002), e perpendicular a esta (300) tiveram valores de 36 nm e 29 nm, respectivamente, com  $D_{(002)}/D_{(300)} = 1.24$ . Isto revela que o cristalito de HAp possui uma dimensão maior ao longo da direção do eixo “*c*” que na direção perpendicular a este. Esta assimetria nas dimensões do cristalito é 28% maior no recobrimento que no material estequiométrico do alvo ( $D_{(002)}/D_{(300)} = 0.97$ ).

O padrão de difração do recobrimento obtido com 180 minutos de deposição é também constituído por picos da hidroxiapatita sem a presença de reflexões de outra fase cristalina, **Fig. 4.3.1-3**. Quando comparado ao padrão do recobrimento de 60 minutos, observa-se uma diminuição da largura de linha dos picos de difração correspondendo a um aumento da cristalinidade da estrutura da HAp. Além disto, verifica-se uma mudança da intensidade relativa dos picos em comparação com o revestimento de 60 minutos. A intensidade relativa nos planos (002) e (121) passa de 0.86 no recobrimento de 60 minutos para 1.33 no recobrimento de 180 minutos revelando uma preferência pela cristalização ao longo da direção “*c*”. Da **Tab. 4.3.1-1**, pode-se verificar que o tamanho médio de cristalito aumenta com o tempo de deposição de 60 minutos para 180 minutos. A relação entre o tamanho médio dos cristalitos nos planos (002) e (300) diminui de 1.24 para 1.17 quando a deposição passa de 60 para 180 minutos indicando uma isotropia das dimensões dos cristalitos nos planos principais da estrutura da hidroxiapatita.



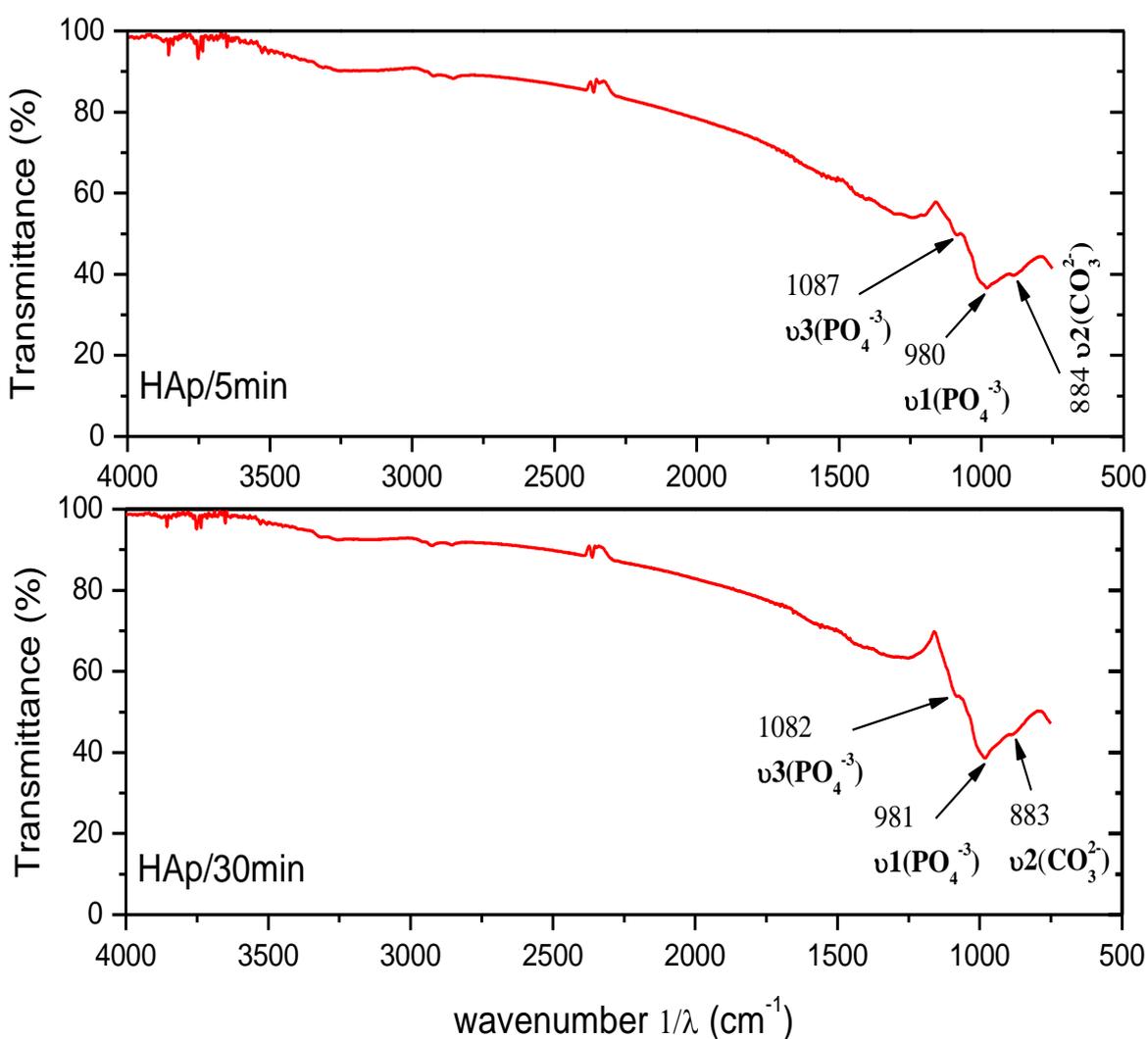
**Fig. 4.3.1-3:** Difratoformas de XRD obtidos por radiação síncrotron de 9 keV e ângulo rasante de  $0.5^\circ$ , para os recobrimentos de 120 watts de potência RF com pressão dos gases argônio e oxigênio de 5.0 mTorr e 1.0 mTorr; tempos de deposição de 60 e 180 minutos.

**Tab. 4.3.1-1:** Dados microestruturais dos recobrimentos de HAp com diferentes tempos de deposição.  $D_{hkl}$  representa o diâmetro médio dos cristalitos e o  $\eta_{hkl}$  as microtensões nos planos  $hkl$ .

Amostra	Orientação	Largura de linha $\beta$	$D_{hkl}$ (nm)	$\eta_{hkl}$ ( $10^{-3}$ )	Intensidade (I)	$I(002)/I(300)$
HAp 30min	plano (002)	0,00413	30,6	5,07	0.65	
		--	--	--		
HAp 60min	plano (002)	0,00352	35,9	4,32	0.84	1.22
	plano (300)	0,00437	29,3	4,18	0.69	
HAp 180min	plano (002)	0,00273	46,3	3,35	0.74	5.37
	plano (300)	0,00324	39,5	3,11	0.14	

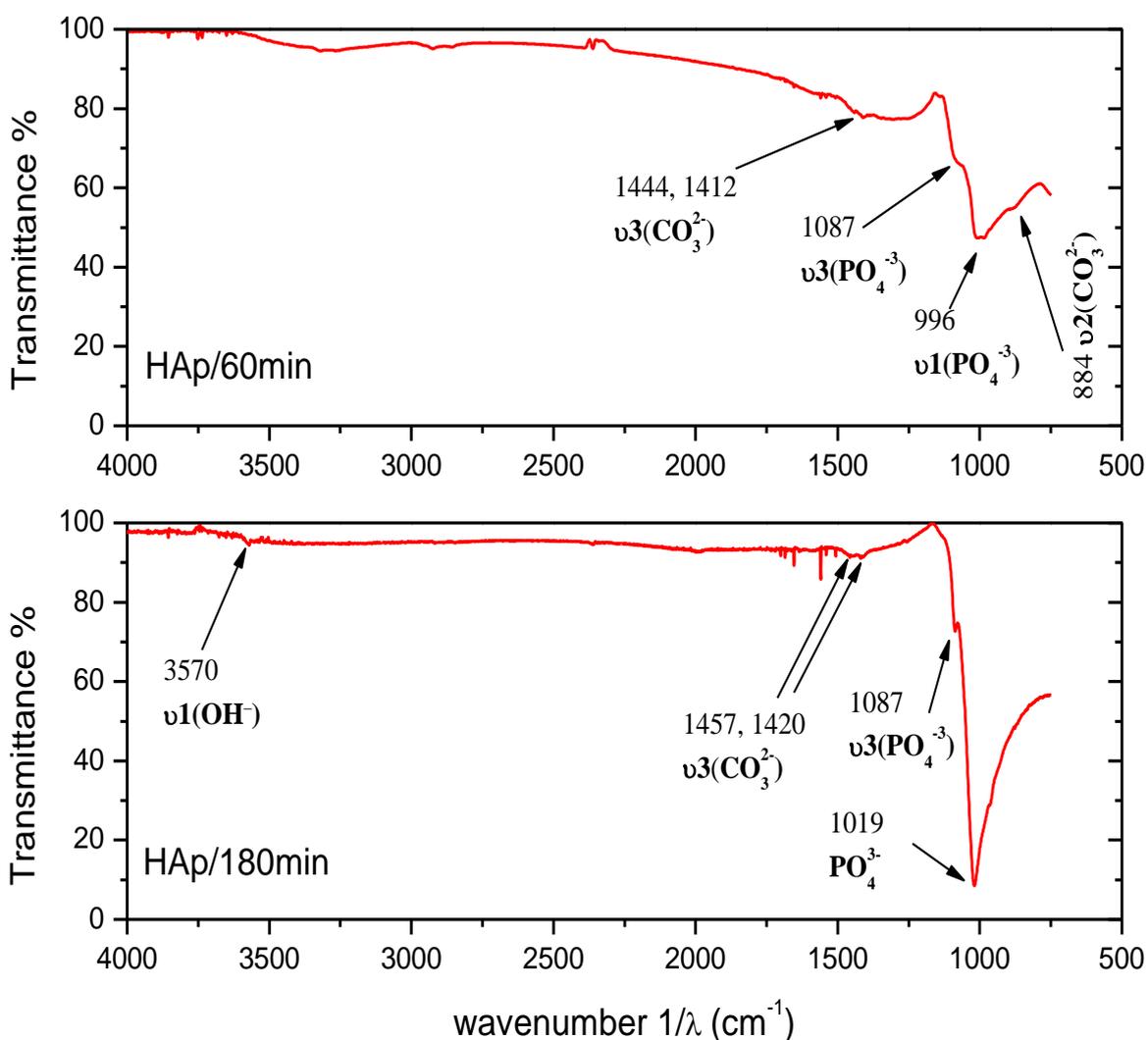
## Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de FTIR da **Fig. 4.3.1-4** revelam que os recobrimentos com 5 e 60 minutos de deposição apresentam bandas fracas e largas na região dos íons fosfatos (900 a 1000  $\text{cm}^{-1}$ ) o que caracteriza uma desordem local em estes sítios dos íons  $\text{PO}_4^{3-}$ . Os espectros de FTIR da **Fig. 4.3.1-5** revelam mudança de uma estrutura de HAp desordenada (com 60 minutos de deposição) a uma HAp cristalina (com 180 minutos de deposição); a detecção da banda do grupo  $\text{OH}^-$  e o aumento da intensidade das bandas dos grupos  $\text{PO}_4^{3-}$  demonstraram que o recobrimento a 180 minutos já é um recobrimento com estrutura de HAp cristalina.



**Fig. 4.3.1-4:** FTIR dos recobrimentos de HAp com tempos de deposição de 5 e 30 minutos; potência de RF de 120W e pressão do gás de Ar e  $\text{O}_2$  de 5.0 mTorr e 1.0 mTorr, respectivamente.

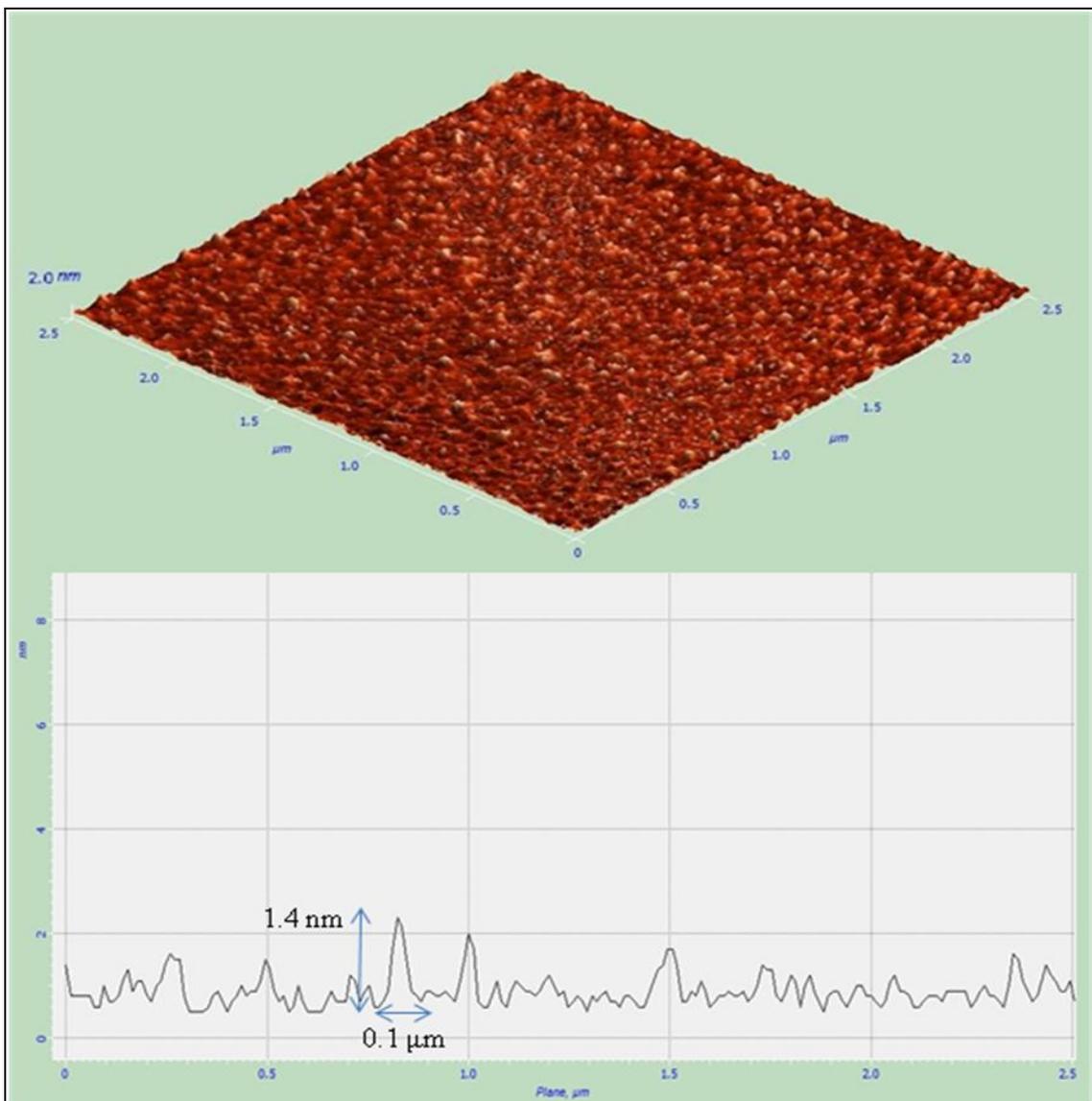
O espectro de FTIR do recobrimento depositado por 180 minutos apresenta bandas típicas de grupos fosfatos em sítios bem ordenados indicando um sistema bem cristalino. O espectro revelou a presença de uma banda em  $3570\text{ cm}^{-1}$  pertencente ao grupo  $\text{OH}^-$  com modo de vibração  $\nu_1$  (não degenerado) de estiramento simétrico, esta banda é própria da HAp; na região dos grupos fosfato observa-se uma banda em  $1087\text{ cm}^{-1}$  associada a íons  $\text{PO}_4^{3-}$  com modo de vibração  $\nu_3$  de estiramento assimétrico ao redor do P-O, uma outra banda em  $1019\text{ cm}^{-1}$  indicou a presença do  $\text{HPO}_4^{2-}$ , produto de uma HAp com certa deficiência em cálcio (Ca). Bandas fracas nas posições  $1457\text{-}1420\text{ cm}^{-1}$  determinaram a presença dos íons  $\text{CO}_3^{2-}$  nos sítios A e B da estrutura da HAp e com modos de vibração  $\nu_3$  de estiramento assimétrico.



**Fig. 4.3.1-5:** FTIR dos recobrimentos de HAp com tempos de deposição de 60 e 180 minutos; potência de RF de 120W e pressão do gás de Ar e  $\text{O}_2$ , de 5.0 mTorr e 1.0 mTorr, respectivamente.

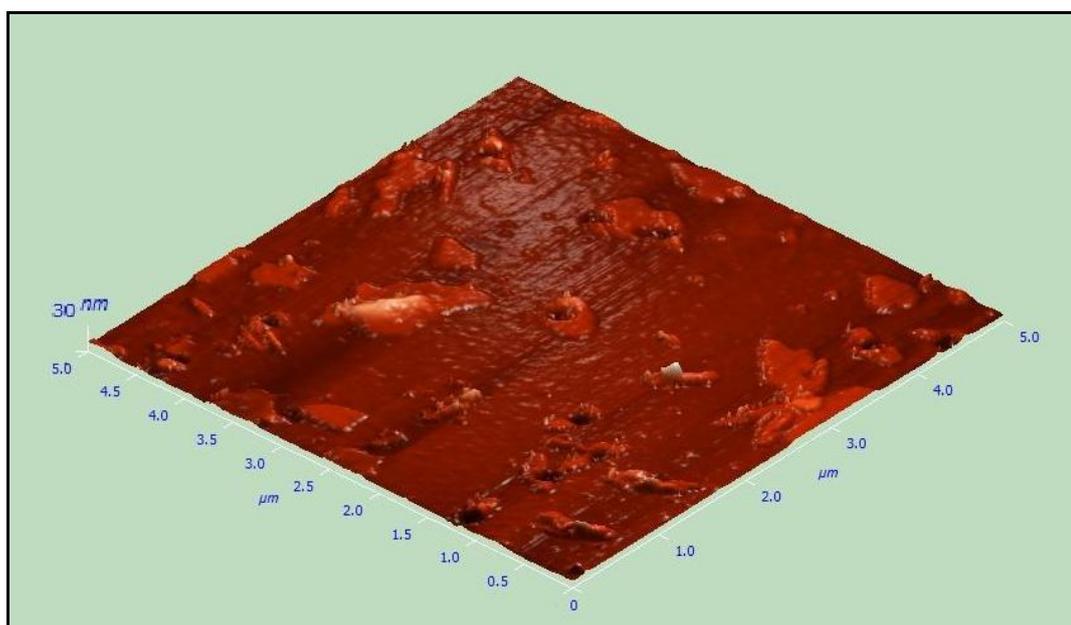
## Análise por Microscopia de Força Atômica (AFM)

A microscopia de força atômica foi uma técnica importante para a caracterização textural/morfológica dos recobrimentos em escala nanométrica e para acompanhar o processo de sua deposição nos substratos metálicos. No estudo destes recobrimentos o uso desta técnica traz vantagens em relação à microscopia eletrônica, pois ela não exige uma preparação complexa da amostra e o tratamento não altera a integridade do recobrimento. O substrato de silício **Fig. 4.3.1-6** usado na deposição dos recobrimentos apresentou uma rugosidade media quadrática de 0.19 nm (em uma área calculada de 10  $\mu\text{m}$  x 10  $\mu\text{m}$ ).

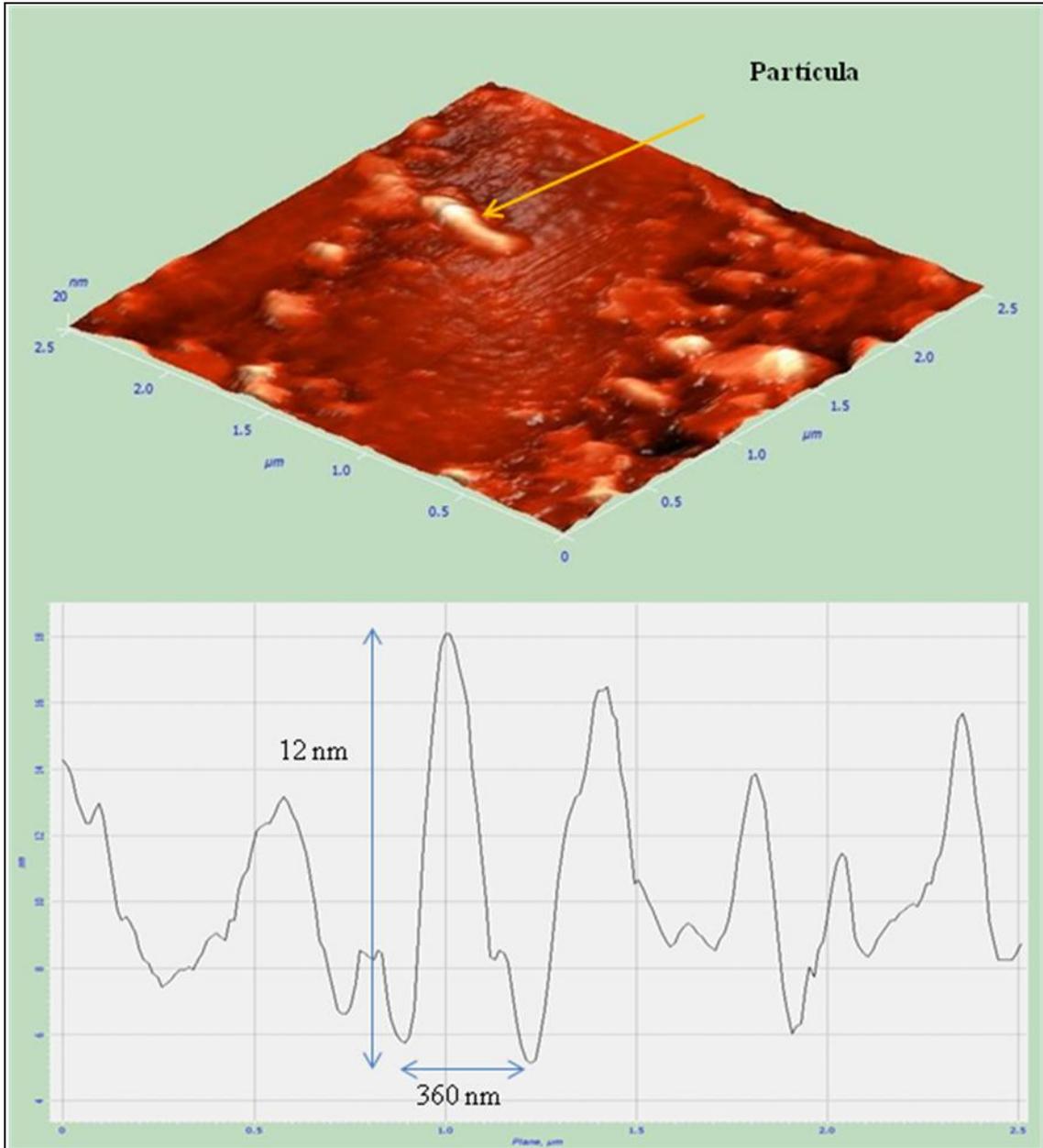


**Fig. 4.3.1-6:** Imagem de AFM com topografia (acima) e perfil (abaixo) do substrato de silício; largura horizontal total de 2.5  $\mu\text{m}$ .

A imagem por AFM do recobrimento depositado em substrato de silício por 5 minutos é mostrada na **Fig. 4.3.1-7**. Os valores da rugosidade média quadrática (RMS), **Tab. 4.3.1-2**, obtidos da superfície após a deposição é de  $RMS_{5\text{min}} = 9.3 \text{ nm}$  (na área de  $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$ ). Este valor está muito acima da rugosidade do substrato que foi de  $RMS_{\text{sub}} = 0.19 \text{ nm}$ , indicando a deposição de um recobrimento de fosfato de cálcio. Conforme a taxa de deposição determinada por Mello et al. para o equipamento ( $5.2 \text{ nm/minuto}$ ) em 5 minutos de deposição já teríamos um recobrimento de  $25 \text{ nm}$  de espessura. A **Fig. 4.3.1-7** mostra a formação de partículas com dimensões nanométricas. Estas partículas constituem as estruturas que possivelmente dão início ao processo de nucleação. Dimensões das partículas mais comuns **Fig. 4.3.1-8** - formadas nos primeiros minutos do processo de deposição - e sua distribuição espacial no substrato foram analisadas com o auxílio dos programas Nova PowerScript e SPIP (ver item 4.8). As partículas apresentam dimensões na ordem dos  $360 \text{ nm}$  de diâmetro e  $12 \text{ nm}$  de altura média, como mostra a **Tab. 4.3.1-2**.



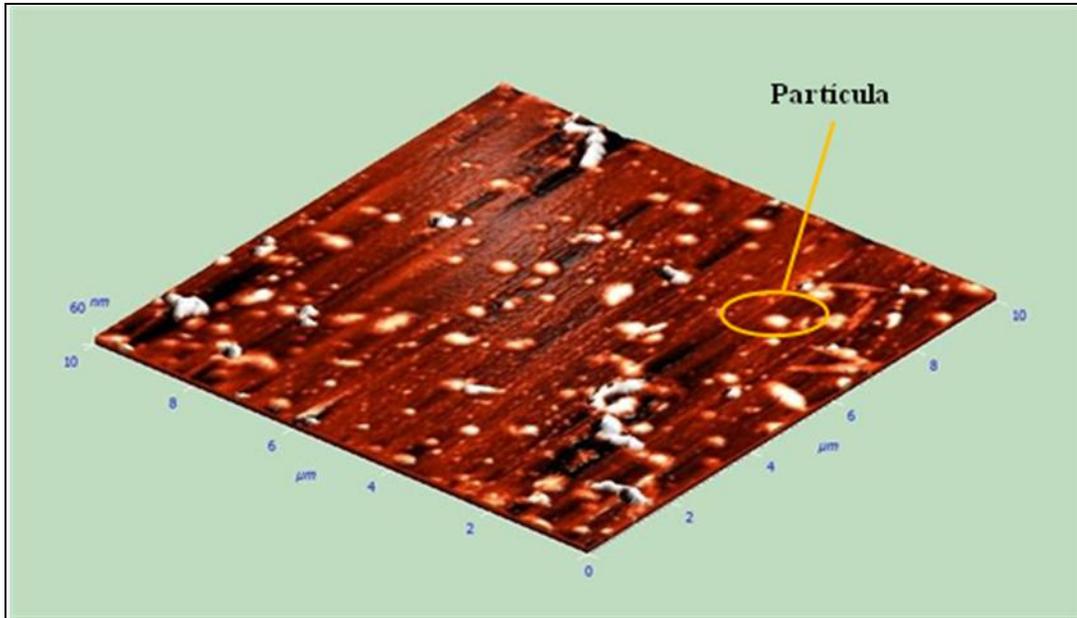
**Fig. 4.3.1-7:** Imagem de AFM da topografia do recobrimento de HAp com 5 minutos de deposição, 120 watts de potência RF e pressão de gás de Ar e  $O_2$  de 5.0 e 1.0 mTorr.



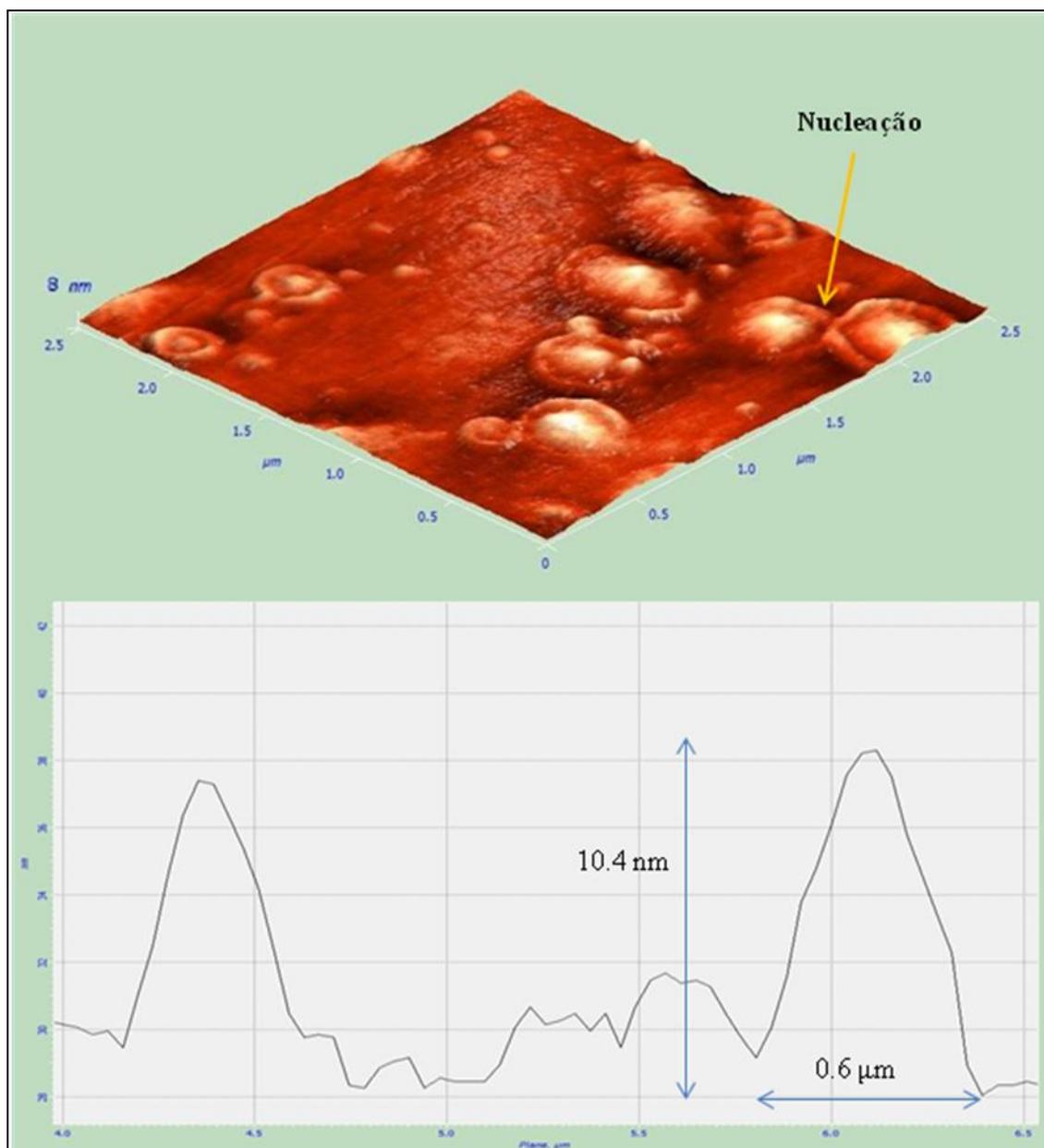
**Fig. 4.3.1-8:** Imagem de AFM com topografia (acima) e perfil (abaixo) da superfície do recobrimento de 5 minutos de deposição. Largura horizontal total de  $2.5\mu\text{m}$ . O perfil mostra as dimensões características das partículas neste tempo de deposição.

A imagem de AFM do recobrimento produzido com um tempo de deposição de 30 minutos mostra uma textura de superfície com a predominância de partículas mais largas e mais baixas e com morfologia mais irregular que as observadas no tempo de 5 minutos, como mostra a **Fig. 4.3.1-9** e **Tab. 4.3.1-2**. A **Fig. 4.3.1-10** mostra um exemplo de uma partícula formada durante este tempo de deposição. Os diâmetros médios destas partículas estão na ordem dos  $600\text{ nm}$  e alturas das partículas nucleadas entre os  $10\text{ nm}$ , respectivamente. Pode-

se observar a maior área ocupada pelo depósito de fosfato de cálcio em relação ao de 5 minutos e um decréscimo da rugosidade do material depositado.

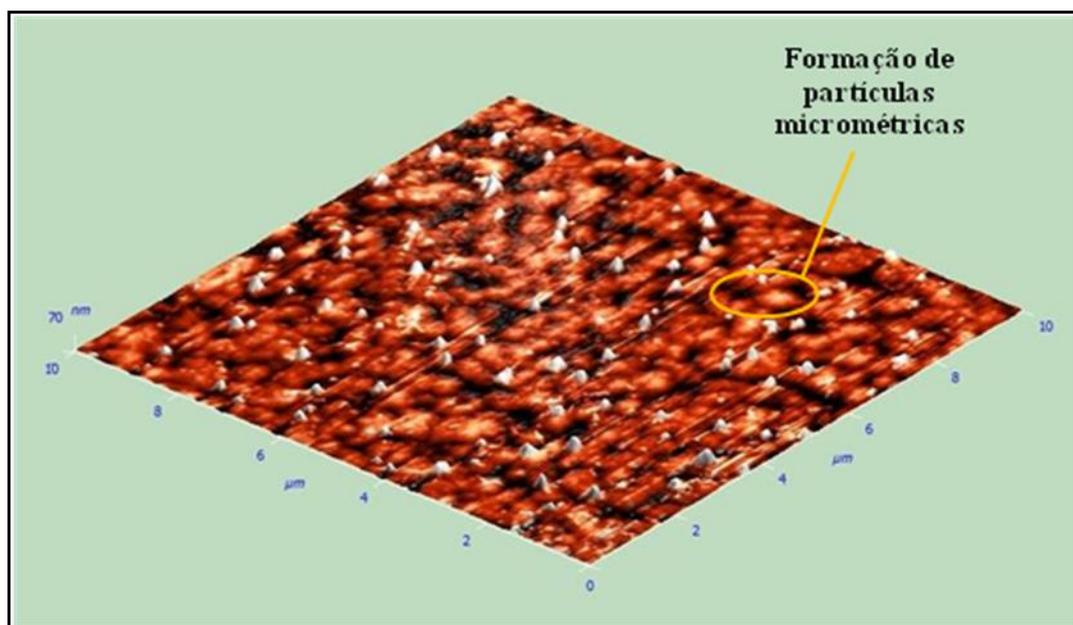


**Fig. 4.3.1-9:** Imagem de AFM mostrando a topografia do recobrimento de HAp com 30 minutos de deposição, 120 watts de potência RF e pressão de gás de Ar e O<sub>2</sub> de 5.0 e 1.0 mTorr. Nesta imagem se podem observar partículas de fosfatos de cálcio.

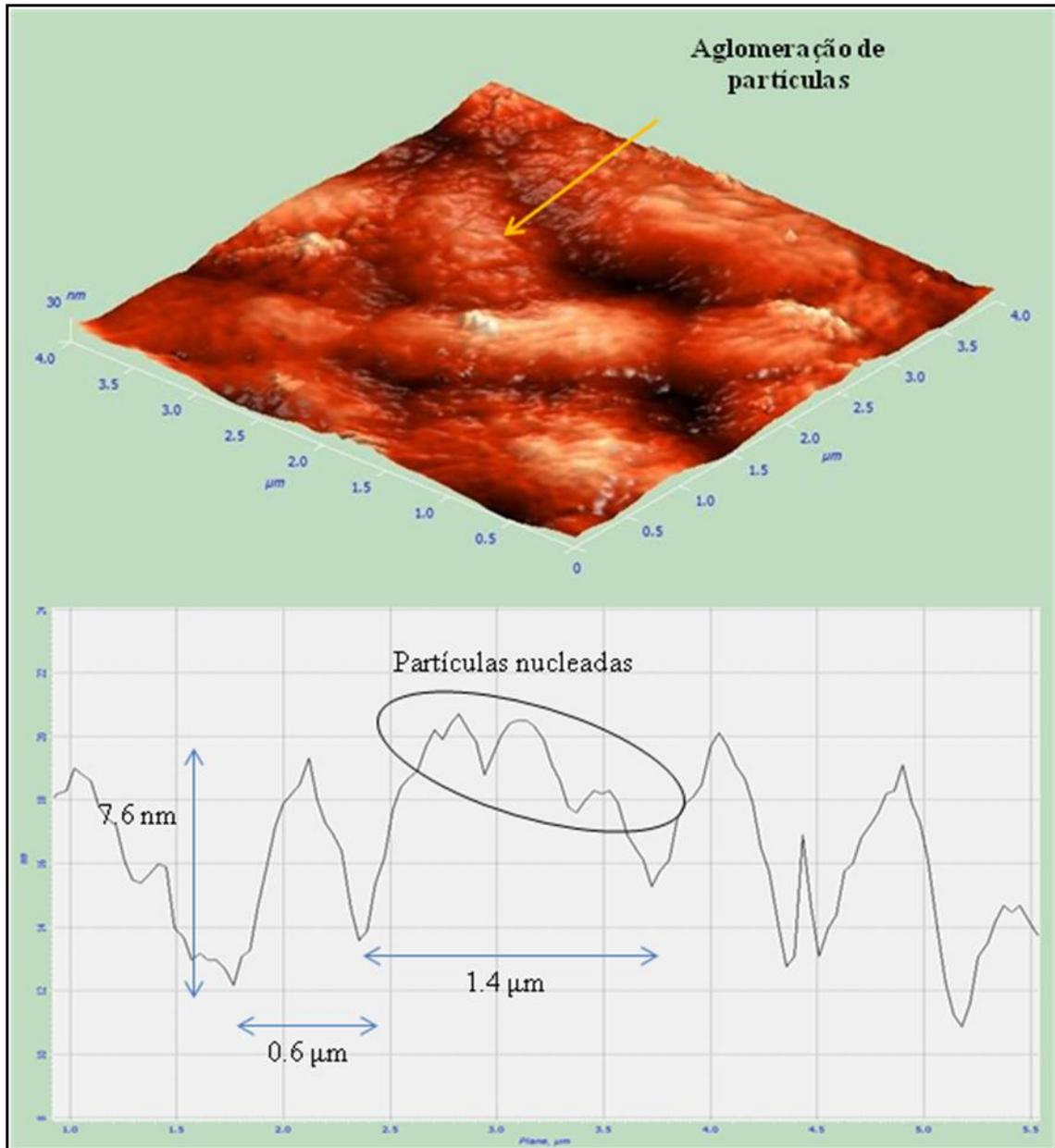


**Fig. 4.3.1-10:** Imagem de AFM com topografia (acima) e perfil (abaixo) da superfície do recobrimento depositado por 30 minutos. Largura total horizontal de 2.5  $\mu\text{m}$ . Nestas dimensões se pode observar as nucleações das partículas do recobrimento e o aumento do diâmetro quando comparadas as depositadas em 5 minutos.

Após 60 minutos de deposição já se verifica uma deposição contínua na superfície do substrato (ver **Fig. 4.3.1-11**) com partículas de largura média de 1400 nm já dando o início à formação de partículas de tamanho micrométrico (ver **Fig. 4.3.1-12**). A rugosidade média do recobrimento passa a ser de 2.8 nm, como mostra **Tab. 4.3.1-2**.

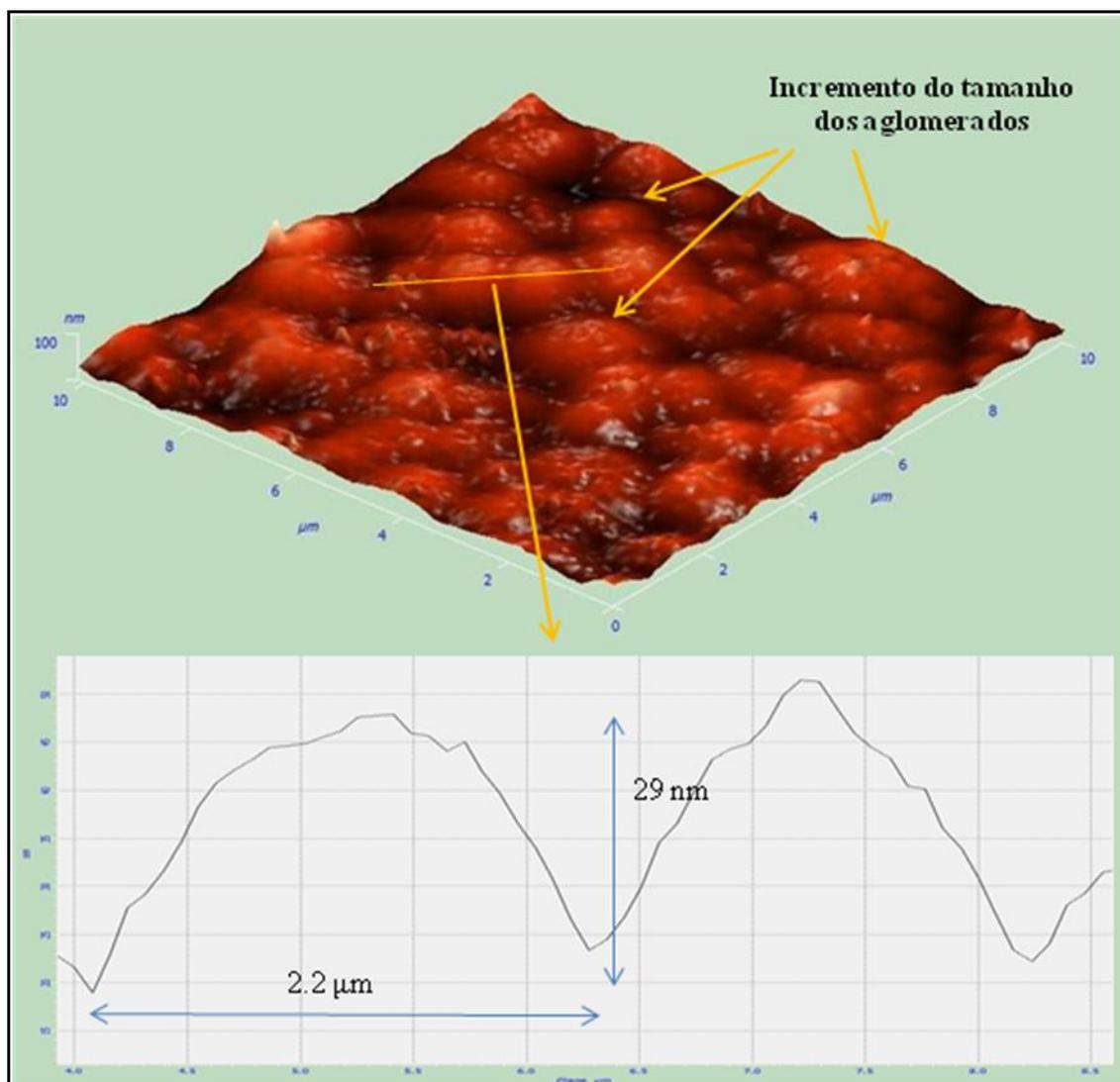


**Fig. 4.3.1-11:** Imagem de AFM mostrando a topografia do recobrimento de HAp com 60 minutos de deposição, 120 watts de potência RF e pressão de gás de Ar e O<sub>2</sub> de 5.0 e 1.0 mTorr. Nesta imagem se pode observar a formação de partículas de tamanhos micrométricos de fosfato de cálcio.



**Fig. 4.3.1-12:** Imagem AFM com topografia em uma área de  $4\mu\text{m} \times 4\mu\text{m}$  (acima) e perfil na largura de  $4.5\mu\text{m}$  (abaixo) do recobrimento depositado por 60 minutos. O perfil mostra a morfologia das partículas.

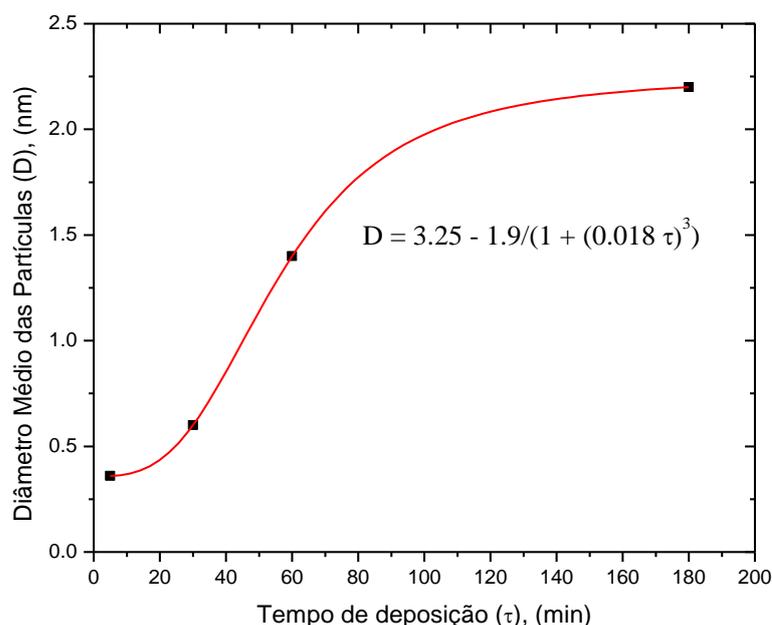
Em 180 minutos de deposição já se forma uma estrutura com aglomeradas de partículas de rugosidade média quadrática de  $8.4\text{ nm}$ , uma altura destas partículas formadas em torno dos  $30\text{ nm}$  com um diâmetro médio alcançado de  $2200\text{ nm}$ , como mostra a **Fig. 4.3.1-13**. A **Fig. 4.3.1-14** mostra os dados experimentais relativos ao diâmetro médio das partículas alcançado em função do tempo de deposição, seguindo seu crescimento na forma de uma função exponencial.



**Fig. 4.3.1-13:** Imagem de AFM com topografia em uma área de  $10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$  (acima) e perfil com largura de  $4.5\mu\text{m}$  (abaixo) do recobrimento de HAp com 180 minutos de deposição, 120 watts de potência RF e pressão de gás de Ar e  $\text{O}_2$  de 5.0 e 1.0 mTorr.

**Tab. 4.3.1-2:** Dados morfológicos do substrato de silício e dos recobrimentos de HAp produzidos com tempos diferentes de deposição.

	Substrato	HAp/5min	HAp/30min	HAp/60min	HAp/180min
Diâmetro Médio das Partículas ( $\mu\text{m}$ )	0.1	0.36	0.6	1.4	2.2
Altura Média das Partículas (nm)	1.4	12	10.4	7.6	29
Rugosidade Média Quadrática (RMS) (na área de $10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$ ), (nm)	0.19	9.3	3.4	2.8	8.4



**Fig. 4.3.1-14:** Comportamento do diâmetro médio das partículas com o tempo de deposição. O diâmetro médio das partículas (D) apresenta crescimento exponencial em função do tempo de deposição ( $\tau$ ).

## 4.3.2 Produção de Recobrimentos de HAp em Função da Potência de RF

### Difração de Raios X por Luz Síncrotron (S-XRD)

Recobrimentos de fosfatos de cálcio foram depositados fixando-se o tempo de deposição (180 minutos) e as pressões dos gases Ar e O<sub>2</sub> (5.0 mTorr e 1.0 mTorr, respectivamente) e variando-se a potência de RF de 90W até 120W. As análises por difração de raios X usando-se luz síncrotron revelaram uma forte dependência da cristalinidade dos recobrimentos com a potência do RF Magnetron Sputtering usada durante o processo de deposição.

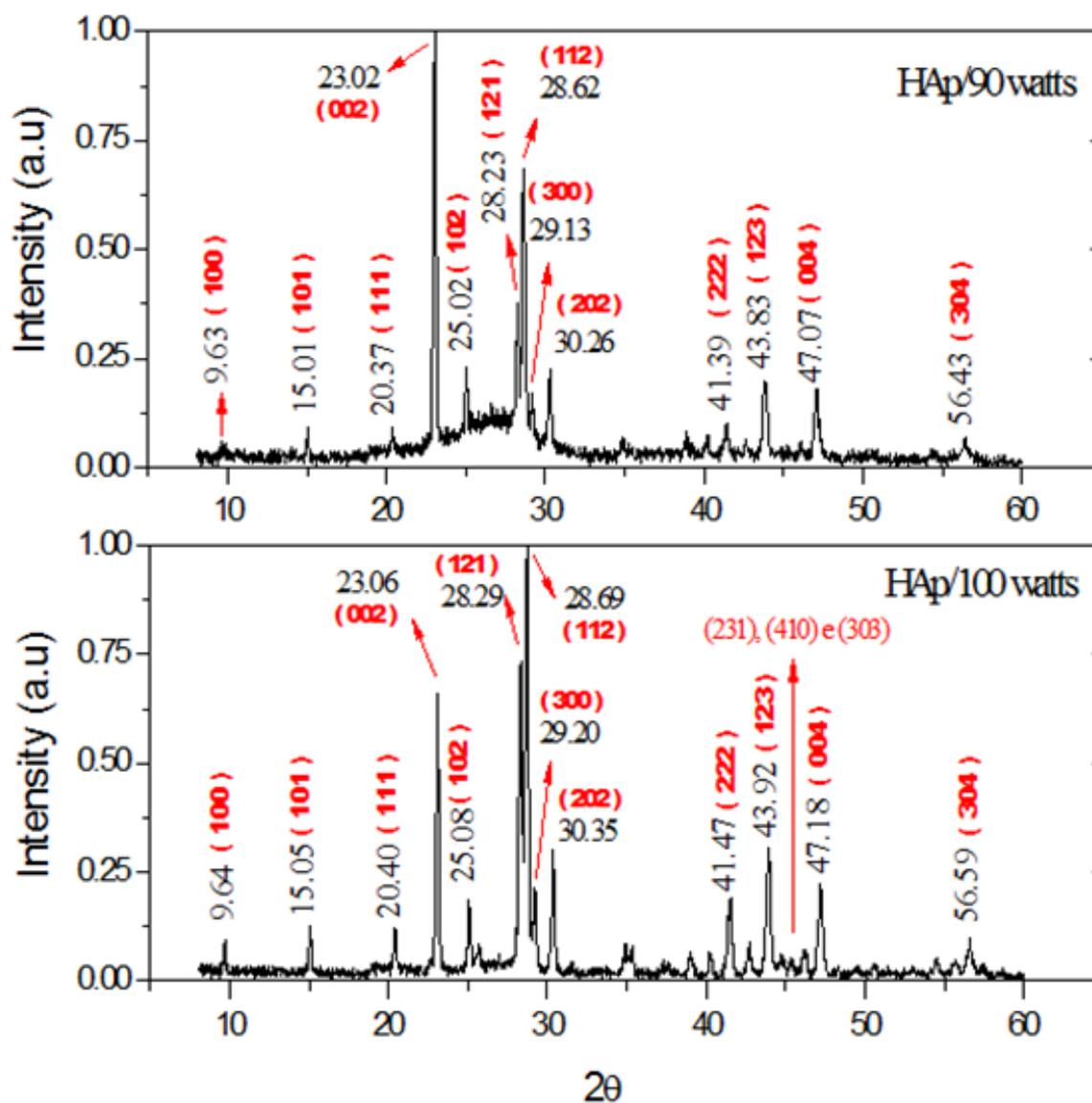
A **Fig. 4.3.2-1** mostra o padrão de XRD do recobrimento depositado com 90 watts de potência. Observa-se uma banda larga na região de  $2\theta$  entre  $20^\circ$  e  $30^\circ$  característica de uma fase desordenada superposta a picos estreitos de uma fase cristalina correspondente a

hidroxiapatita. A forte intensidade da reflexão correspondente ao plano (002) em relação às outras reflexões e em especial ao plano (300) (recobrimento:  $I_{002}/I_{300} = 6.2$ ; HAp padrão:  $I_{002}/I_{300} = 0.58$ ) mostra a forte preferência da cristalização do recobrimento pela direção do eixo “c” de máxima simetria da estrutura HAp.

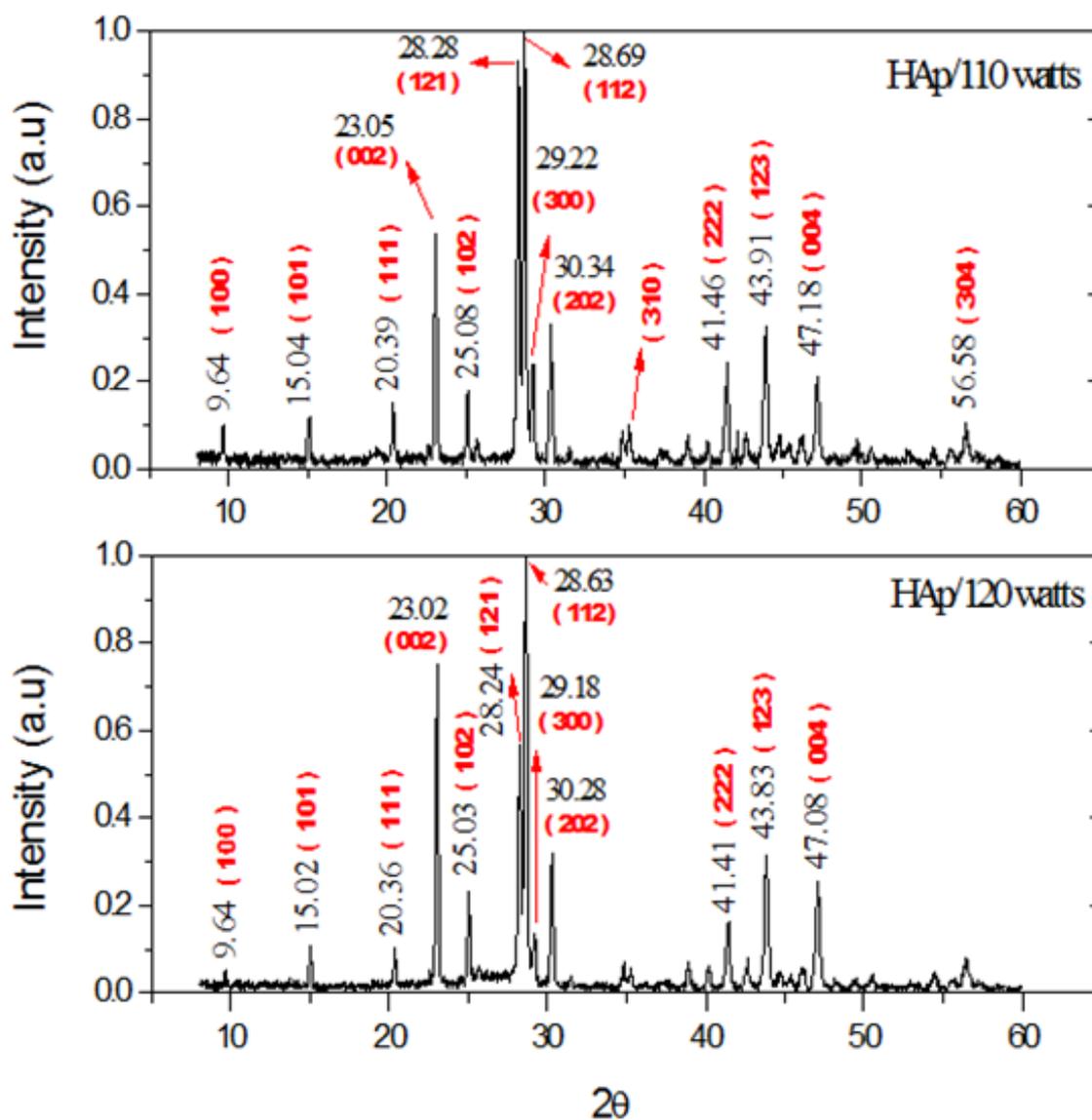
O aumento da potência de RF de 90W para 100W favorece a cristalização da HAp e a transformação da parcela amorfa do recobrimento em cristalina. Os picos de difração se tornam mais estreitos e novas reflexões são observadas indicando um forte ordenamento da estrutura e o favorecimento para a formação de planos cristalinos da HAp tais (231), (410), e (303). Os recobrimentos produzidos com potência de 100W possuem ainda uma estrutura com orientação preferencial ao longo da direção “c” da HAp. Entretanto, o ordenamento da estrutura leva a uma diminuição desta orientação preferencial segundo a direção [002] em relação às demais direções. Em resumo, pode-se concluir que o aumento da potência de RF acelera o processo de cristalização, de ordenamento da estrutura e de diminuição da preferência pela direção de cristalização ao longo do eixo “c” da HAp.

A **Tab. 4.3.2-1** mostra os valores das intensidades relativas dos picos correspondentes aos planos (002) e (300) e os tamanhos médios dos cristalitos ( $D_{hkl}$ ) para os recobrimentos produzidos nas diferentes potências de RF. Verifica-se que a razão de intensidade  $I_{002}/I_{300}$  diminui de 6.2 para 3.2 e posteriormente 2.2 quando a potência de RF aumenta de 90W para 100W e 110W. Isto confirma as conclusões anteriores sobre a diminuição da preferência de cristalização ao longo do eixo “c” da apatita com o aumento da potência de RF. Ao mesmo tempo a **Tab. 4.3.2-1** mostra que a dimensão do domínio cristalino na direção paralela [002] e [300] não sofre mudanças com o aumento da potência de RF. Este efeito da potência de RF torna os grãos que constituem os recobrimentos mais homogêneos do ponto de vista cristalográfico.

Os recobrimentos produzidos em potências de 120W também são cristalinos com direção de cristalização preferencial ao longo do eixo “c” da HAp. Esta cristalização preferencial é mais pronunciada que no recobrimento depositado com 110W, como mostra a **Fig. 4.3.2-2**. O tamanho médio de cristalito nas direções paralela [002] e perpendicular ao eixo “c” (plano (300)) apresenta pequeno aumento em relação ao recobrimento crescido com potência de 110W.



**Fig. 4.3.2-1:** Difratomogramas de S-XRD dos recobrimentos produzidos em 90 e 100 watts de potência de RF, tempo de deposição de 180 minutos e pressão de Ar e O<sub>2</sub> de 5.0 mTorr e 1.0 mTorr, respectivamente. As posições e reflexões mais intensas são destacadas.



**Fig. 4.3.2-2:** Difractogramas de XRD dos recobrimentos produzidos em 110 e 120 watts de potência de RF, tempo de deposição de 180 minutos e pressão de Ar e O<sub>2</sub> de 5.0 mTorr e 1.0 mTorr, respectivamente. No padrão de difração do recobrimento de 120 watts se pode observar uma mudança na reflexão (121) e a diminuição das reflexões em (100) e (300).

**Tab. 4.3.2-1:** Dados microestruturais dos recobrimentos de HAp produzidos com diferentes potências de RF.  $D_{hkl}$  representa o diâmetro médio dos cristalitos e o  $\eta_{hkl}$  as microtensões nos planos  $hkl$ .

Amostras	Orientação	Largura de linha $\beta$	$D_{hkl}$ (nm)	$\eta_{hkl}$ ( $10^{-3}$ )	Intensidade (I)	I(002)/I(300)
HAp 90 watts	(002)	0,00298	42,5	2,6	0.99	6.19
	(300)	0,00352	36,4	5,5	0.16	
HAp 100 watts	(002)	0,00308	41,0	2,7	0.65	3.16
	(300)	0,00383	33,4	3,7	0.21	
HAp 110 watts	(002)	0,00295	42,8	2,5	0.53	2.24
	(300)	0,00334	38,3	3,0	0.24	
HAp 120 watts	(002)	0,00273	46,3	2,3	0.74	5.32
	(300)	0,00324	39,5	2,9	0.14	

### Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

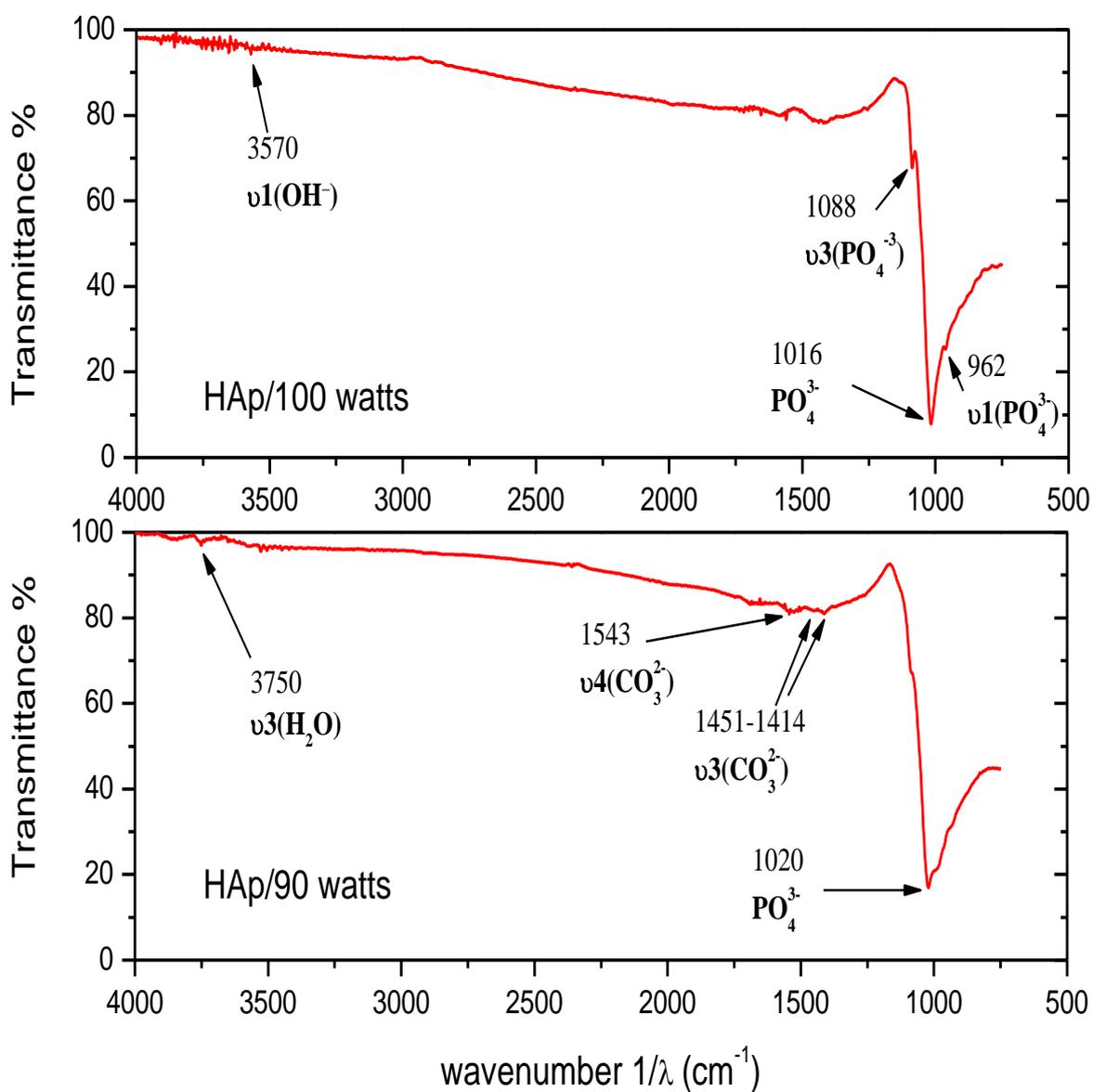
Os espectros de FTIR dos recobrimentos produzidos em potências de RF de 90W, 100W, 110W e 120W são compostos por bandas da hidroxiapatita. O recobrimento produzido a 90 watts apresentou uma banda em  $3750\text{ cm}^{-1}$  pertencente ao grupo  $\text{OH}^-$  da HAp com modo de vibração  $\nu_1$  (não degenerado) de estiramento simétrico (ver **Fig. 4.3.2-3**). A largura da banda em  $3750\text{ cm}^{-1}$  é maior que as observadas em amostras de HAp sinterizadas. Isto é um forte indicativo de que nos recobrimentos os grupos  $\text{OH}^-$  se localizam em sítios desordenados. Este mesmo efeito de alargamento de bandas é observado na região vibracional dos grupos fosfatos  $900\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$ , reforçando a hipótese de que a estrutura da HAp é ainda desordenada. Esta evidência obtida da análise de FTIR reforça a informação tirada por XRD, onde na potência de 90W os recobrimentos ainda possuem uma parte amorfa. A banda larga em  $3855\text{ cm}^{-1}$  é característica de adsorções das moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  na superfície dos recobrimentos. As bandas em  $1543\text{ cm}^{-1}$  com modo de vibração  $\nu_4$  de deformação assimétrica, e em  $1451\text{-}1414\text{ cm}^{-1}$  com modo de vibração  $\nu_3$  de estiramento assimétrico representam grupos carbonatos  $\text{CO}_3^{2-}$  presentes na superfície do recobrimento. Os grupos  $\text{CO}_3^{2-}$  podem ser formados pela adsorção de  $\text{CO}_2$  da atmosfera na superfície dos recobrimentos de HAp. A banda mais intensa em  $1020\text{ cm}^{-1}$  é devido à introdução do  $\text{H}^+$  no  $\text{PO}_4^{3-}$  ( $\text{HPO}_4^{2-}$ ) como também do  $\text{CO}_3^{2-}$  e demais impurezas causando imperfeições na estrutura dos recobrimentos. As bandas de

fosfatos na região entre 900 e 1100  $\text{cm}^{-1}$  são largas e, por isto, não totalmente resolvidas. Isto indica uma desordem local nos sítios dos grupos fosfato.

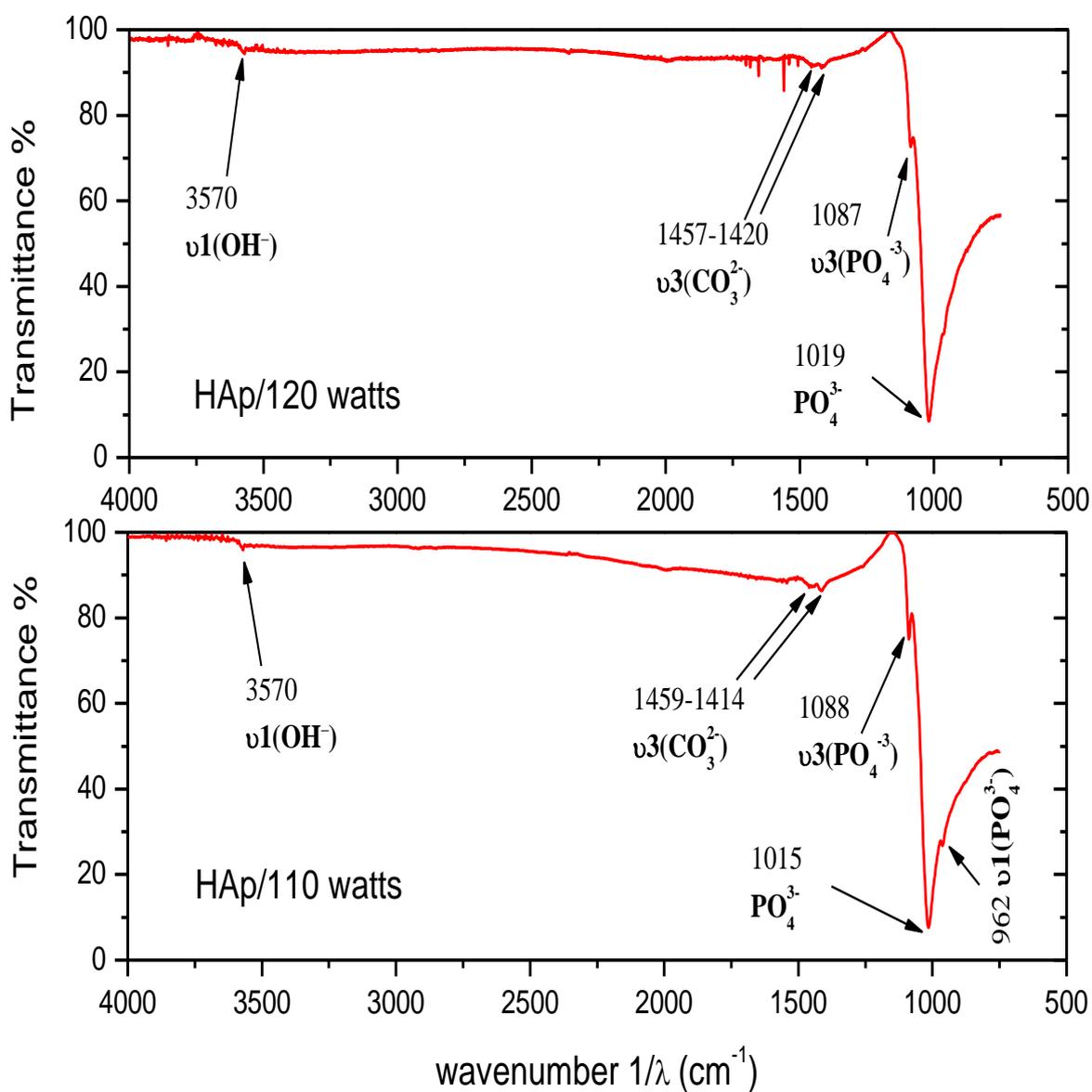
O recobrimento produzido com potência de 100 watts já apresenta uma banda estreita em 3570  $\text{cm}^{-1}$  dos grupos  $\text{OH}^-$  com modo de vibração  $\nu_1$ . A diminuição da largura desta banda em relação à amostra produzida em 90W mostra que o aumento da potência de RF propicia um maior ordenamento na estrutura local dos sítios  $\text{OH}^-$ . Na região de 900 e 1100  $\text{cm}^{-1}$  os modos vibracionais dos fosfatos apresentam-se mais estreitos quando comparados aos da amostra de 90W, indicando também um aumento da ordem local dos íons fosfatos. A posição da banda em 1016  $\text{cm}^{-1}$  associada a grupos fosfatos ocorre em frequência menor que em amostras de HAp estequiométrica em pó (1030  $\text{cm}^{-1}$ ), mas é similar de HAp com partículas de dimensões nanométricas da ordem de 5 - 20 nm. A banda em 1087  $\text{cm}^{-1}$  corresponde ao modo de vibração  $\nu_3$  (triplamente degenerado) de estiramento assimétrico em torno P-O do grupo fosfato ( $\text{PO}_4^{3-}$ ). Na amostra produzida em 100W já se pode observar o modo de vibração  $\nu_1$  de estiramento simétrico do  $\text{PO}_4^{3-}$  ao redor do P-O, em 962  $\text{cm}^{-1}$ .

O aumento da potência de RF de 100W para 110W induz a um estreitamento das bandas dos grupos  $\text{PO}_4^{3-}$  como mostra a **Fig. 4.3.2-4**, o que corresponde a um maior ordenamento dos sítios dos fosfatos, **Fig. 4.3.2-6**. É nesta potência de RF onde se produz o recobrimento mais ordenado, confirmando os dados de XRD descritos anteriormente. A posição das bandas dos grupos  $\text{CO}_3^{2-}$  em 1459-1414  $\text{cm}^{-1}$  apresentam pequena variação de posição em relação ao recobrimento produzido com potência de 90W sugerindo que os sítios destes grupos podem ter mudanças com as condições de preparação dos recobrimentos.

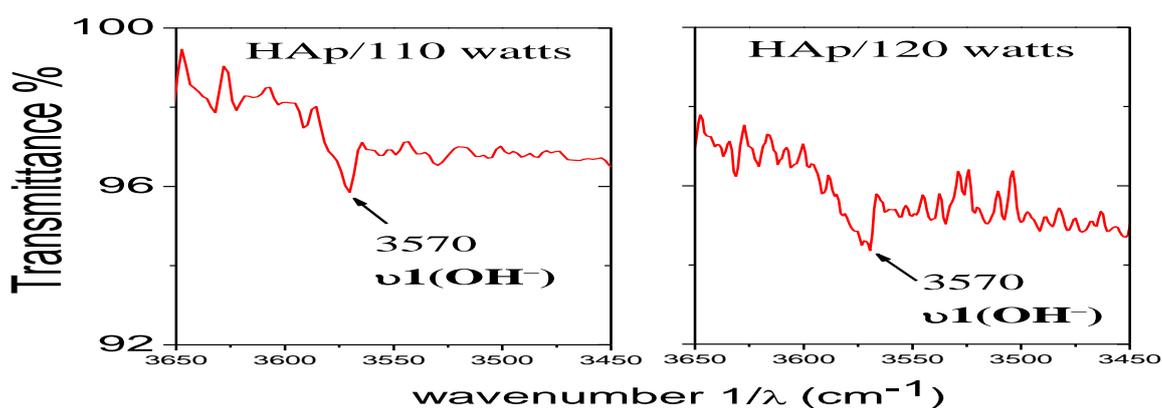
O recobrimento produzido com potência de 120 watts mostra a banda de  $\text{OH}^-$  em 3570  $\text{cm}^{-1}$  **Fig. 4.3.2-5**, confirmando que sua estrutura é a de uma HAp. Entretanto, as bandas de fosfatos em 962  $\text{cm}^{-1}$  (modo de vibração  $\nu_1$ ) e 1088  $\text{cm}^{-1}$  (modo de vibração  $\nu_3$ ) são mais largas indicando um desordenamento dos sítios dos fosfatos. Nesta amostra são também identificadas bandas de grupos  $\text{CO}_3^{2-}$  em 1457-1420  $\text{cm}^{-1}$  com posições diferentes das amostras de 90W, 100W e 110W.



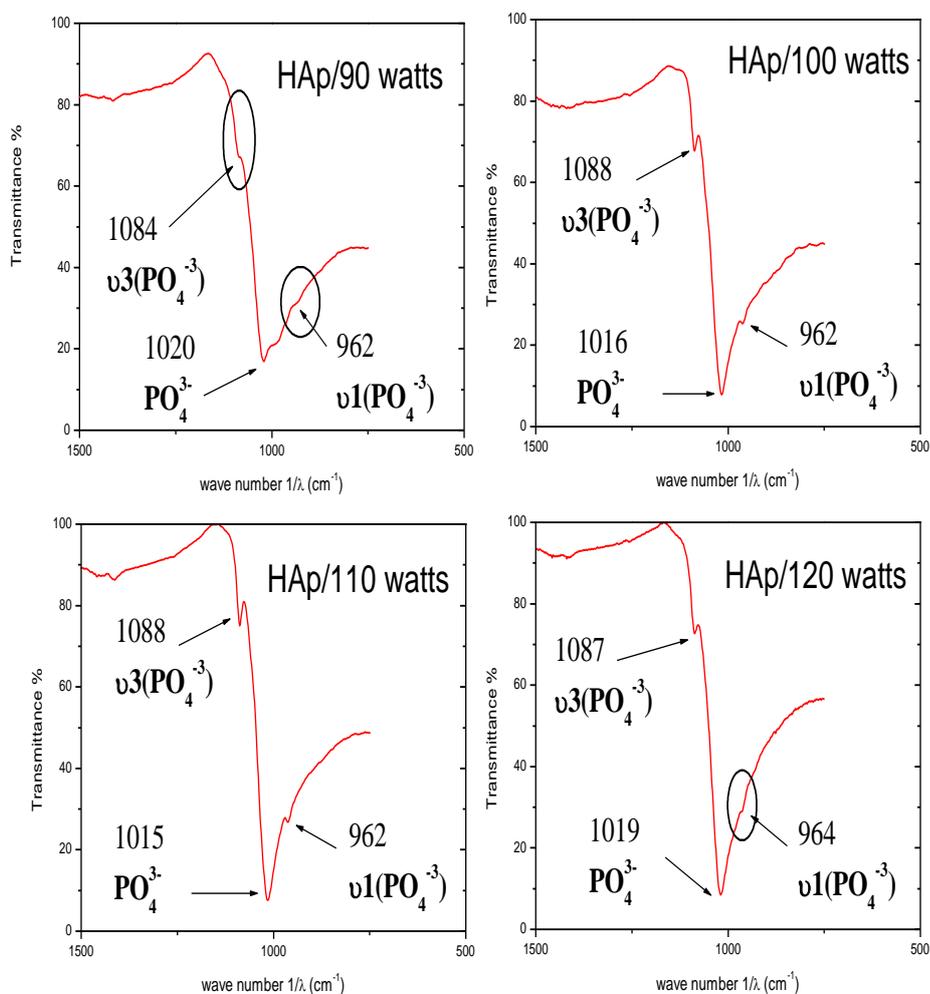
**Fig. 4.3.2-3:** Espectro de FTIR dos recobrimentos de HAp produzidos com potências de 90-100 watts, 180 minutos de deposição e pressão de Ar e O<sub>2</sub> de 5.0 e 1.0 mTorr., respectivamente.



**Fig. 4.3.2-4:** Espectros de FTIR dos recobrimentos de HAp produzidos com potências de 110-120 watts, 180 minutos de deposição e pressão de Ar e  $\text{O}_2$  de 5.0 e 1.0 mTorr. Nestas potências se observa as bandas de  $\text{OH}^-$  em  $3570 \text{ cm}^{-1}$  indicando que o recobrimento produzido é uma hidroxiapatita cristalina.



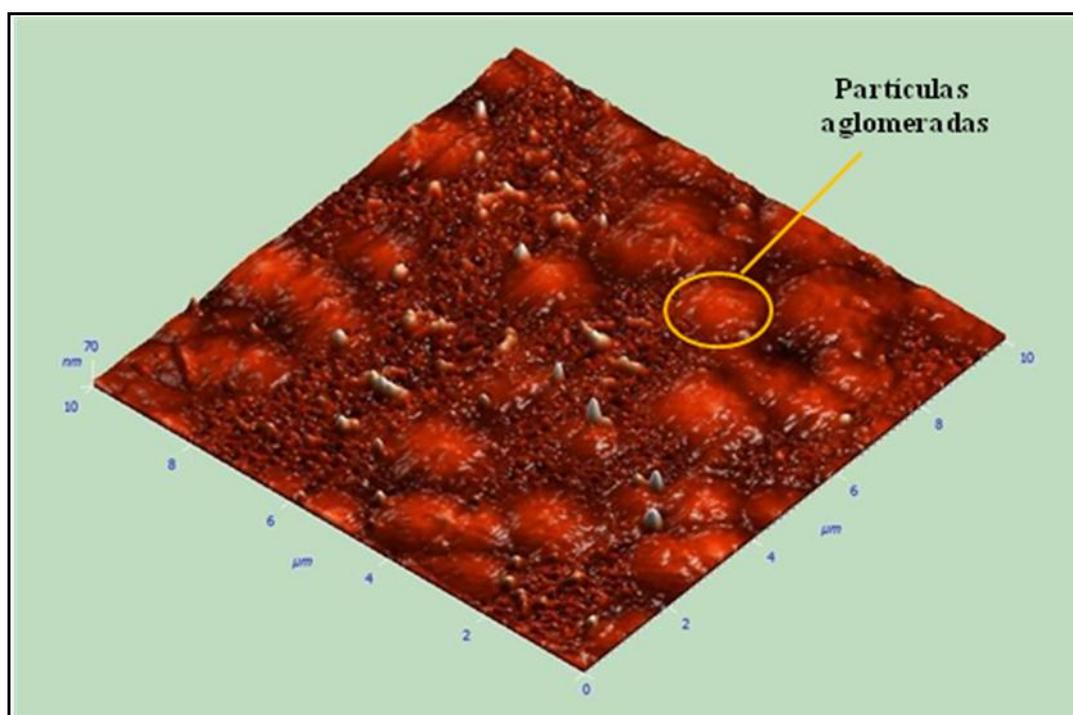
**Fig. 4.3.2-5:** Espectro de FTIR na região da banda de hidroxila. Posição da banda característica de uma Hidroxiapatita cristalina; recobrimentos produzidos em 110 e 120 watts, tempo de deposição de 18 minutos.



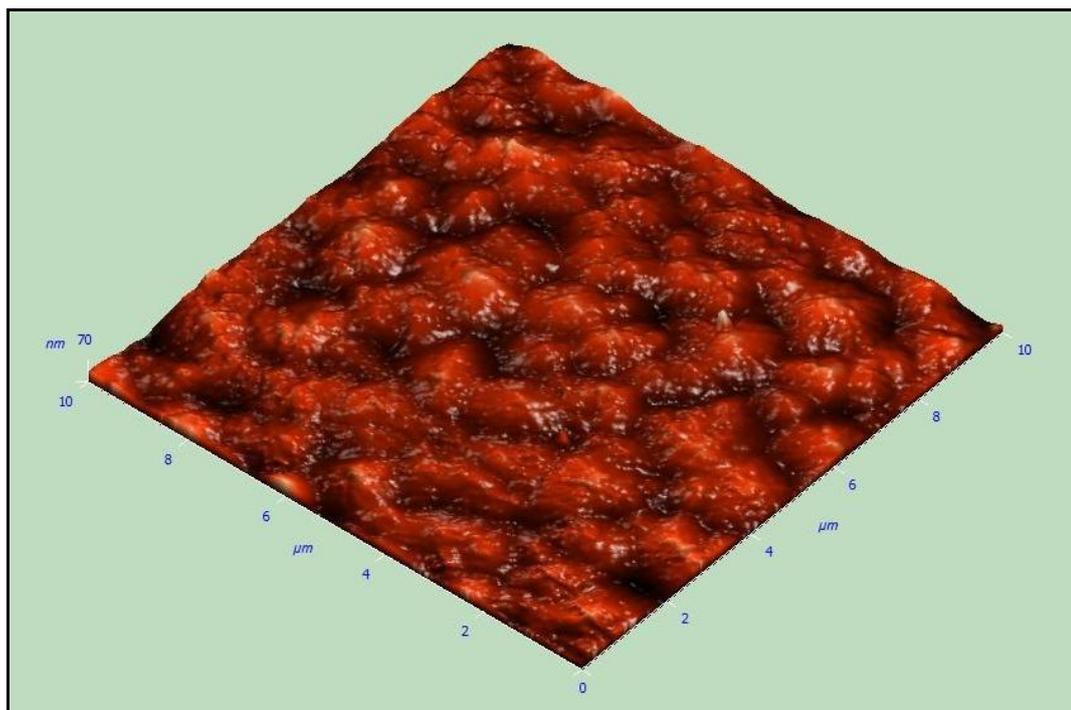
**Fig. 4.3.2-6:** Espectro de FTIR na região dos grupos fosfatos; recobrimentos produzidos a 180 minutos de deposição com pressão de gás de Ar e O<sub>2</sub> de 5.0 mTorr e 1.0 mTorr e com diferentes potências de RF.

## Análise por Microscopia de Força Atômica (AFM)

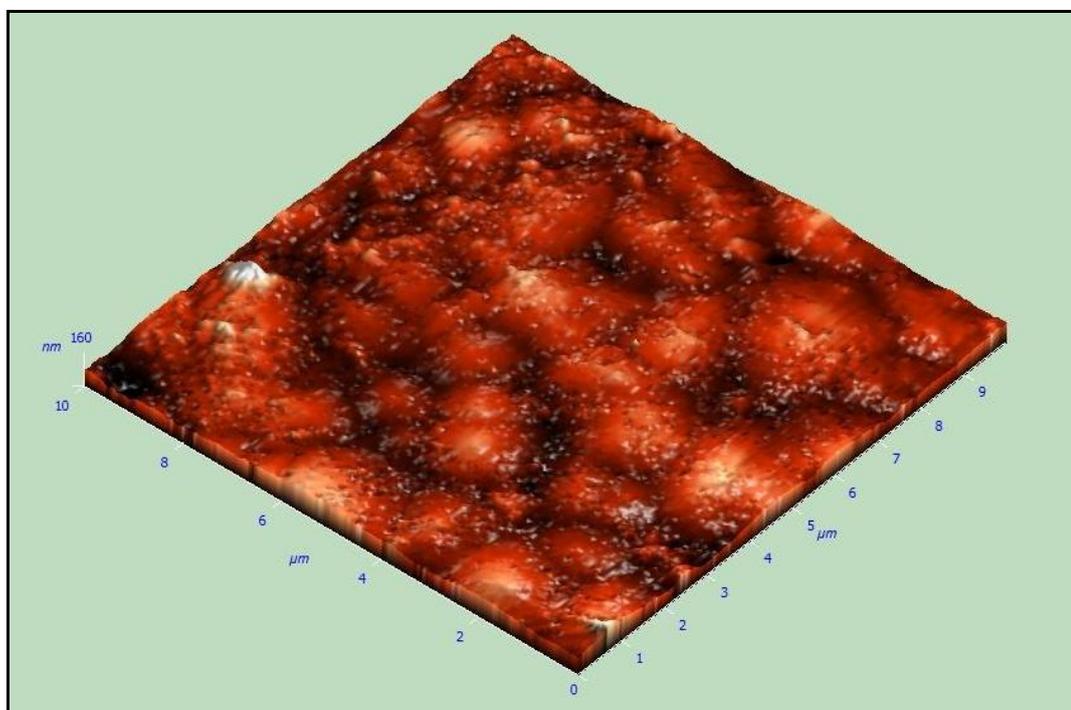
A análise de AFM do recobrimento depositado com potência de 90W e tempo de deposição de 180 minutos são constituídos por partículas de formato esferóide que cobrem toda a superfície do substrato como mostram a **Fig. 4.3.2-7**. O diâmetro médio destas partículas é de 1.95  $\mu\text{m}$ , com altura média de 19 nm e rugosidade média quadrática de 4.7 nm, **Tab. 4.3.2-2**. A altura e o diâmetro destas partículas aumentam quando a potência de RF passa para 100W **Fig. 4.3.2-8**. Nos recobrimentos depositados em 120W **Fig. 4.3.2-10**, observa-se um pequeno aumento do diâmetro das partículas em relação a potência de 110W **Fig. 4.3.2-9**. Aumentando-se a potência de RF observa-se um aumento da rugosidade média quadrática (RMS) com a potência de RF mas uma tendência à saturação na potência de 120W, em 8.4 nm, ver **Fig. 4.3.2-11** e **Tab. 4.3.2-2**.



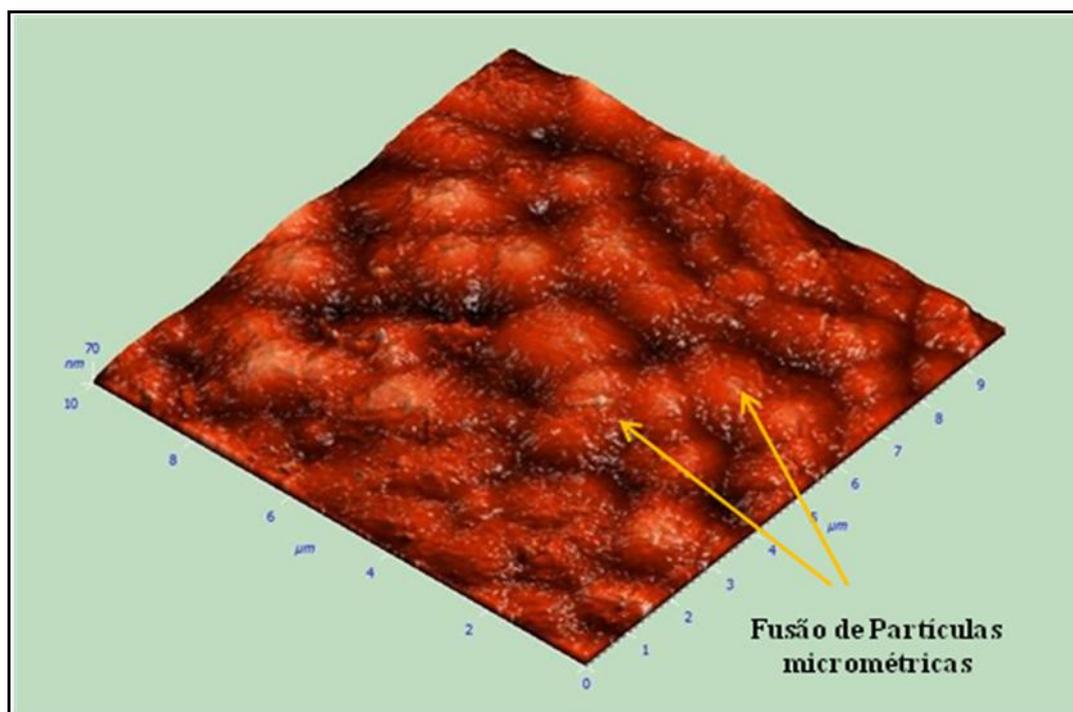
**Fig. 4.3.2-7:** Imagem de AFM mostrando a topografia do recobrimento de HAp a 90 watts de potência de RF, 180 minutos de deposição e pressão de gás Ar e O<sub>2</sub> de 5.0 e 1.0 mTorr. Nesta imagem se pode observar a complexidade da estrutura superficial do recobrimento coexistindo zonas de maior e menor rugosidade, formação de partículas esferóides e colunares.



**Fig. 4.3.2-8:** Imagem de AFM mostrando a topografia do recobrimento de HAp a 100 watts de potência de RF, 180 minutos de deposição e pressão de gás Ar e O<sub>2</sub> de 5.0 e 1.0 mTorr. A estrutura do recobrimento já está toda constituída por partículas de tamanho micrométrico.



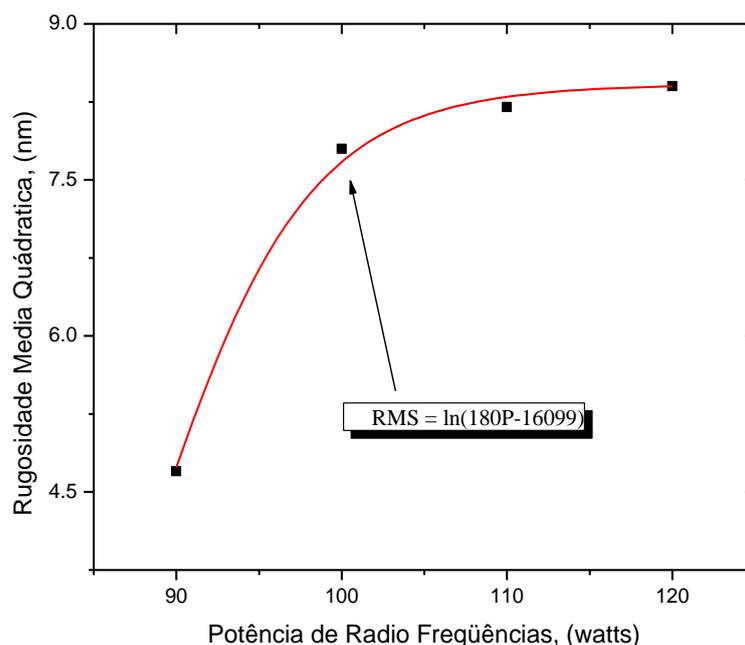
**Fig. 4.3.2-9:** Imagem de AFM mostrando a topografia do recobrimento de HAp produzido com 110 watts de potência de RF, 180 minutos de deposição e pressão de gás Ar e O<sub>2</sub> de 5.0 e 1.0 mTorr. Nesta potência, aumenta o tamanho das partículas e inicia-se a fusão delas.



**Fig. 4.3.2-10:** Imagem de AFM mostrando a topografia do recobrimento de HAp a 120 watts de potência de RF, 180 minutos de deposição e pressão de gás Ar e O<sub>2</sub> de 5.0 e 1.0 mTorr.

**Tab. 4.3.2-2:** Dados morfológicos dos recobrimentos de HAp produzidos com potências de RF de 90W, 100W, 110W e 120W. Nestes recobrimentos foram mantidos constantes o tempo de deposição (180 minutos) e a pressão do gás Argônio e Oxigênio (5.0 e 1.0 mTorr).

	HAp/90 w	HAp/100 w	Hap/110 w	HAp/120 w
Diâmetro maximo de partículas, (um)	1.95	2.2	2.9	3.3
Altura das partículas, (nm)	19	29	41	40
Rugosidade Media Quadrática (RMS) (na área de 10μm x 10μm), (nm)	4.7	7.8	8.2	8.4



**Fig. 4.3.2-11:** Evolução da Rugosidade média quadrática (RMS) com o aumento da potência RF. A rugosidade aumenta de forma logarítmico com saturação em potências de RF de 120 watts.

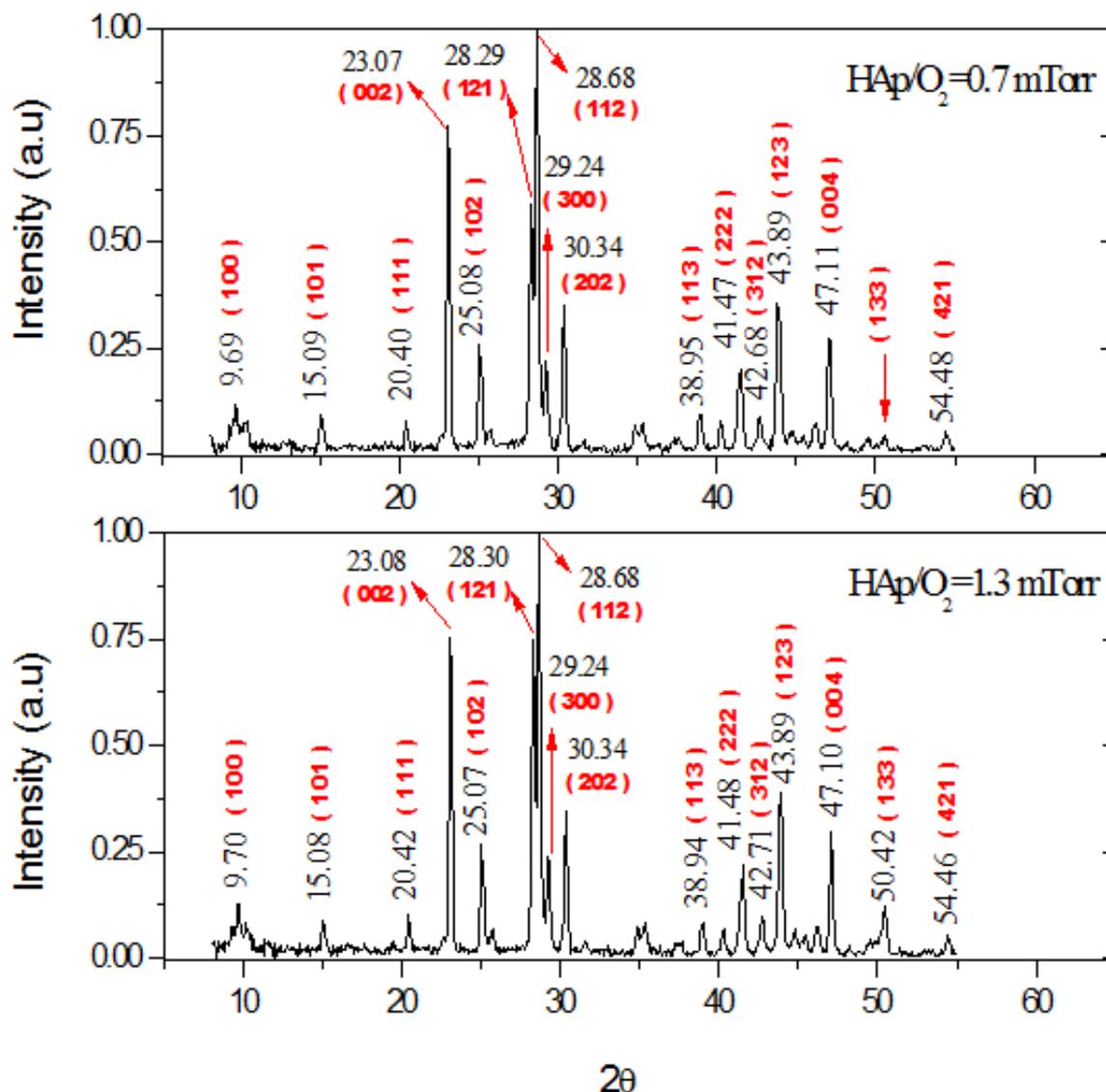
### 4.3.3 Produção de Recobrimentos de HAp em Diferentes Pressões do Gás O<sub>2</sub>

#### Difração de Raios X por Luz Síncrotron (S-XRD)

Recobrimentos foram depositados em substratos de silício em duas condições de pressão de oxigênio: 0.7 mTorr e 1.3 mTorr. Os recobrimentos apresentaram padrões de difração cristalinos nas duas condições. Não foram observadas variações da intensidade e também da largura dos picos relativos as reflexões nos planos (100) e (300) com o aumento da pressão do gás reativo.

A mudança na pressão do gás reativo (0.7 e 1.3 mTorr) não alterou o tamanho médio de cristalito no plano (002) (plano “*ab*” da estrutura da hidroxiapatita). O tamanho médio de cristalito na direção (300) demonstrou ser maior para o recobrimento feito com O<sub>2</sub> = 1.3

mTorr. As análises de XRD mostraram que a pressão de oxigênio no intervalo de 0.7 a 1.3 mTorr não é um parâmetro importante na qualidade dos recobrimentos depositados.



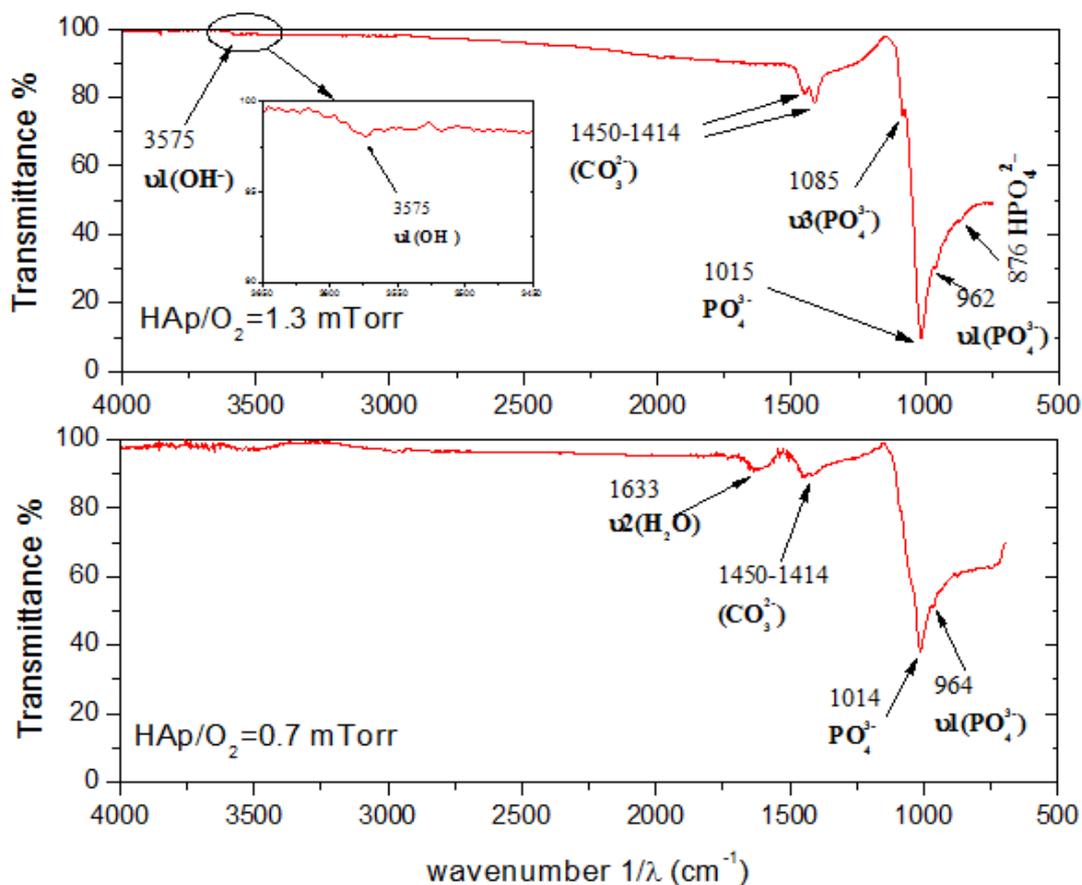
**Fig. 4.3.3-1:** Difratogramas dos recobrimentos de HAp produzidos com diferentes pressão do gás reativo O<sub>2</sub>. As demais variáveis de deposição permaneceram fixas em 120W de potência RF e 3 horas de deposição.

**Tab. 4.3.3-1:** Dados microestruturais dos recobrimentos de HAp produzidos com diferentes pressões do gás oxigênio (O<sub>2</sub>).

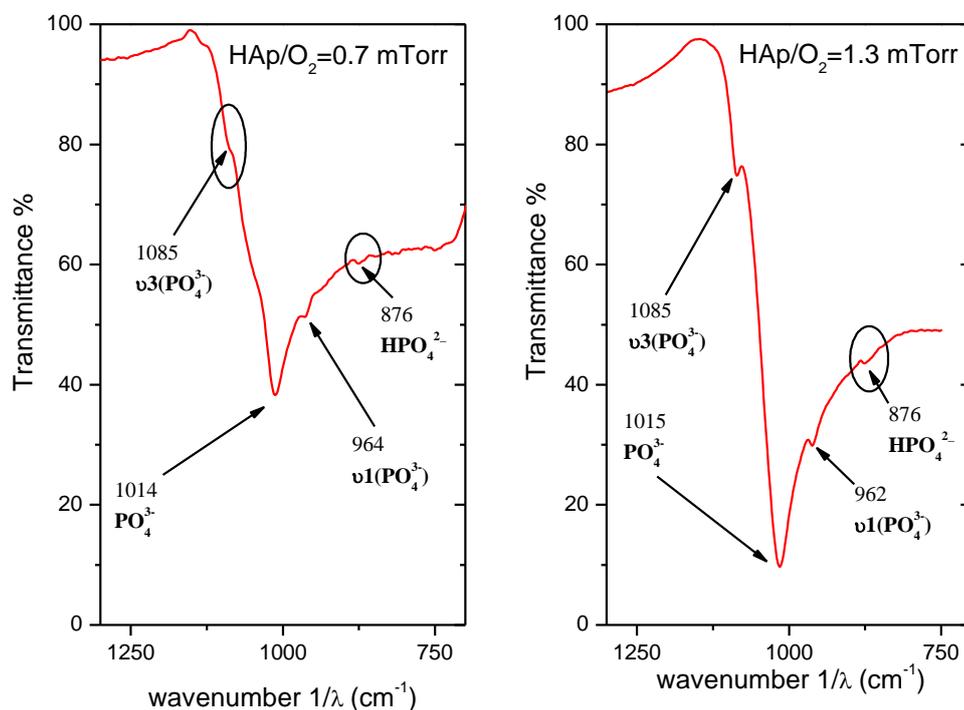
Amostra	Orientação	Largura de linha $\beta$	$D_{hkl}$ (nm)	$\eta_{hkl}$ ( $10^{-3}$ )	Intensidade (I)	I(002)/I(300)
HAp O <sub>2</sub> = 0.7 mTorr	(002)	0,00412	30,7	5,05	0.75	3.55
	(300)	0,00375	34,2	3,59	0.21	
HAp O <sub>2</sub> = 1.3 mTorr	(002)	0,00399	31,7	4,88	0.74	3.25
	(300)	0,00366	35,0	3,51	0.23	

## Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

O espectro de FTIR **Fig. 4.3.3-2**, do recobrimento produzido com pressão de 0.7 mTorr de O<sub>2</sub> apresenta bandas alargadas dos grupos dos íons fosfatos (PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>) em 1014 cm<sup>-1</sup> e em 964 cm<sup>-1</sup> característico em ambiente com desordem local, ver **Fig. 4.3.3-3**. São detectadas ainda bandas em 1633 cm<sup>-1</sup> devido a H<sub>2</sub>O com modo de vibração ν<sub>2</sub> de deformação simétrica e banda em 1450 cm<sup>-1</sup> com modo de vibração ν<sub>3</sub> é devido a grupos CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>. O espectro de FTIR do recobrimento produzido com pressão de 1.3 mTorr de gás de O<sub>2</sub>, não apresenta a banda de água em 1633 cm<sup>-1</sup>. As bandas principais dos grupos fosfatos da HAp em 1085 cm<sup>-1</sup>, em 1014 cm<sup>-1</sup> e em 964 cm<sup>-1</sup> são resolvidas, indicando que os sítios dos grupos fosfato estão mais ordenados que nos recobrimentos produzidos com 0.7 mTorr. A banda de OH<sup>-</sup> em 3575 cm<sup>-1</sup> já é observada, reforçando a idéia de que a estrutura da HAp é mais ordenada nos recobrimentos produzidos em 1.3 mTorr que em 0.7 mTorr.



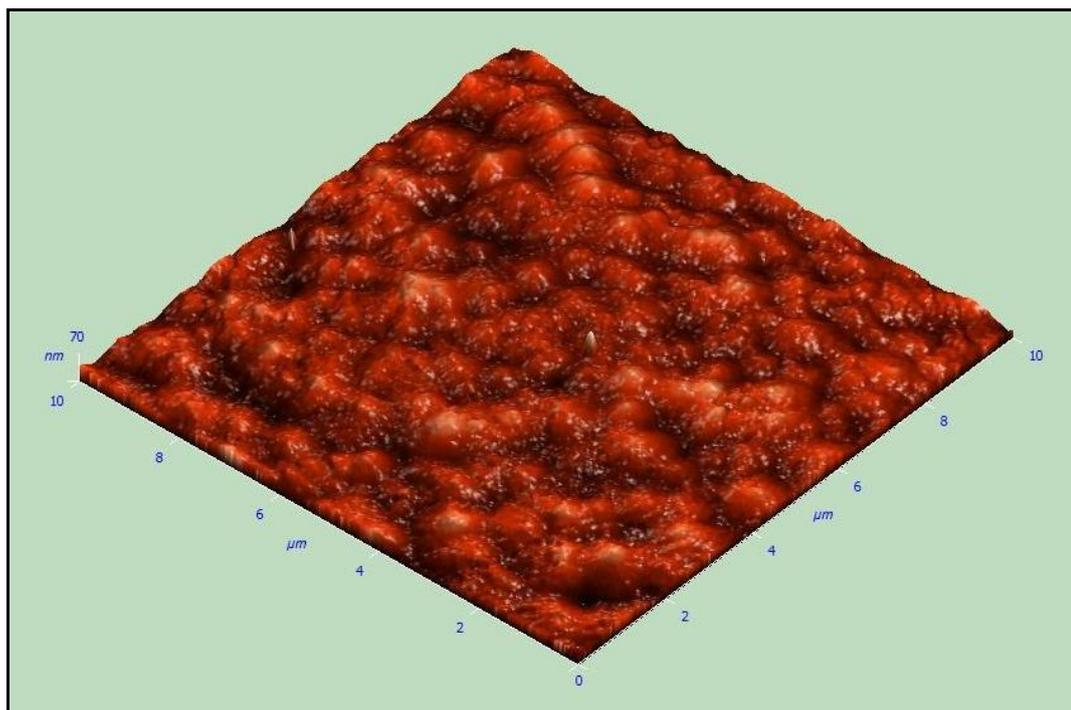
**Fig. 4.3.3-2:** Espectro de FTIR dos recobrimentos de HAp produzidos com diferentes pressões do gás reativo O<sub>2</sub>. A potência de 120 watts e 180 minutos de tempo de deposição se mantiveram fixadas. A banda característica da HAp em 3575 cm<sup>-1</sup>, presente nas amostras com 1.0 mTorr (ver Fig. 4.3.2-5) e 1.3 mTorr.



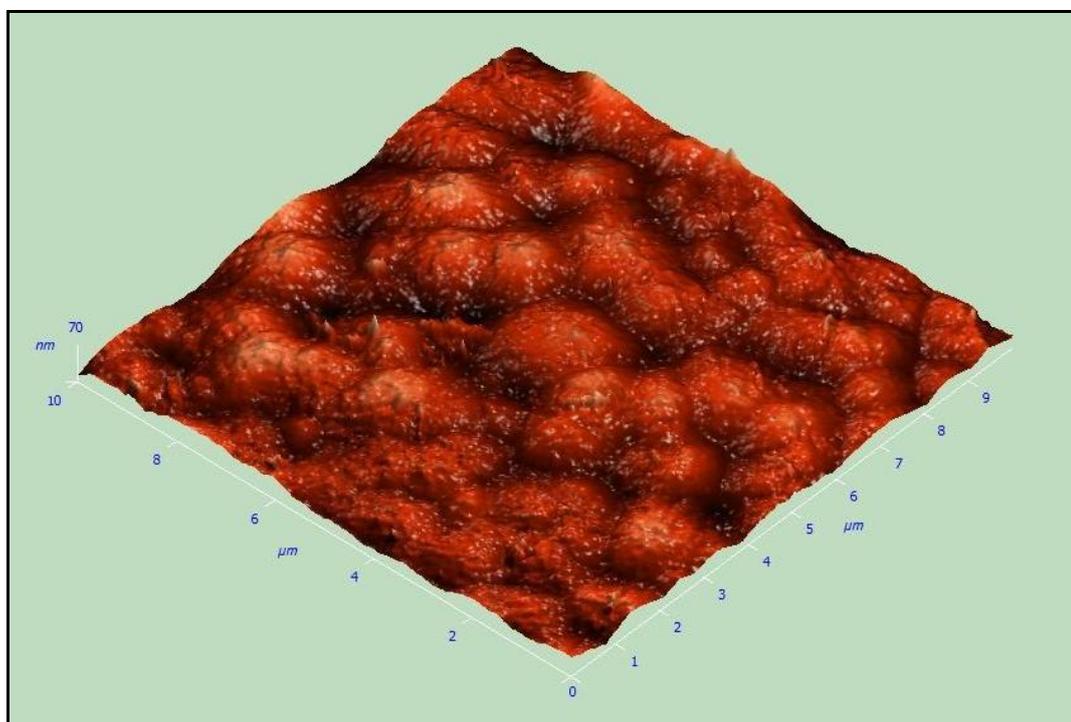
**Fig. 4.3.3-3:** Espectro de FTIR na região dos grupos fosfatos; recobrimentos produzidos com diferentes pressões do gás O<sub>2</sub>.

### Análise por Microscopia de Força Atômica (AFM)

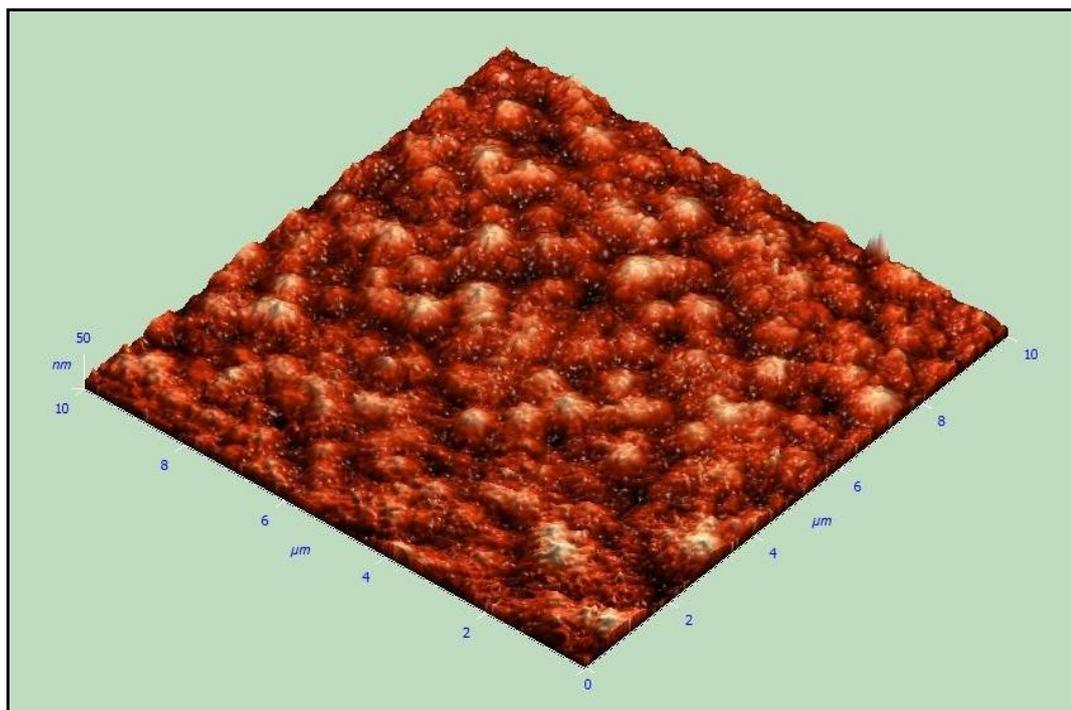
As análises de AFM variando a pressão do gás O<sub>2</sub> mostraram câmbios morfológicos como se pode observar nas **Fig. 4.3.3-4**, **Fig. 4.3.3-5** e **Fig. 4.3.3-6**. A **Fig. 4.3.3-7** e **Tab. 4.3.3-2** mostraram que a pressão de O<sub>2</sub> afeta a morfologia da superfície dos recobrimentos. As dimensões das partículas (diâmetro, altura e rugosidade quadrática média) atingem um máximo para a pressão de O<sub>2</sub> de 1.0 mTorr como mostra a **Fig. 4.3.3-7**.



**Fig. 4.3.3-4:** Imagem de AFM da topografia do recobrimento de HAp produzido com 120 watts de potência de RF, pressão de  $O_2 = 0.7$  mTorr e tempo de deposição de 180 minutos.



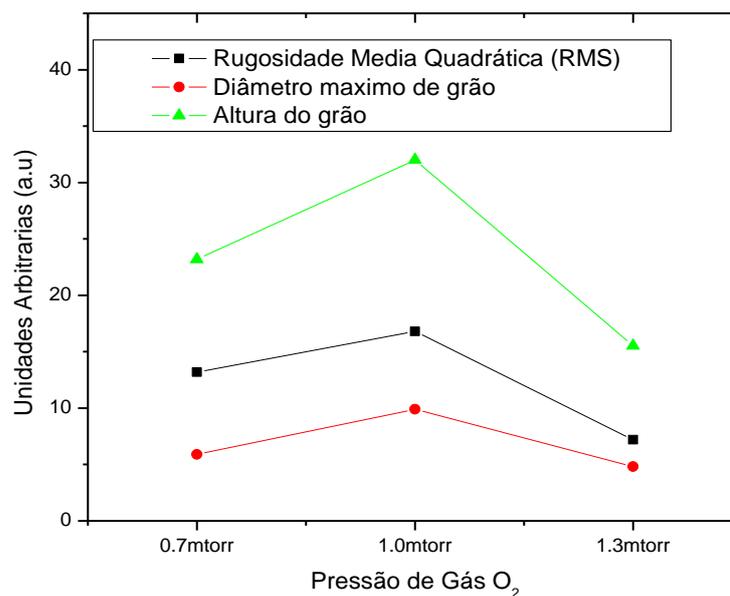
**Fig. 4.3.3-5:** Imagem de AFM da topografia do recobrimento de HAp: produzido com 120 watts de potência de RF, pressão de  $O_2 = 1.0$  mTorr e tempo de deposição de 180 minutos.



**Fig. 4.3.3-6:** Imagem de AFM da topografia do recobrimento de HAp produzido com 120 watts de potência de RF, pressão de  $O_2 = 1.3$  mTorr e tempo de deposição de 180 minutos.

**Tab. 4.3.3-2:** Dados morfológicos dos recobrimentos de HAp depositados em diferentes pressão do gás  $O_2$ , obtidos por AFM.

	HAp/0.7 mTorr	HAp/1.0 mTorr	HAp/1.3 mTorr
Diâmetro médio das partículas (um)	1.4	3.3	1.1
Altura das partículas (nm)	29	40	19.4
Rugosidade Media Quadrática (RMS) (nm)	6.6	8.4	3.6



**Fig. 4.3.3-7:** Parâmetros texturais dos recobrimentos nas diferentes pressões do gás oxigênio obtidos por AFM. O gráfico mostra um máximo dos parâmetros texturais do recobrimento para pressão de O<sub>2</sub> de 1.0 mTorr.

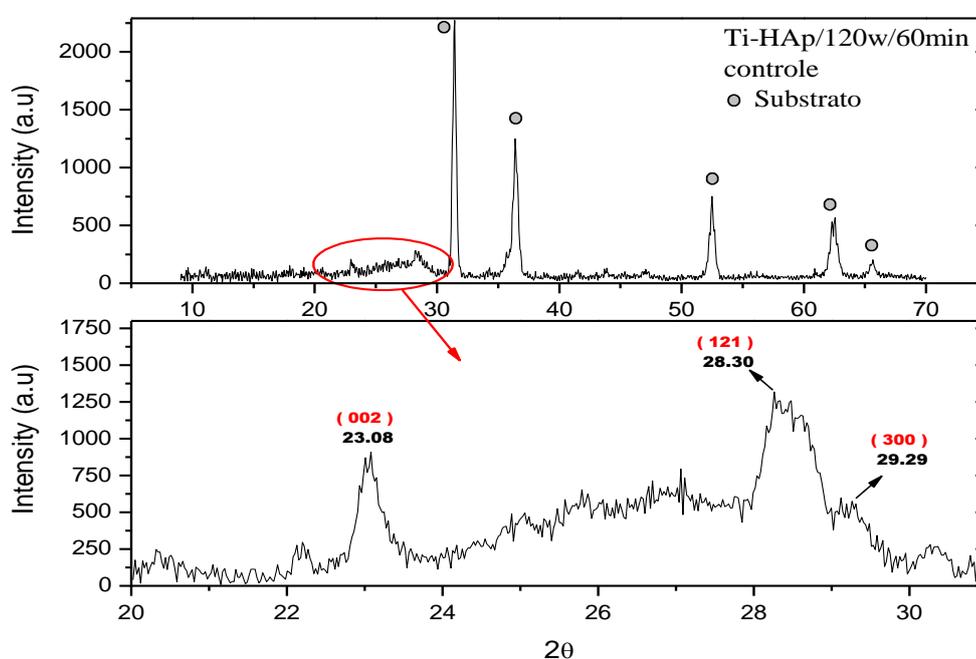
#### 4.3.4 Comportamento dos Recobrimentos de Hidroxiapatita em Líquido que Simula o Fluido Biológico (SBF)

Recobrimentos depositados em substrato de titânio por 1 hora com potência de RF de 120 watts e pressão de gás de Argônio e Oxigênio de 5.0 e 1.0 mTorr foram imersos em um líquido que simula o fluido biológico, SBF. O experimento teve o objetivo de avaliar a capacidade do recobrimento de hidroxiapatita de estimular a precipitação, na superfície do revestimento, de um fosfato de cálcio a partir dos componentes da solução de SBF. É importante ressaltar que a solução de SBF contém íons cálcio, fosfato e carbonatos (ver item 4.7). Este teste faz parte de uma avaliação de bioatividade de um biomaterial, usualmente realizada na literatura. O material é considerado bioativo quando um carbonato apatita é precipitado na superfície do biomaterial, após alguns dias em contato com a solução de SBF.

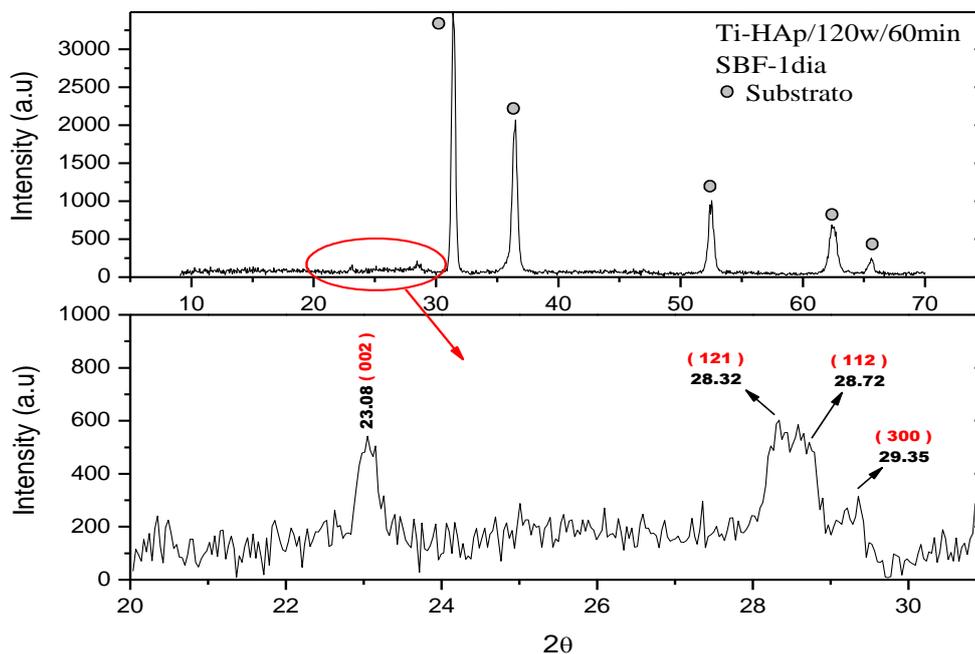
A **Fig. 4.3.4-1** mostra o padrão de difração do recobrimento depositado na superfície do substrato de Ti antes do tratamento em SBF. As reflexões dos planos (002), (121) e (003) da hidroxiapatita estão superpostas a um pico largo, o que caracteriza a coexistência de uma

fase de HAp cristalina com uma fase desordenada. A fase desordenada pode estar associada a uma estrutura amorfa da HAp ou a cristallitos de HAp com dimensões menores que 10 nm.

Após o tratamento em solução de SBF por 01 dia **Fig. 4.3.4-2**, o recobrimento sofre modificações interessantes: a parte cristalina é detectada com intensidade similar à amostra não tratada em SBF, mas a parte amorfa não está mais presente no padrão de difração. A largura de linha das reflexões dos planos (002) (121) e (300) não sofrem mudanças com o tratamento em SBF. Este resultado sugere que a parte amorfa do recobrimento – mais solúvel – passa por um processo de dissolução enquanto a parte cristalina se mantém íntegra, sob o tratamento em SBF.

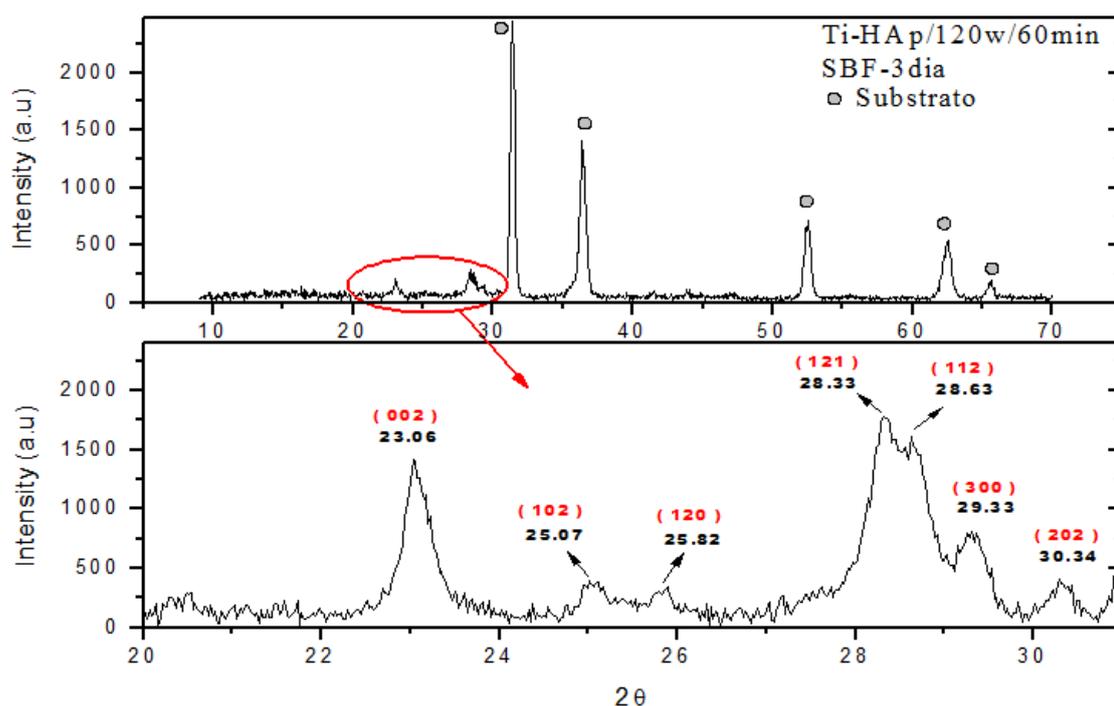


**Fig. 4.3.4-1:** Difratoograma de S-XRD do recobrimento de HAp (120 watts de potência de RF, 60 minutos de deposição e pressão de gás Ar e O<sub>2</sub> de 5.0 e 1.0 mTorr) sem tratamento no SBF (amostra controle).

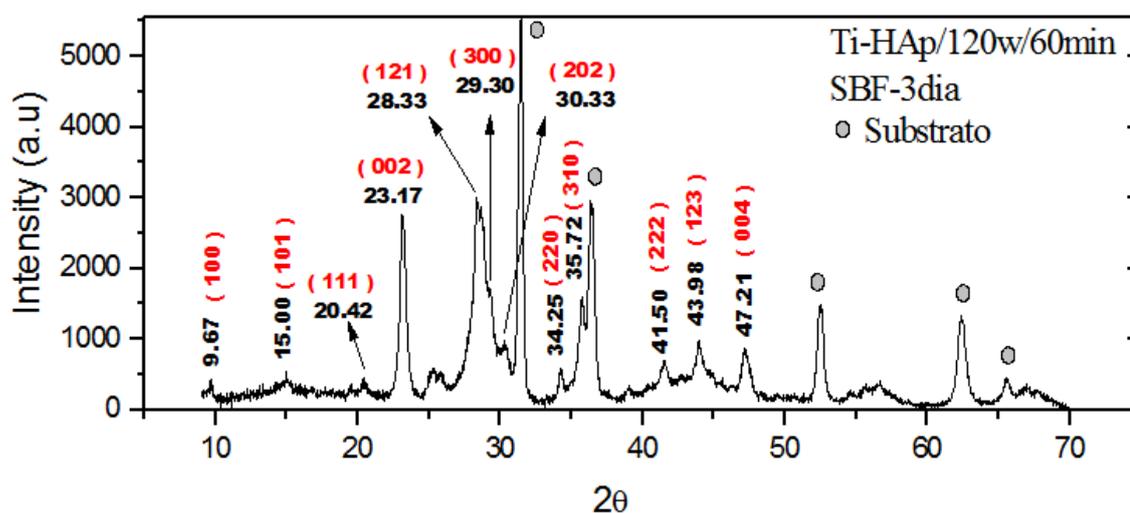


**Fig. 4.3.4-2:** Difratoograma de S-XRD do recobrimento de HAp (120 watts de potência de RF, 60 minutos de deposição e pressão de gás Ar e O<sub>2</sub> de 5.0 e 1.0 mTorr) com tratamento no SBF por 01 dia.

Nas amostras tratadas por 03 dias em SBF observa-se um forte aumento nas intensidades dos picos da HAp indicando um aumento de precipitação de fosfato de cálcio na superfície do recobrimento, com a forma de uma estrutura de HAp, como mostra a **Fig. 4.3.4-3**. As reflexões dos planos (121), (112) e (300) já são resolvidas. Após 05 dias em SBF **Fig. 4.3.4-4**, a superfície do substrato já é coberta por uma forte camada de hidroxiapatita cristalina com crescimento preferencial ao longo do eixo “c” (plano (002)) da estrutura da HAp. O tamanho médio de cristalito ao longo de [002] é menor que o do recobrimento antes do tratamento em SBF, **Tab. 4.3.4-1**, reforçando a hipótese da precipitação de uma hidroxiapatita constituída por nanocristais com dimensão inferior a do recobrimento, ver **Tab. 4.3.4-1**.



**Fig. 4.3.4-3:** Difratoograma de S-XRD do recobrimento de HAp (120 watts de potência de RF, 60 minutos de deposição e pressão de gás Ar e O<sub>2</sub> de 5.0 e 1.0 mTorr) tratado em SBF por 03 dias. Aqui já se observam um aumento do número de reflexões próprias da HAp.

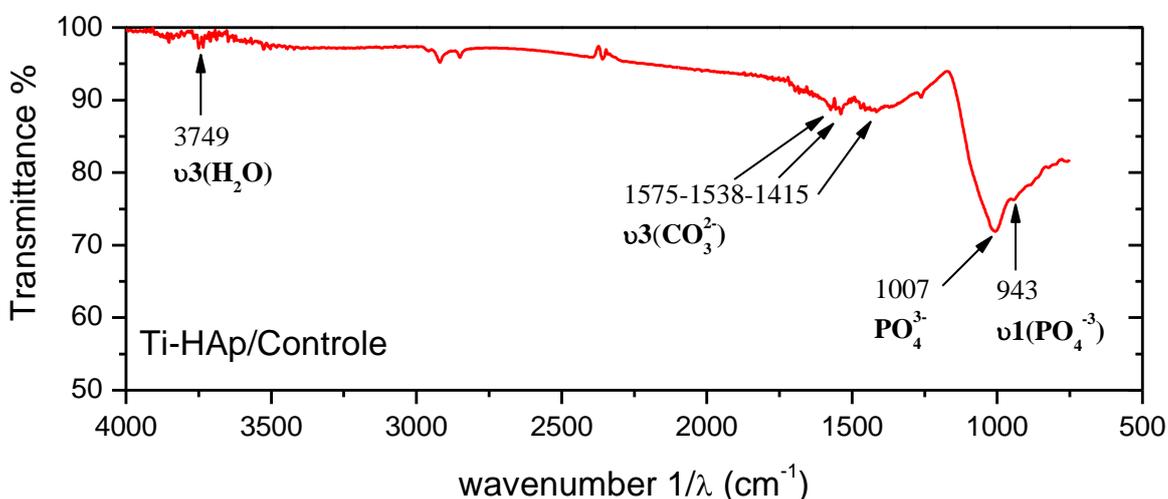


**Fig. 4.3.4-4:** Difratoograma de S-XRD do recobrimento de HAp (120 watts de potência de RF, 60 minutos de deposição e pressão de gás Ar e O<sub>2</sub> de 5.0 e 1.0 mTorr) tratado em SBF por 05 dias. Neste recobrimento se observa um aumento em número e intensidade das reflexões da HAp de estrutura hexagonal (P6<sub>3</sub>/m) demonstrando que o recobrimento a 60 minutos de deposição já induz à formação desta estrutura com textura ao longo do plano “*ab*” da apatita.

**Tab. 4.3.4-1:** Dados microestruturais dos recobrimentos sem e com tratamento em SBF.

Amostra	Orientação	Largura de linha $\beta$	$D_{hkl}$ (nm)	$\eta_{hkl}$ ( $10^{-3}$ )
Ti-HAp Controle (sem SBF)	plano (002)	0,00534	23,7	6,5
Ti-HAp SBF-01dias	plano (002)	0,00505	25,0	6,2
Ti-HAp SBF-03dias	plano (002)	0,0062	20,4	7,6
Ti-HAp SBF-05dias	plano (002)	0,00977	12,9	11,9

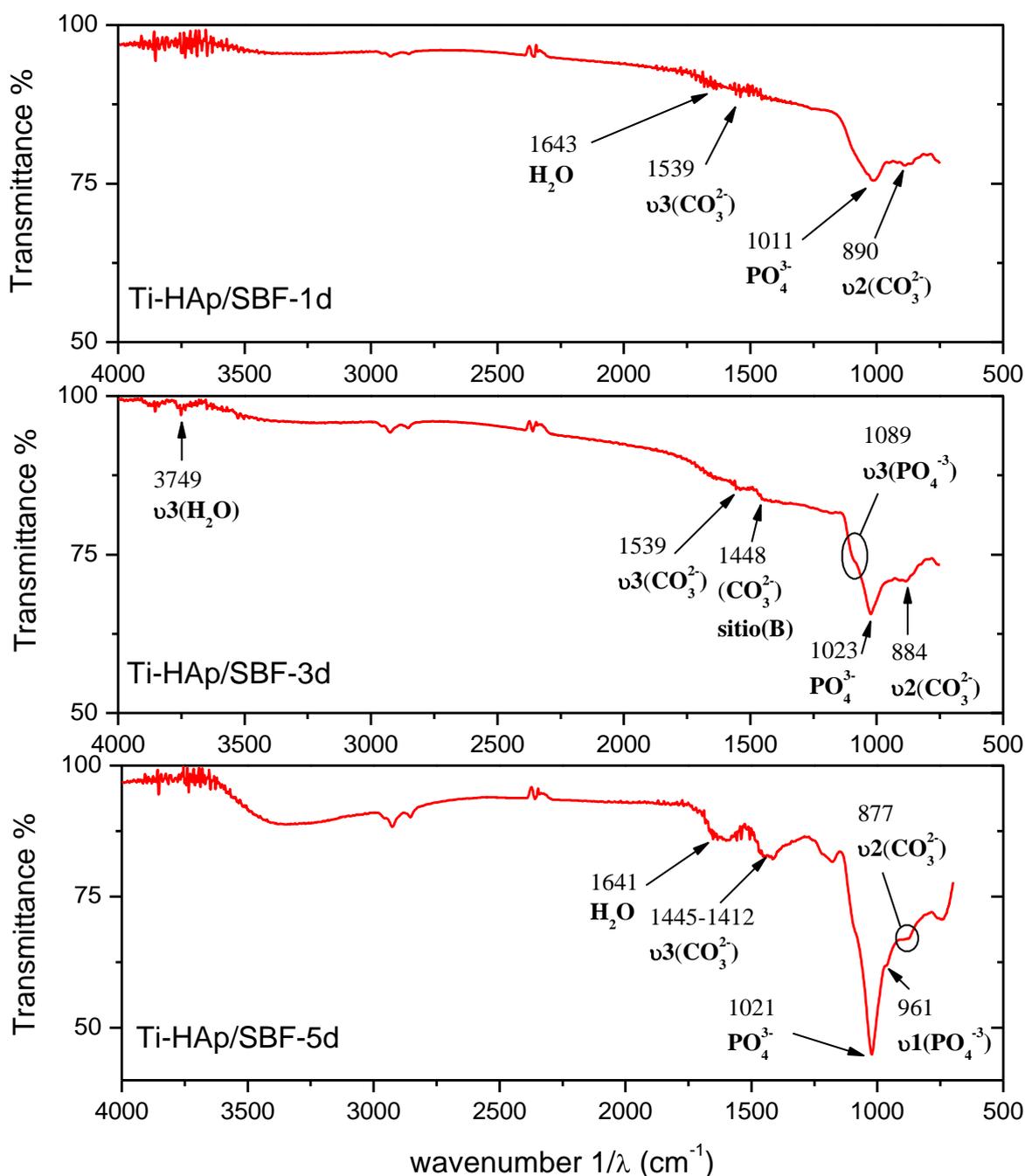
O espectro de FTIR do recobrimento não tratado em SBF **Fig. 4.3.4-5**, mostrou a banda de água em  $3749\text{ cm}^{-1}$  (vibração  $\nu_3$  degenerada de estiramento assimétrico) e bandas fracas de íons carbonatos em  $1538\text{ cm}^{-1}$  e em  $1415\text{ cm}^{-1}$  são devido a substituição dos íons  $\text{PO}_4^{3-}$  (sítio B). As bandas largas e pouco intensas em  $1007\text{ cm}^{-1}$  e em  $943\text{ cm}^{-1}$  dos íons fosfatos revelam que a estrutura do recobrimento formado neste tempo de deposição é uma apatita com alto grau de desordem. Esta informação confere o resultado do XRD onde foi detectada uma forte contribuição de uma fase amorfa.

**Fig. 4.3.4-5:** Espectro de FTIR do recobrimento de HAp sem tratamento em SBF feito a 120 watts de potência RF, 60 minutos de deposição e pressão de gás Ar e O<sub>2</sub> de 5.0 e 1.0 mTorr.

O recobrimento tratado em SBF por 01 dia (**Fig. 4.3.4-6**) apresentou um espectro de FTIR muito similar ao recobrimento não tratado, com bandas largas típicas de uma estrutura com forte desordem estrutural. As bandas de carbonato não são detectadas provavelmente

devido à dissolução parcial da fase amorfa do recobrimento. O recobrimento tratado em SBF por 03 dias **Fig. 4.3.4-6**, mostra uma estrutura mais ordenada com as bandas dos grupos fosfatos da hidroxiapatita em  $1023\text{ cm}^{-1}$  e  $1089\text{ cm}^{-1}$  que já são resolvidas.

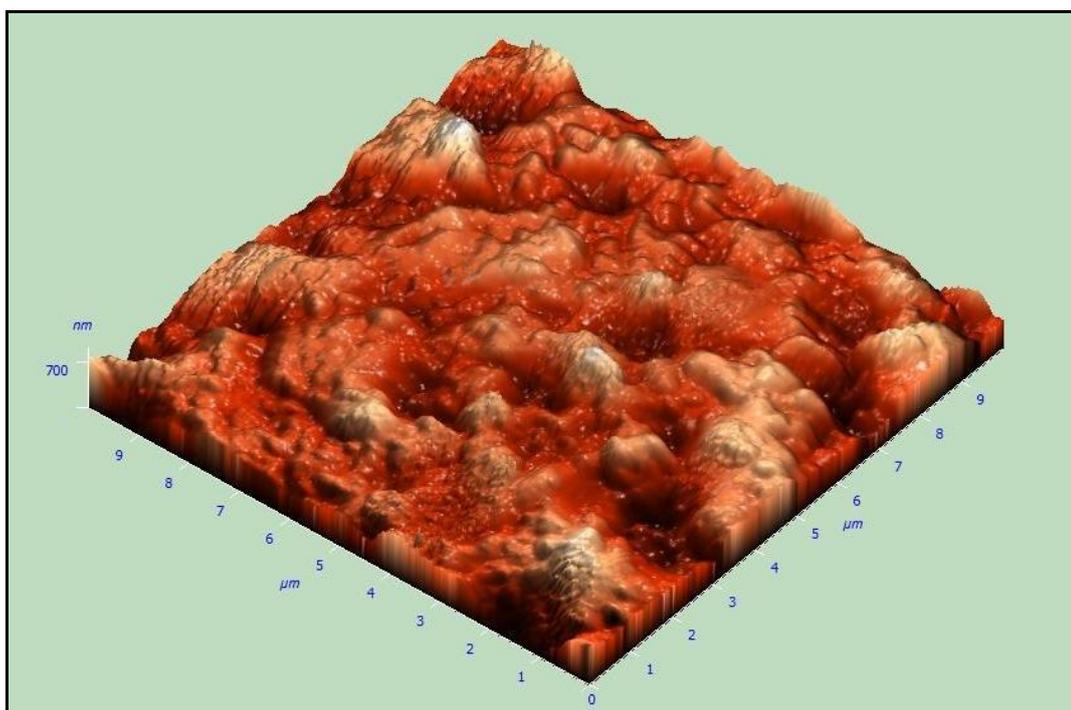
A amostra tratada 05 dias em SBF apresenta um espectro de FTIR com bandas da HAp mais intensas correspondendo a uma maior formação da fase apatítica (ver **Fig.4.3.4-6**). As bandas dos íons fosfatos estão em posição muito próximas as de uma HAp com estequiometria próxima à ideal ( $1089\text{ cm}^{-1}$ ,  $1021\text{ cm}^{-1}$  e  $962\text{ cm}^{-1}$ ). A banda larga em  $3300\text{ cm}^{-1}$ , atribuída a moléculas de água adsorvida, reforçam a idéia de que a fase mineral analisada por FTIR corresponde a precipitação de cristais na superfície do recobrimento ainda associado em meio aquoso. A banda em  $1641\text{ cm}^{-1}$  corresponde a moléculas de água ligadas a estrutura da HAp. Por último, é importante ressaltar a presença de bandas de íons carbonatos na estrutura, em torno de  $1445\text{ cm}^{-1}$  e em  $1412\text{ cm}^{-1}$  e em  $877\text{ cm}^{-1}$  substituindo os íons fosfatos. Este resultado sugere que a hidroxiapatita precipitada é uma HAp carbonatada.



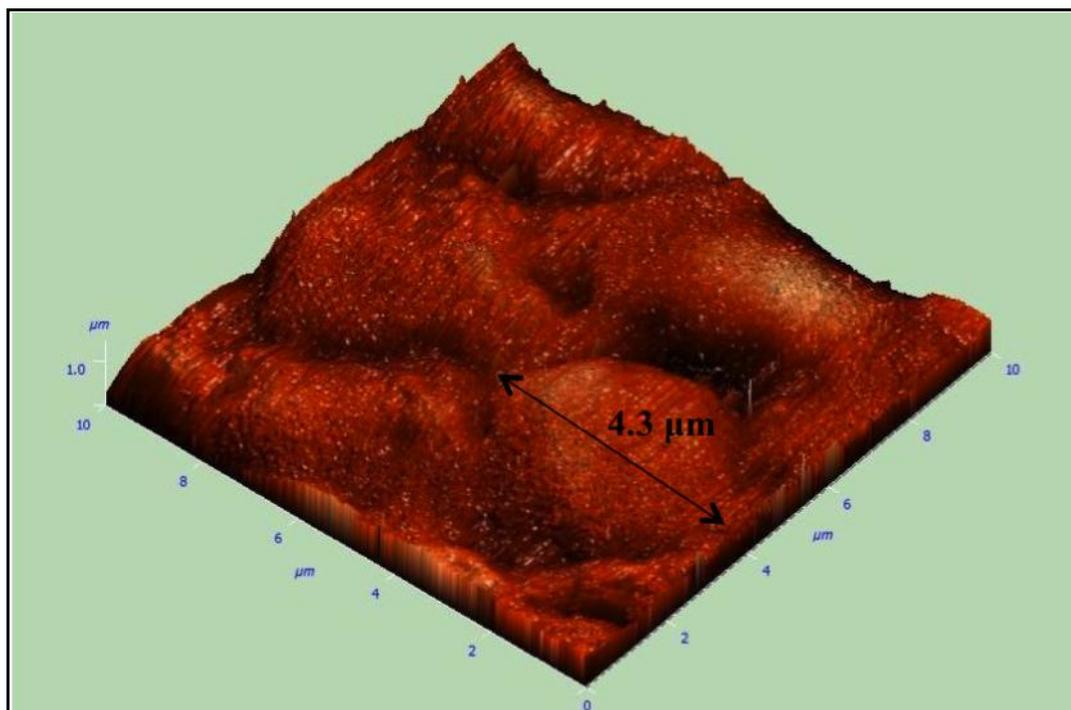
**Fig. 4.3.4-6:** Espectro de FTIR dos recobrimentos de HAp após tratamento em SBF por 01, 03 e 05 dias. Os recobrimentos foram produzidos com 120 watts de potência RF, 60 minutos de deposição e pressão de gás Ar e  $\text{O}_2$  de 5.0 e 1.0 mTorr. O espectro do recobrimento em exposição a 05 dias em SBF mostra uma banda larga de água em  $3300 \text{ cm}^{-1}$  devido a exposição do filme à solução de SBF.

A morfologia superficial dos recobrimentos antes e após o tratamento em SBF é mostrada nas imagens de AFM da **Fig. 4.3.4-7**, **Fig. 4.3.4-8** e **Fig. 4.3.4-9**. Pode-se observar a

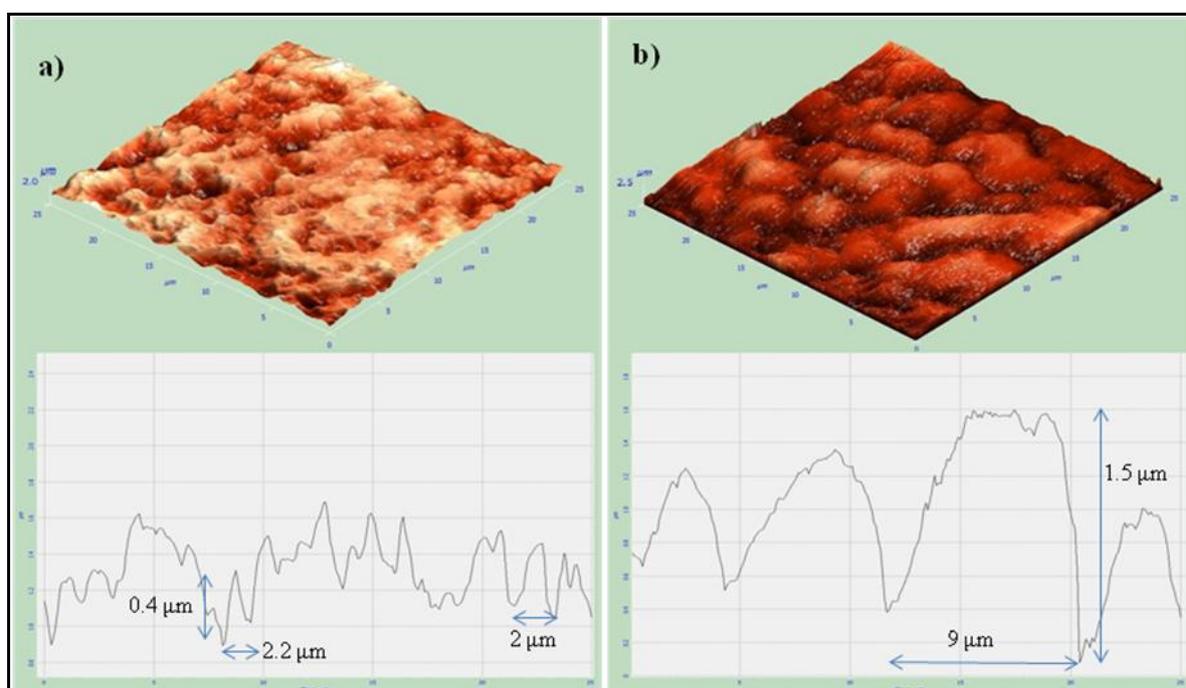
grande diferença na textura da superfície do substrato de Ti causada pela precipitação da camada de HAp após 05 dias de tratamento em SBF. Os recobrimentos tratados em SBF por 01 e 03 dias mostraram um aumento da rugosidade média quadrática em relação ao substrato/recobrimento não tratado **Fig. 4.3.4-10**. A amostra tratada por 05 dias apresenta uma diminuição da rugosidade e a formação de aglomeração de partículas com diâmetros médios em torno dos 4.3  $\mu\text{m}$ .



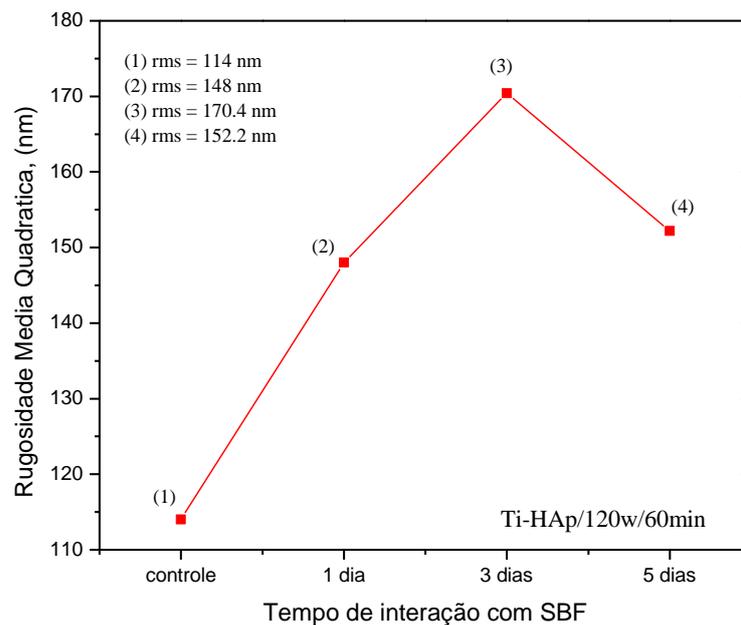
**Fig. 4.3.4-7:** Imagem de AFM da topografia da amostra controle (sem exposição ao SBF) na área de  $10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$ ; recobrimento produzido com 120 watts de potência RF, 60 minutos de deposição e pressão de gás Ar e  $\text{O}_2$  de 5.0 e 1.0 mTorr.



**Fig. 4.3.4-8:** Imagem de AFM da topografia (10 $\mu$ m x 10 $\mu$ m de área) da superfície do recobrimento tratado por 05 dias em SBF. O recobrimento de HAp foi produzido com 120 watts de potência RF, 60 minutos de deposição e pressão de gás Ar e O<sub>2</sub> de 5.0 e 1.0 mTorr. Pode se observar a formações de partículas de HAp com dimensões micrométricas que cobrem totalmente o substrato de titânio, sendo isto à vez menos rugoso.

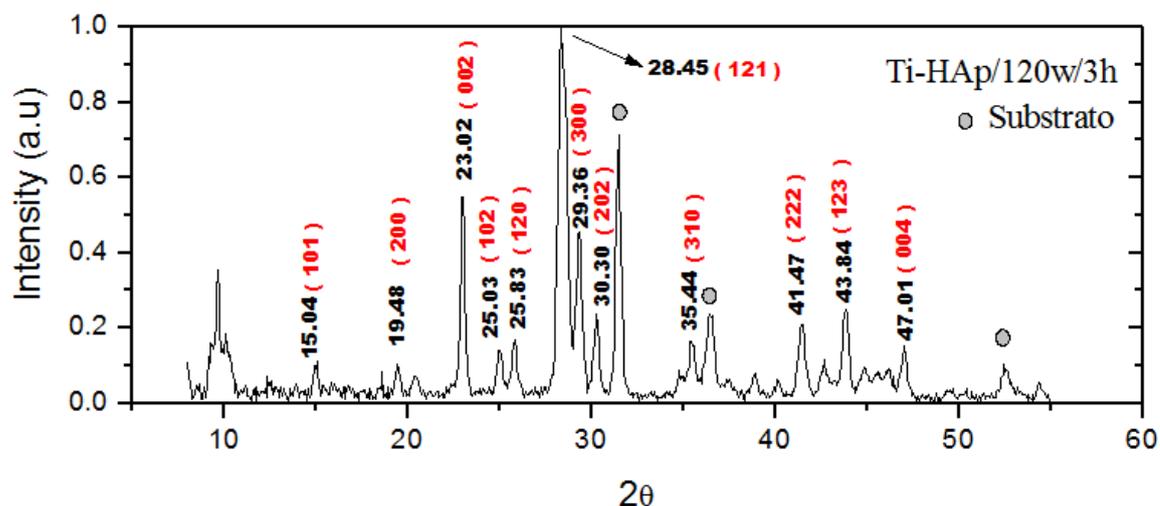


**Fig. 4.3.4-9:** Imagem de AFM topográficas e dos perfis dos recobrimentos a) sem SBF e com b) SBF por 05 dias, nas larguras de 25  $\mu$ m. O perfil da superfície do recobrimento de HAp exposto em SBF por 05 dias (figura b) mostra um tamanho de partícula máximo de 9  $\mu$ m.



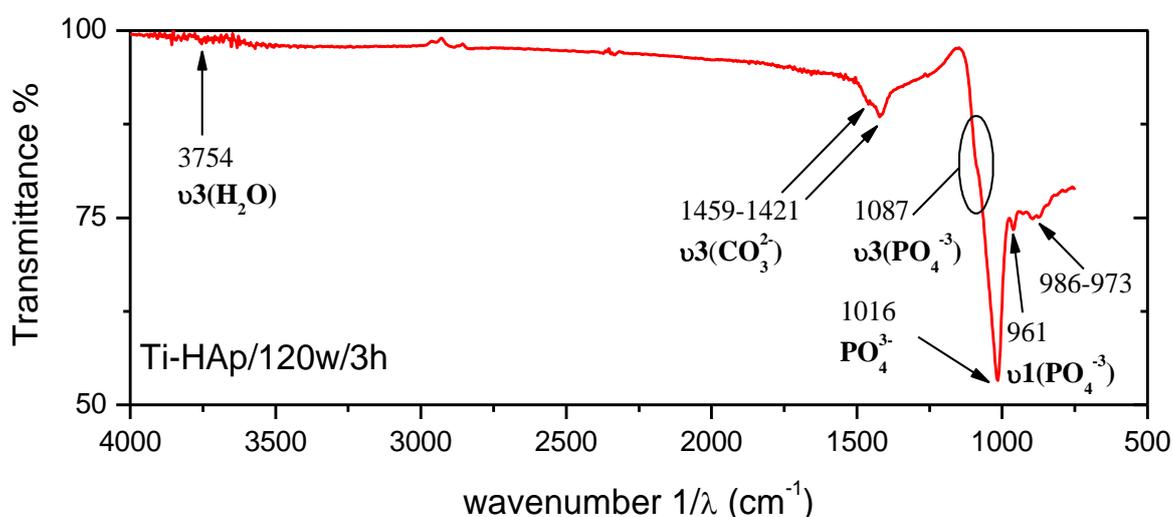
**Fig. 4.3.4-10:** Comportamento da rugosidade média quadrática (RMS) (área de  $10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$ ) dos recobrimentos após a exposição ao SBF. Os dados da rugosidade obtidos por AFM apresentaram um máximo para a amostra com exposição de 03 dias ao SBF.

Um recobrimento de 180 minutos de deposição, 120 watts de potência RF e pressão de gás de Ar e  $\text{O}_2$  de 5.0 e 1.0 mTorr, se produz para testar sua cristalinidade e as mudanças microestruturais em um recobrimento sobre substrato de titânio. A difração de raios X sobre o recobrimento depositado neste substrato de titânio revelou que a HAp, como recobrimento nanométrico, também tem orientação preferencial ao longo do eixo “c”, plano (002), como se observa na **Fig. 4.3.4-11**. O recobrimento nesta condição alcançou tamanhos de cristalitos de 28.7 nm no plano (002) (plano “ab” da HAp) e de 27.2 nm no plano (300) (plano “ac” da HAp).



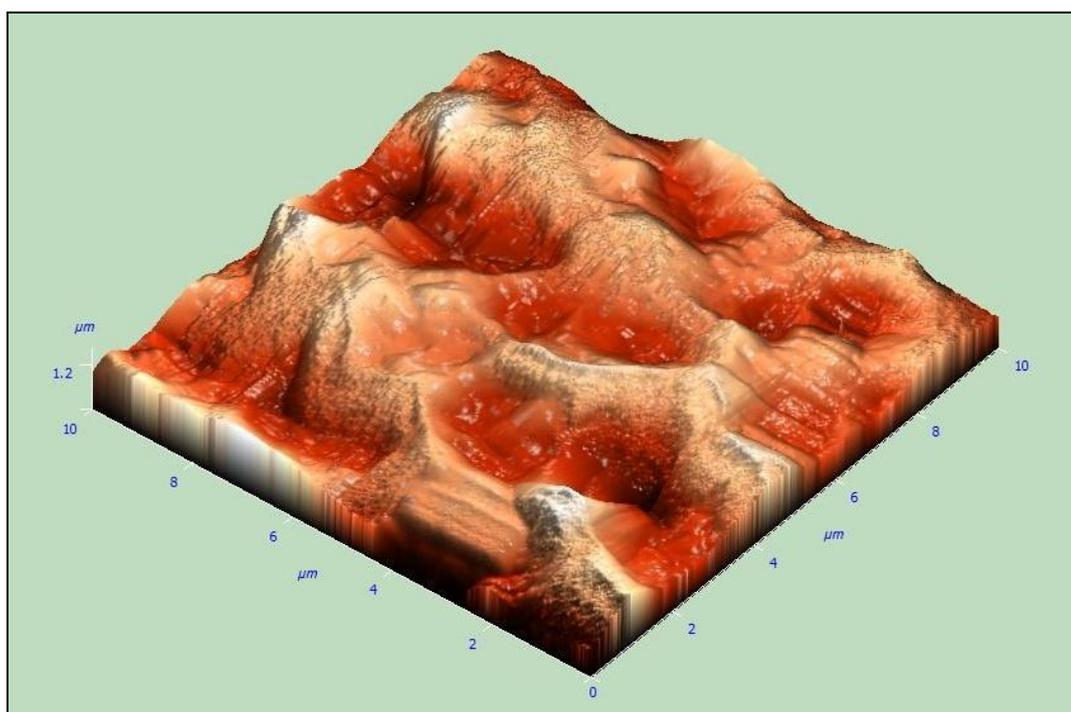
**Fig. 4.3.4-11:** Difratoograma de S-XRD do recobrimento de HAp produzido a 120W de potência RF, 180 minutos de deposição e pressão de gás Ar e O<sub>2</sub> de 5.0 e 1.0 mTorr sobre substrato de titânio.

Análises por FTIR determinaram que este recobrimento de HAp tem uma boa ordem local para os íons fosfatos, como se mostra nas bandas 961 e 1016 cm<sup>-1</sup> destes íons PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> respectivamente. As bandas em 1459 cm<sup>-1</sup> e 1421 cm<sup>-1</sup> representam os grupos carbonatos nos sítios A e B que introduziram-se na superfície do recobrimento como impurezas ver **Fig. 4.3.4-12**.



**Fig. 4.3.4-12:** Espectro de FTIR do recobrimento de HAp com 120W de potência RF, 180 minutos e pressão de gás Ar e O<sub>2</sub> de 5.0 e 1.0 mTorr sobre substrato de titânio.

Análise por microscopia de força atômica determinou ter um recobrimento de HAp com uma rugosidade média quadrática (RMS) de 220.9 nm na área de 10 $\mu$ m x 10 $\mu$ m. O valor deste parâmetro (RMS) é induzido pela rugosidade da superfície do substrato de titânio como mostra a **Fig. 4.3.4-13**.

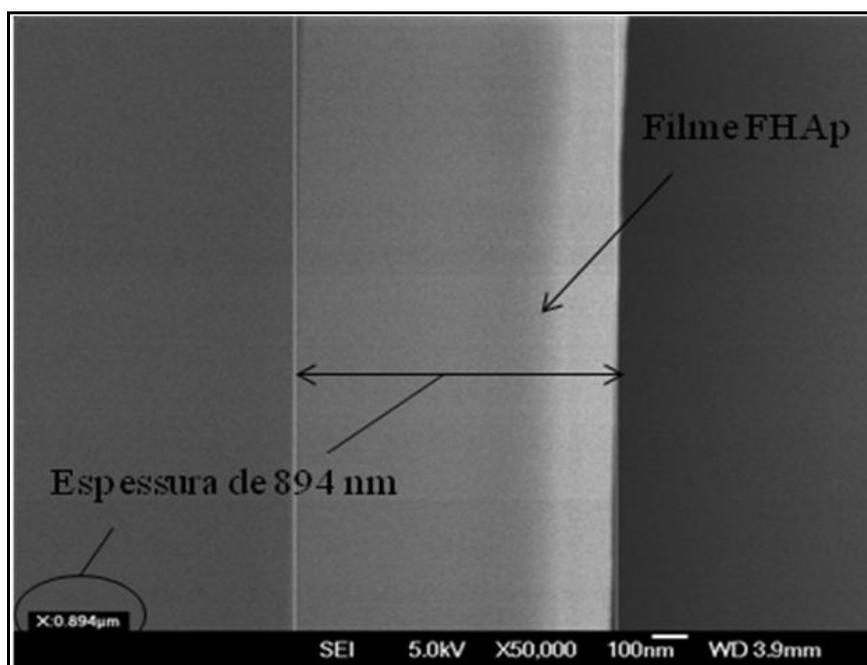


**Fig. 4.3.4-13:** Imagem de AFM mostrando a topografia do recobrimento de HAp depositado sobre substrato de Titânio.

#### **4.4 Recobrimentos Produzidos a partir dos Alvos de Hidroxiapatita Tratada com F<sup>-</sup>, FHAp**

Os recobrimentos produzidos em substratos de silício, a partir de alvos de hidroxiapatita substituída com flúor, foram caracterizados seguindo-se a mesma sistemática de análise experimental que os recobrimentos produzidos com alvos de HAp. Entretanto, procurou-se avaliar se a taxa de deposição destes novos recobrimentos seria similar a determinada por Mello et al. (5.2 nm/min) [36] para os recobrimentos de HAp. Para isto, produziu-se recobrimentos com 180 minutos de deposição, 120 watts de potência RF e

pressão de gás Ar de 5.0 mTorr e de O<sub>2</sub> 1.0 mTorr. A espessura deste recobrimento de FHAp foi analisado por microscopia eletrônica de varredura (MEV) no laboratório nacional de luz síncrotron (LNLS). A espessura calculada foi de 894 nm para este tempo de deposição de 180 minutos, **Fig. 4.4-1**, que corresponde a uma taxa de deposição do sputtering em torno dos 4.9 nm/min para a FHAp, valor muito próximo ao determinado por Mello et al.



**Fig. 4.4-1:** Imagem de MEV (microscópio eletrônico de varredura) do recobrimento de FHAp com 180 minutos de deposição, 120W de potência RF e pressão de gás Ar e O<sub>2</sub> de 5.0 e 1.0 mTorr.

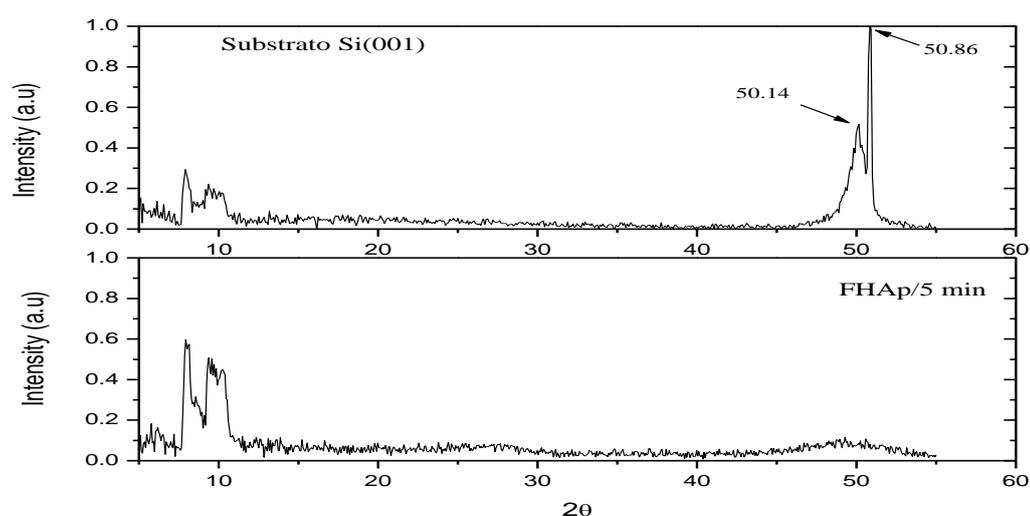
#### 4.4.1 Produção de Recobrimentos de FHAp em Função do Tempo de Deposição

##### Difração de Raios X por Luz Síncrotron (S-XRD)

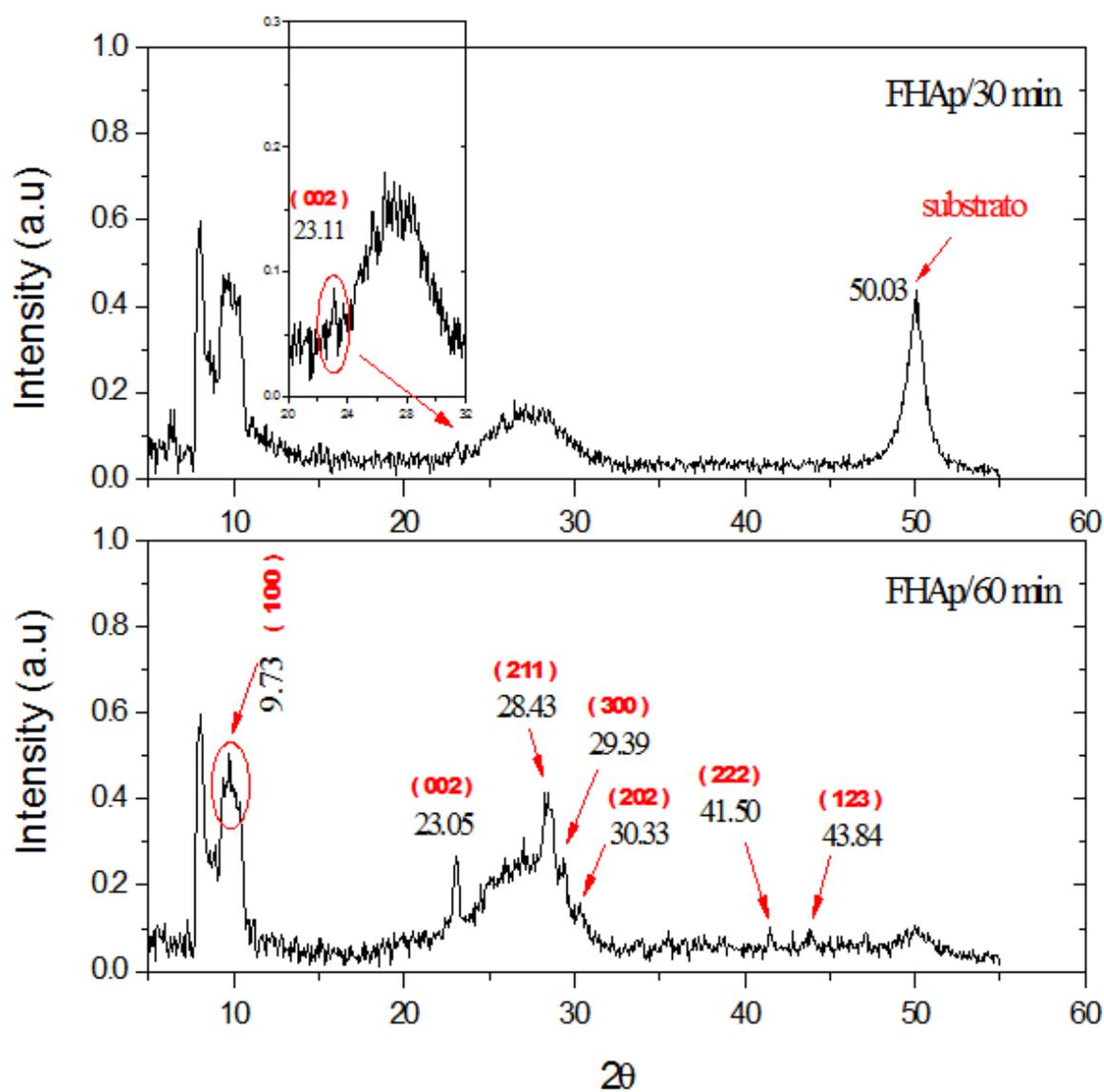
Recobrimentos de FHAp foram produzidos com potência fixa de 120 watts e com tempos de deposição de 5, 30, 60 e 180 minutos. As pressões de Ar e O<sub>2</sub> se mantiveram fixas em 5.0 e 1.0 mTorr, respectivamente. Com 5 minutos de deposição o recobrimento produzido

apresenta um padrão de difração completamente amorfo com fraca intensidade, como mostra a **Fig. 4.4.1-1**. Tal como no recobrimento de HAp depositado por 5 minutos, a banda larga ocorre na região angular onde estão presentes os picos principais da apatita (reflexões mais intensas). Esta evidência reforça a hipótese de que esta banda larga está ligada a uma fase amorfa com estequiometria similar a da apatita. Após 30 minutos de deposição observa-se um aumento de intensidade da banda larga e o surgimento da reflexão do plano (002) com pequena intensidade, **Fig. 4.4.1-2**. Disto, conclui-se que o recobrimento possui uma estrutura fortemente desordenada na primeira fase de deposição/crescimento. O processo de cristalização do recobrimento começa a partir deste precursor desordenado com forte preferência pela direção [002].

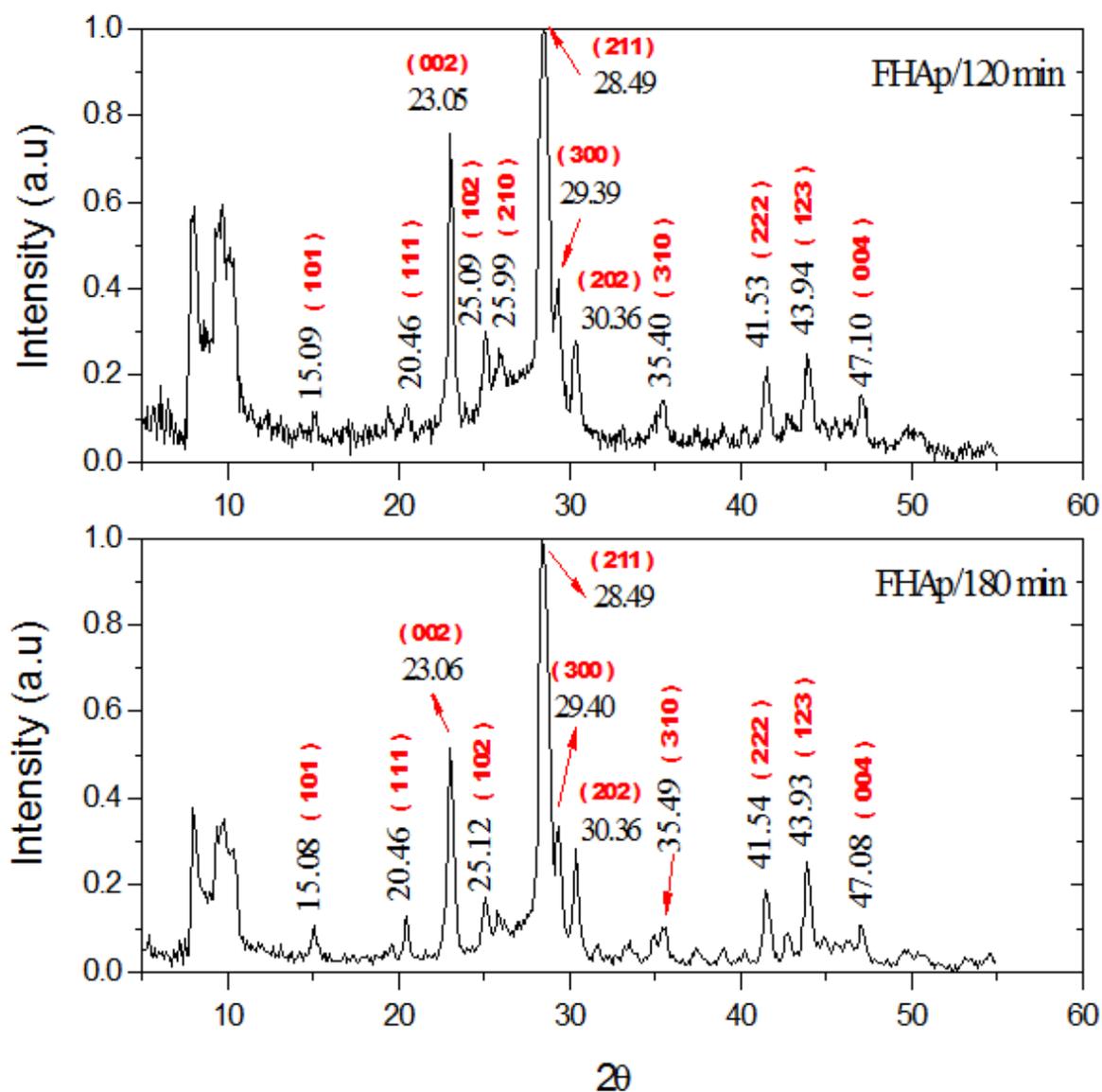
O recobrimento produzido com 60 minutos de deposição ainda apresenta uma forte componente desordenada como mostra o padrão de XRD da **Fig. 4.4.1-2**. Quando comparados aos recobrimentos de HAp depositados ao mesmo tempo, pode-se afirmar que a substituição do  $\text{OH}^-$  pelo  $\text{F}^-$  na estrutura do alvo produz um atraso no processo de cristalização da apatita. Os recobrimentos depositados com 120 e 180 minutos apresentam padrões de XRD de uma hidroxiapatita cristalina com orientação preferencial dos cristalitos segundo a direção [002], **Fig. 4.4.1-3**. Entretanto, um resíduo da parte desordenada ainda é observado principalmente na amostra com 120 minutos de deposição. A **Tab. 4.4.1-1** mostra que o recobrimento produzido a partir de uma apatita fluorada possui um tamanho médio de cristalito menor do que um recobrimento de HAp não dopada com flúor.



**Fig. 4.4.1-1:** Difratoograma do substrato de Silício (001) e do recobrimento de FHAp produzido com 5 minutos de deposição, 120W de RF e pressão de gás Ar e  $\text{O}_2$  de 5.0 e 1.0 mTorr. Os padrões de difração foram obtidos com energia de 9.0 keV e ângulo rasante de  $0.5^\circ$ .



**Fig. 4.4.1-2:** Difratoograma de S-XRD dos recobrimentos de FHAp produzidos em 30 e 60 minutos de deposição, 120W de RF e pressão de gás Ar e O<sub>2</sub> de 5.0 e 1.0 mTorr.



**Fig. 4.4.1-3:** Difratoograma de S-XRD dos recobrimentos de FHAp produzidos em 120 e 180 minutos de deposição, com 120W de potência RF e pressão de gás Ar e O<sub>2</sub> de 5.0 e 1.0 mTorr. O difratograma mostra as posições e planos cristalográficos mais intensos.

**Tab. 4.4.1-1:** Dados microestruturais dos recobrimentos de FHAp produzidos com diferentes tempos de deposição. As variáveis de potência e pressão de gás Ar e O<sub>2</sub> foram de 120W, 5.0 e 1.0 mTorr, respectivamente.

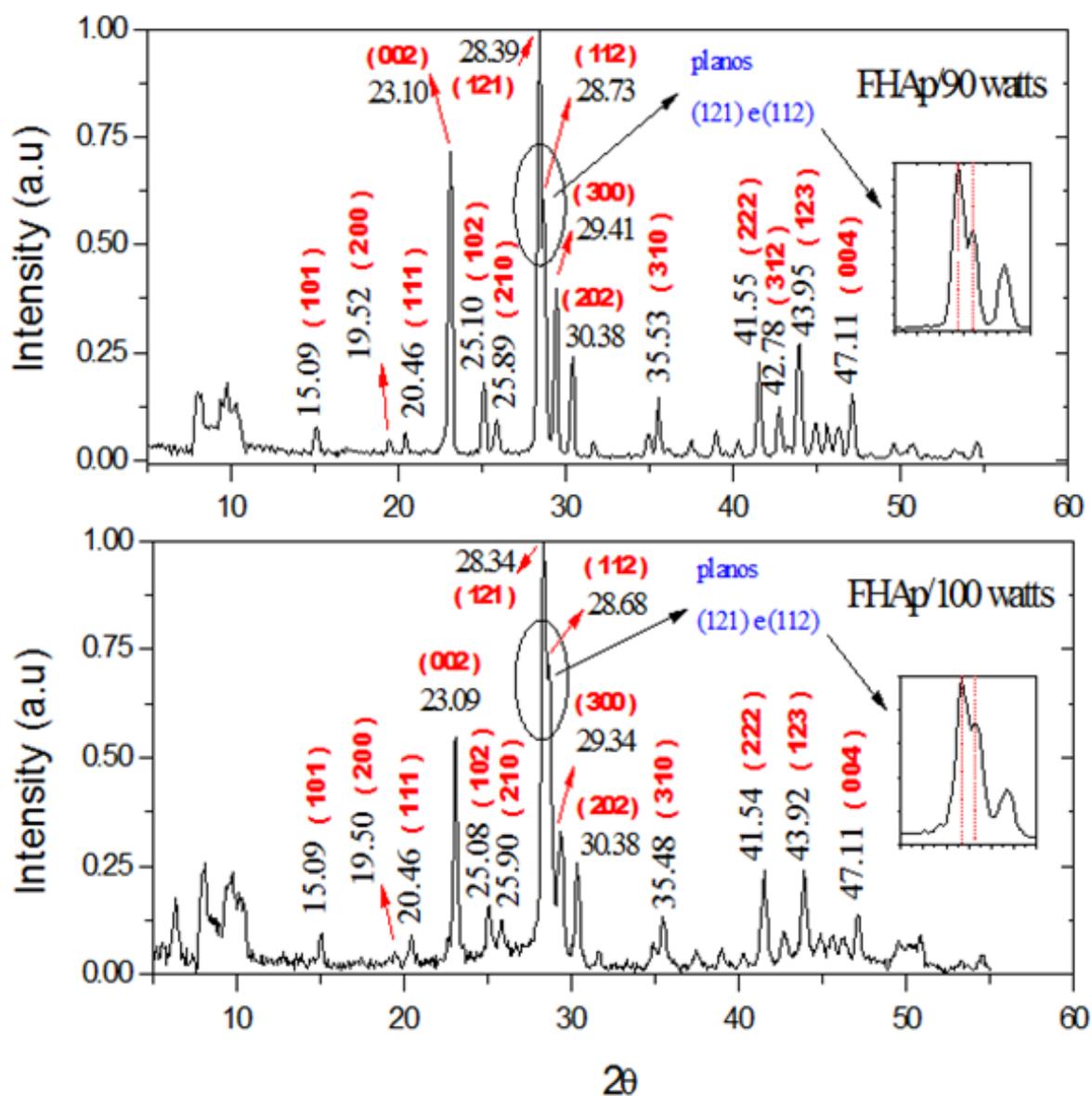
Amostra	Orientação	Largura de linha ( $\beta$ )	$D_{hkl}$ (nm)	$\eta_{hkl}$ ( $10^{-3}$ )	Intensidade (I)	I(002)/I(300)
FHAp 60 min	(002)	0,00628	20,1	7,7	0.27	
FHAp 120 min	(002)	0,00576	21,9	7,1	0.73	1.86
	(300)	0,00479	26,7	4,6	0.39	
FHAp 180 min	(002)	0,00631	20,0	7,7	0.63	2.11
	(300)	0,00514	24,9	4,9	0.30	

## 4.4.2 Produção de Recobrimentos de FHAp em Função da Potência de RF

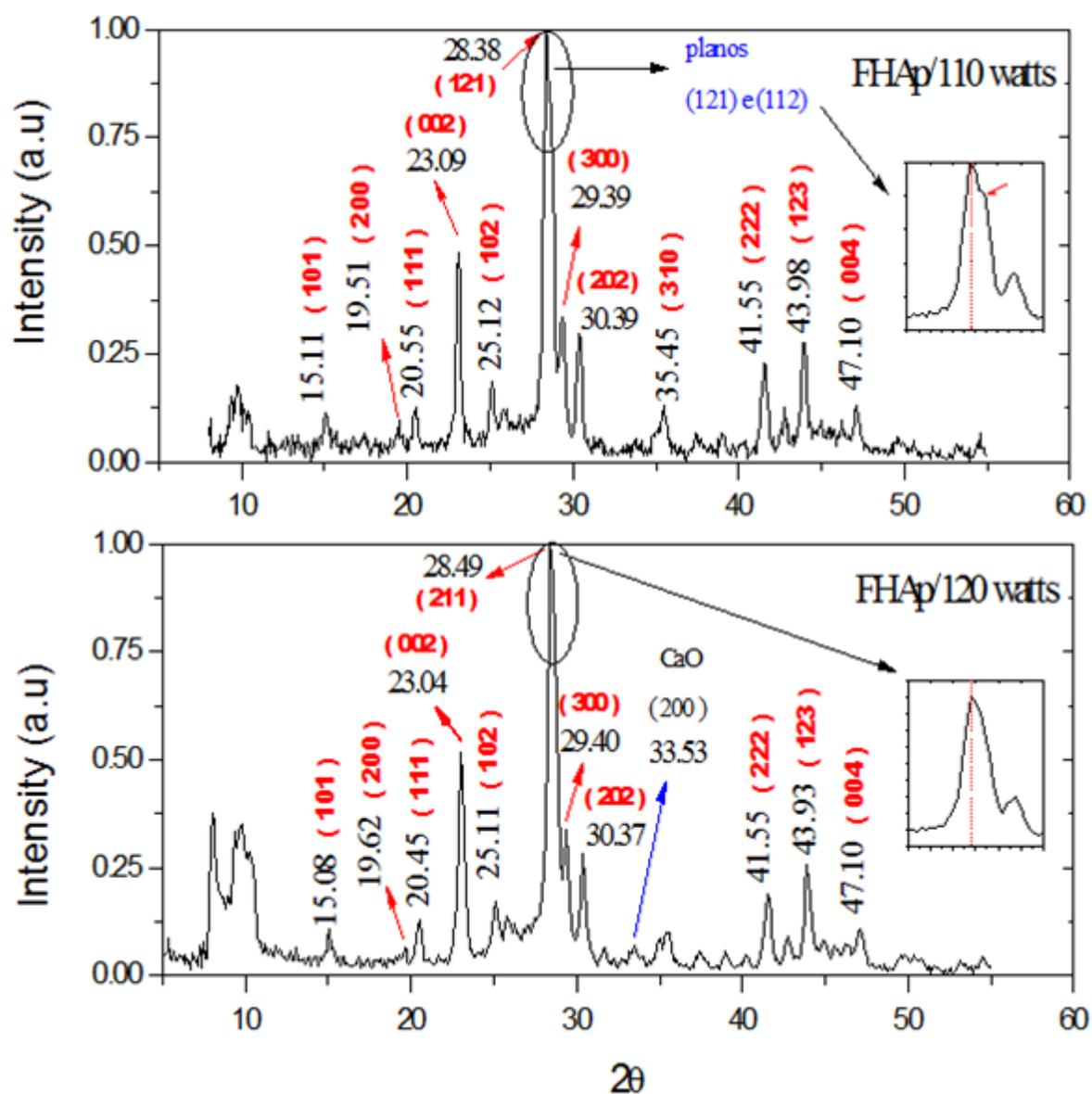
### Difração de Raios X por Luz Síncrotron (S-XRD)

O recobrimento depositado a partir de alvos de hidroxiapatita dopada com flúor mostrou um comportamento com a potência de RF bem diferente daquelas preparadas com alvos de HAp não dopada. Os recobrimentos de FHAp depositados com potência de 90W apresentaram o maior índice de cristalinidade e maior tamanho médio de cristalito como mostram os padrões de difração da **Fig. 4.4.2-1** e os dados da **Tab. 4.4.2-1**. Portanto, o aumento da potência de RF desfavorece a cristalização do recobrimento de FHAp. A **Fig. 4.4.2-4** mostra que a posição dos picos de S-XRD da FHAp encontram-se em posições angulares intermediárias entre os picos da HAp e da FAp. Esta evidência experimental indica que a estrutura de FHAp é a de um hidroxiapatita parcialmente substituída com flúor.

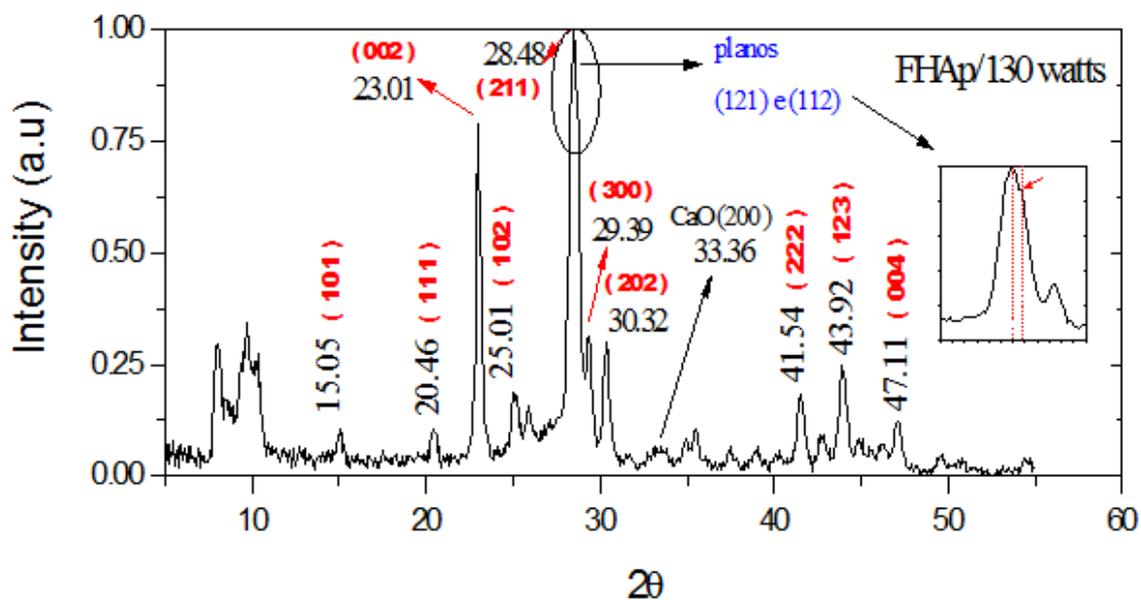
Os padrões de difração das amostras preparadas com potências de 120W e 130W apresentam a reflexão em  $2\theta = 33.36^\circ$  que pode é atribuído à fase do óxido de cálcio (CaO) (reflexão do plano (200) com intensidade de 100% conforme a base de dados da ICDD N° 82-1690), **Fig. 4.4.2-2** e **Fig. 4.4.2-3**. Este resultado revela que para potências de RF de 120W favorece a formação desta nova fase ou ocorre a decomposição da estrutura da apatita.



**Fig. 4.4.2-1:** Difratomogramas de S-XRD mostrando as posições das reflexões mais intensas dos recobrimentos da FHAp depositados com 90 e 100 watts de potência RF. O tempo e pressão de gás Ar e O<sub>2</sub> foram 180 minutos, 5.0 e 1.0 mTorr.



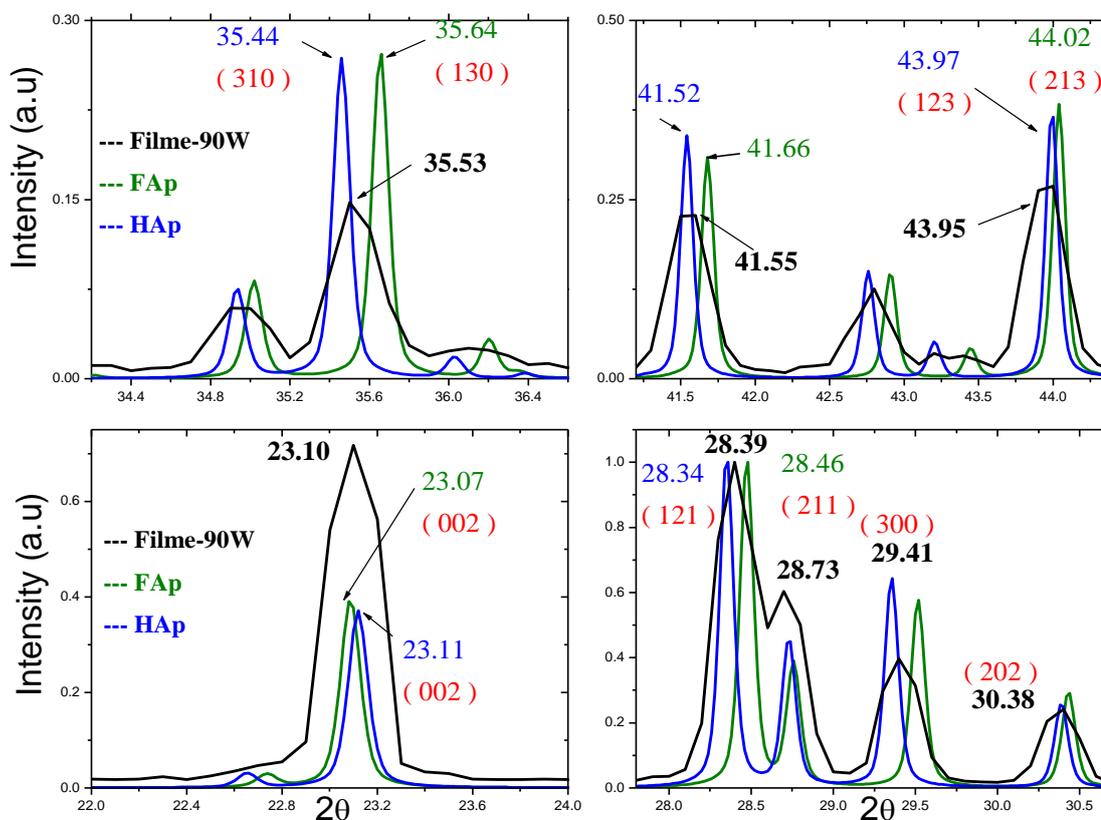
**Fig. 4.4.2-2:** Difratomogramas de S-XRD dos recobrimentos da FHaP depositados com 110 e 120 watts de potência RF. O tempo de deposição e a pressão de gás Ar e O<sub>2</sub> foram: 180 minutos, 5.0 e 1.0 mTorr. Aqui se observa a superposição das reflexões (121) e (112) da apatita, mostrando que a largura de linha aumenta e a cristalinidade diminui com o aumento da potência RF. Também se pode ver uma nova reflexão na posição 33.53° de uma fase cristalina de CaO.



**Fig. 4.4.2-3:** Difratoograma de S-XRD do recobrimento da FHAp depositado com 130 watts de potência RF, tempo de deposição de 180 minutos, pressão de gás Ar e O<sub>2</sub> de 5.0 e 1.0 mTorr.

**Tab. 4.4.2-1:** Dados microestruturais dos recobrimentos de FHAp produzidos com o aumento da potência de RF.

Amostra	Reflexão	Largura de linha $\beta$	$D_{hkl}$ (nm)	$\eta_{hkl}$ ( $10^{-3}$ )	Intensidade (I)	I(002)/I(300)
FHAp 90 watts	(002)	0,00386	32,8	4,7	0.71	1.8
	(300)	0,00398	32,2	3,8	0.39	
FHAp 100 watts	(002)	0,00452	28,0	5,5	0.54	1.6
	(300)	0,00477	26,8	4,5	0.33	
FHAp 110 watts	(002)	0,00505	25,0	6,2	0.47	1.5
	(300)	0,00484	26,5	4,6	0.32	
FHAp 120 watts	(002)	0,00631	20,0	7,7	0.63	2.1
	(300)	0,00514	24,9	4,9	0.30	
FHAp 130 watts	(002)	0,00608	20,8	7,5	0.77	2.6
	(300)	0,00398	32,2	3,8	0.30	



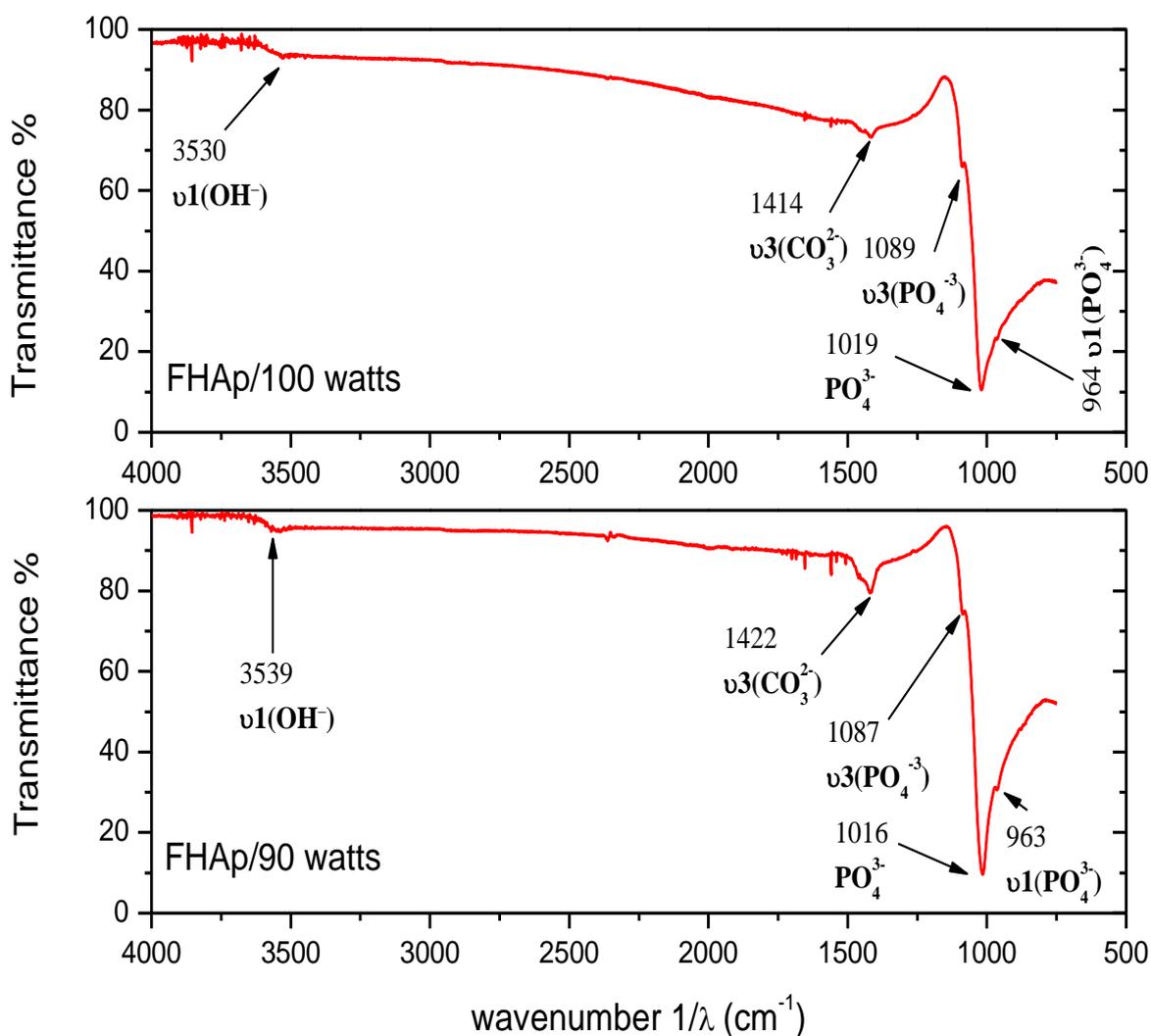
**Fig. 4.4.2-4:** Comparação entre as posição dos picos de S-XRD do recobrimento de FHAp com maior cristalinidade (90 watts) as posição dos picos da HAp e da FAp. Os dados dos padrões de difração da HAp e FAp (fluorapatita) foram obtidos da base de dados da ICSD (Inorganic Crystal Structure Data).

## Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Conforme as **Fig. 4.4.2-5** e **Fig. 4.4.2-8**, o espectro de FTIR do recobrimento de FHAp produzido com potência de 90 watts mostra bandas dos íons  $\text{PO}_4^{3-}$  da apatita: em  $1087\text{ cm}^{-1}$  do modo de vibração  $\nu_3$  (triplamente degenerado) de estiramento assimétrico, em  $963\text{ cm}^{-1}$  do modo vibracional  $\nu_1$  (não degenerado) de estiramento simétrico e em  $1016\text{ cm}^{-1}$ , devido a fosfatos em ambientes com desordem local típica da apatita nanoestruturada.

A banda de  $\text{OH}^-$  devido a vibração  $\nu_1$  de estiramento simétrico do grupo  $\text{OH}^-$  não está presente em  $3574\text{ cm}^{-1}$  no espectro de FTIR do recobrimento, como é usual em uma hidroxiapatita não dopada. Este modo vibracional dos grupos  $\text{OH}^-$  localizados ao longo do

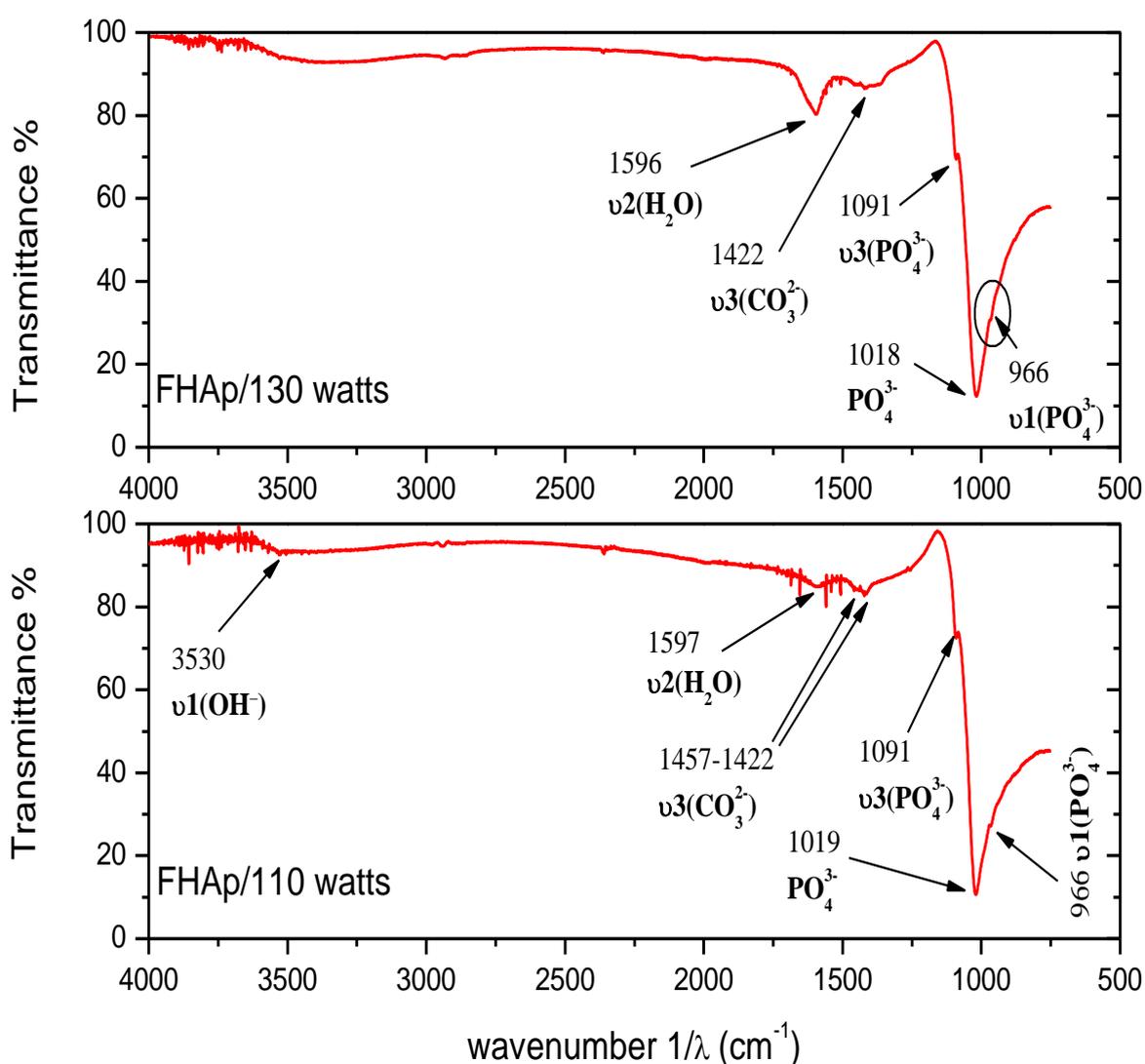
eixo “c” de simetria máxima da apatita apresenta-se no recobrimento de FHAp em  $3539\text{ cm}^{-1}$ , **Fig. 4.4.2-7**. Como foi discutido no item 2.2 este forte deslocamento por  $1/\lambda = 35\text{ cm}^{-1}$  é característico de um espectro da hidroxiapatita contendo íons  $\text{F}^-$  como impureza substitucional (substituição do  $\text{OH}^-$  por  $\text{F}^-$ ) conforme foi mostrado por Fowler et al. em seu trabalho clássico [56]. Apesar do padrão de XRD ser característico de um recobrimento cristalino, o espectro de FTIR sugere uma desordem local dos sítios de  $\text{OH}^-$  pois a banda em  $3539\text{ cm}^{-1}$  é larga. Este alargamento da banda indica uma desordem local dos sítios de  $\text{OH}^-$ , provavelmente causada por íons de flúor vizinhos (ver **Fig. 4.4.2-7**).



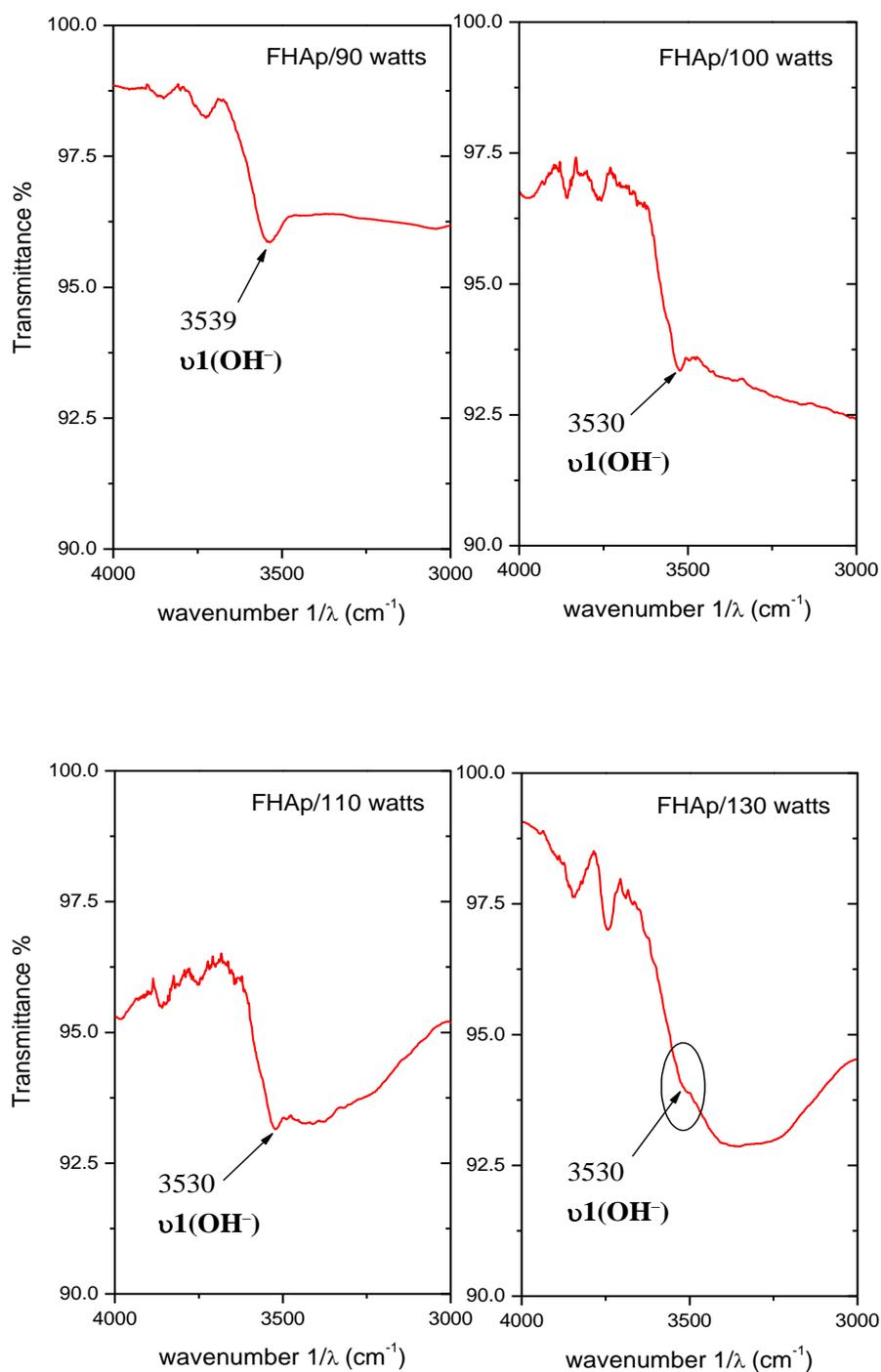
**Fig. 4.4.2-5:** FTIR dos recobrimentos de FHAp produzidos com potências de 90 e 100 watts, 180 minutos de deposição e pressão de Ar e  $\text{O}_2$  de 5.0 e 1.0 mTorr. No espectro de infravermelho do recobrimento de 90 watts se observa a banda de  $\text{OH}^-$  em  $3539\text{ cm}^{-1}$  característica de uma substituição parcial do  $\text{OH}^-$  pelo  $\text{F}^-$ .

Os recobrimentos produzidos em potências de 100W, 110W e 130W **Fig. 4.4.2-5** e **Fig. 4.4.2-6** apresentam espectros na região dos íons fosfatos similares ao recobrimento produzido com 90W como mostra a **Fig. 4.4.2-8**. Pequenas mudanças são observadas nas regiões vibracionais da água e dos íons carbonatos devido à presença de bandas de água ligadas à estrutura em  $1597\text{ cm}^{-1}$  e bandas entre  $1457\text{ cm}^{-1}$  e  $1414\text{ cm}^{-1}$  devido a impurezas de íons carbonatos adsorvidos na superfície do recobrimento.

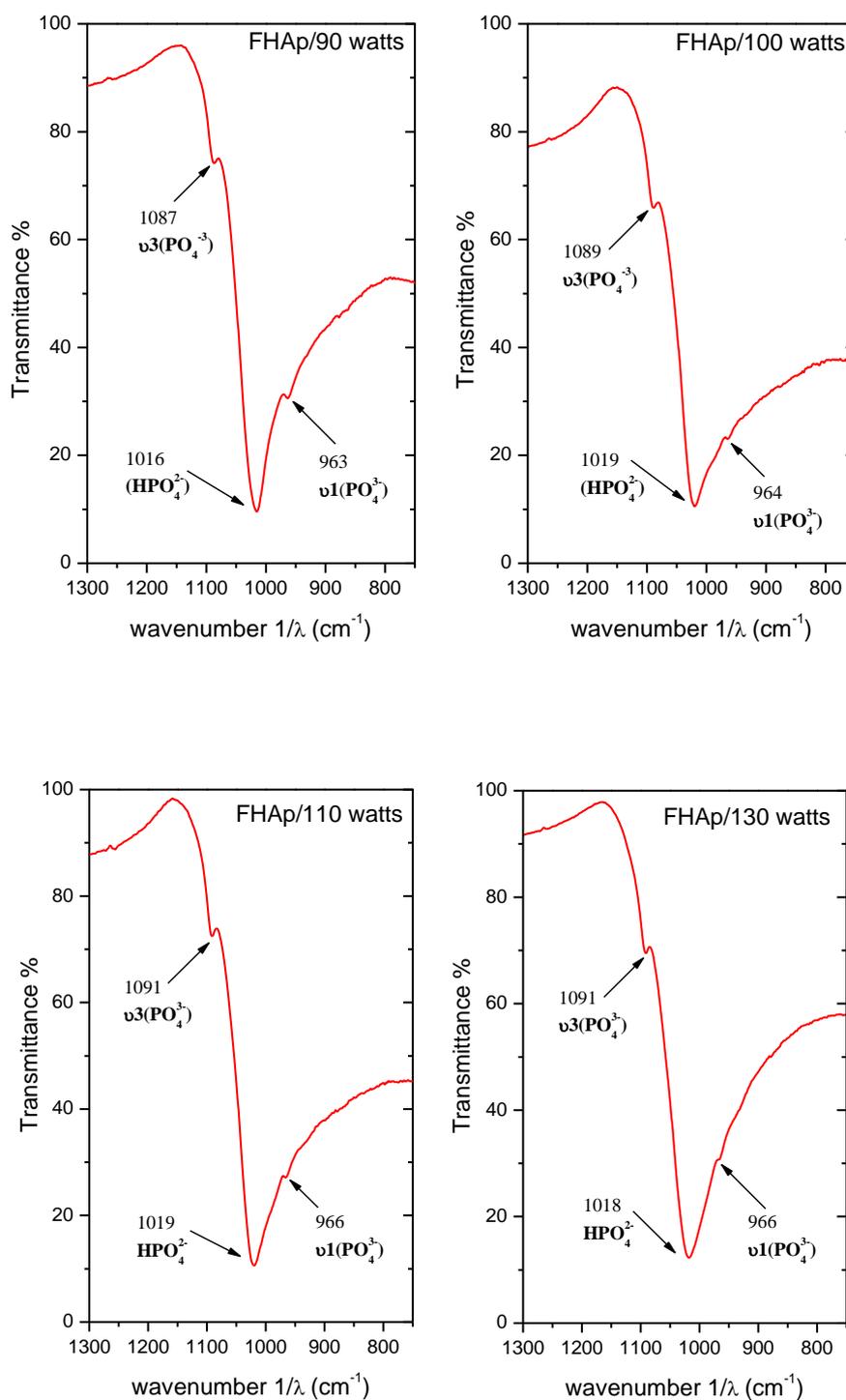
Com o aumento da potência RF, observa-se um alargamento da banda em  $3575\text{ cm}^{-1}$  **Fig. 4.4.2-7**, indicando mudanças da estequiometria da FHAp e a provável formação de regiões com a estequiometria da HAp.



**Fig. 4.4.2-6:** FTIR dos recobrimentos de FHAp produzido com potências de 110 e 130 watts, 180 minutos de deposição e pressão de Ar e  $\text{O}_2$  de 5.0 e 1.0 mTorr.



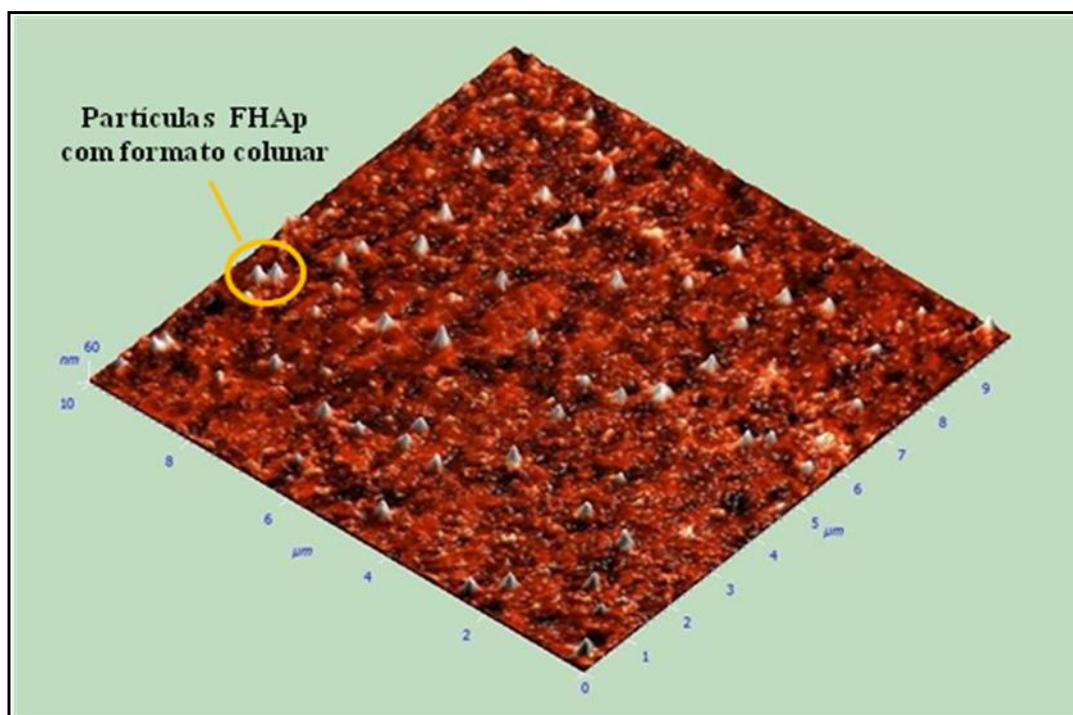
**Fig. 4.4.2-7:** Espectro de FTIR na região da banda  $\text{OH}^-$  dos recobrimentos de FHAps produzidos em diferentes potências de RF. Observa-se a posição da banda em  $3539 \text{ cm}^{-1}$ . Com o aumento da potência RF, observa-se um alargamento da banda e um aumento da intensidade na posição próxima a  $3575 \text{ cm}^{-1}$  indicando mudanças da estequiometria da FHAps e a provável formação de regiões com a estequiometria da HAp.



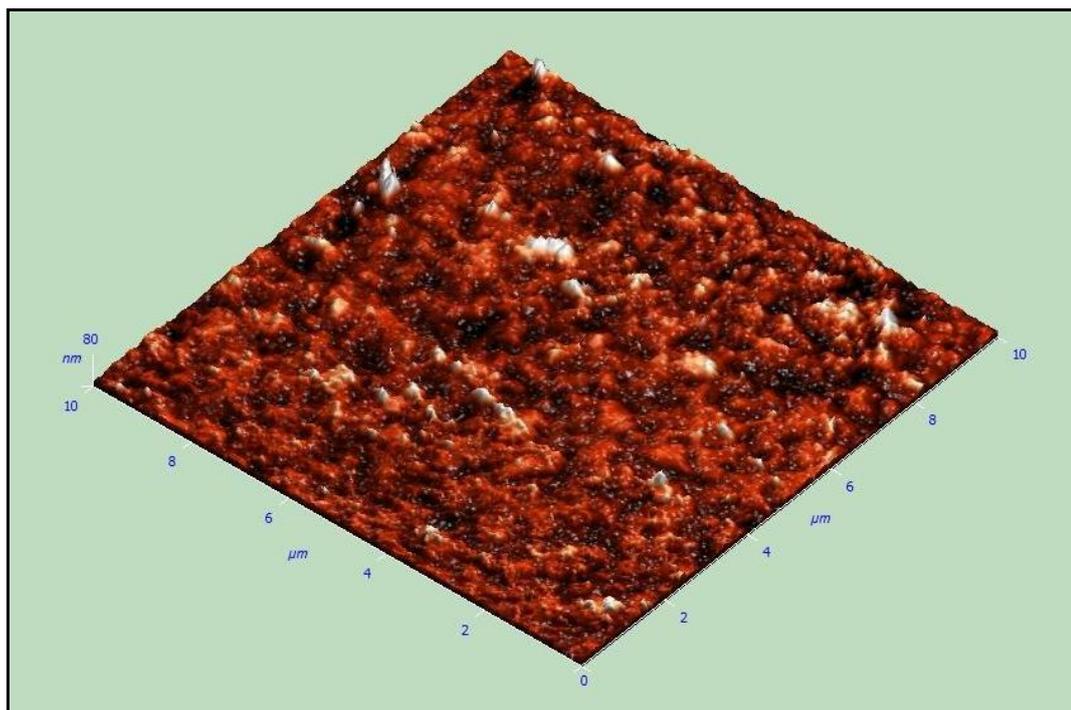
**Fig. 4.4.2-8:** Espectro de FTIR na região dos fosfatos; recobrimentos de FHAp produzidos com potências diferentes. Observa-se um aumento da largura da banda mais intensa de fosfato com o aumento da potência de RF.

## Análise por Microscopia de Força Atômica (AFM)

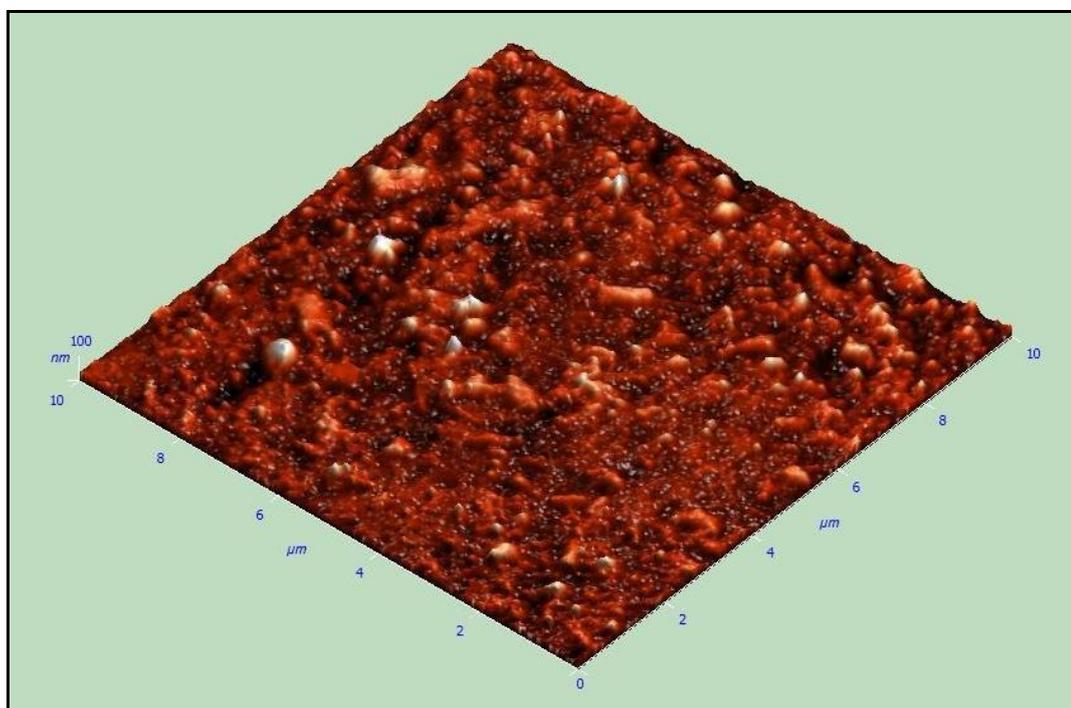
As observações topográficas da superfície dos recobrimentos por AFM (ver **Fig. 4.4.2-9** ate **Fig. 4.4.2-12**) ajudaram a entender as características morfológicas (rugosidade e tamanho de partículas) e a formação dos recobrimentos de HAp dopados com flúor (FHAp). O recobrimento depositado por 180 minutos e com potência de 90 watts mostrou uma superfície totalmente recoberta com FHAp. As partículas de FHAp apresentam um tamanho médio na ordem de 680 nm e rugosidade de 2.9 nm em uma região de 10 $\mu$ m x 10 $\mu$ m, como mostra a **Fig. 4.4.2-9** e **Tab. 4.4.2-2**. Partículas com morfologia colunar similar às formadas nos recobrimentos de HAp são observadas no recobrimento feito a 90W. O aumento da potência de RF usada na deposição para este tipo de material produz um aumento nas dimensões destas partículas nos recobrimentos e na rugosidade da superfície, como mostra a **Fig. 4.4.2-13**.



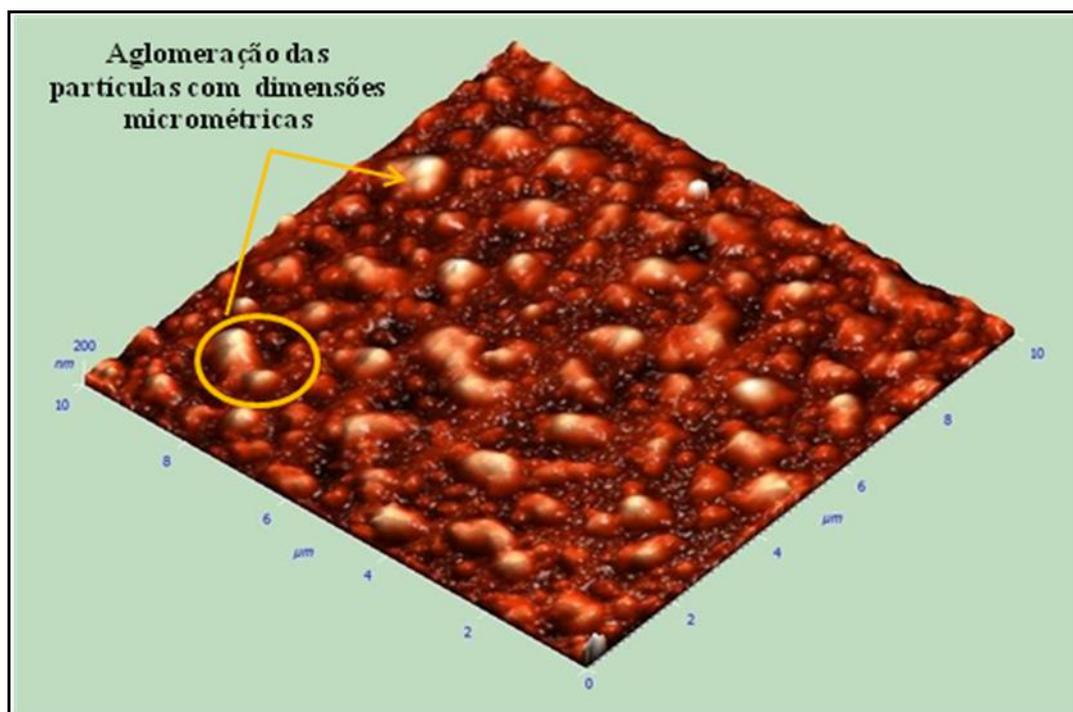
**Fig. 4.4.2-9:** Imagem de AFM da topografia do recobrimento de FHAp produzido com 90 watts de potência RF, 180 minutos de deposição e pressão de gás Ar e O<sub>2</sub> de 5.0 e 1.0 mTorr. Da figura observa-se as partículas de FHAp cristalinas em forma colunar.



**Fig. 4.4.2-10:** Imagem de AFM da topografia do recobrimento de FHAp feito com 100 watts de potência RF, 180 minutos de deposição e pressão de gás Ar e O<sub>2</sub> de 5.0 e 1.0 mTorr.



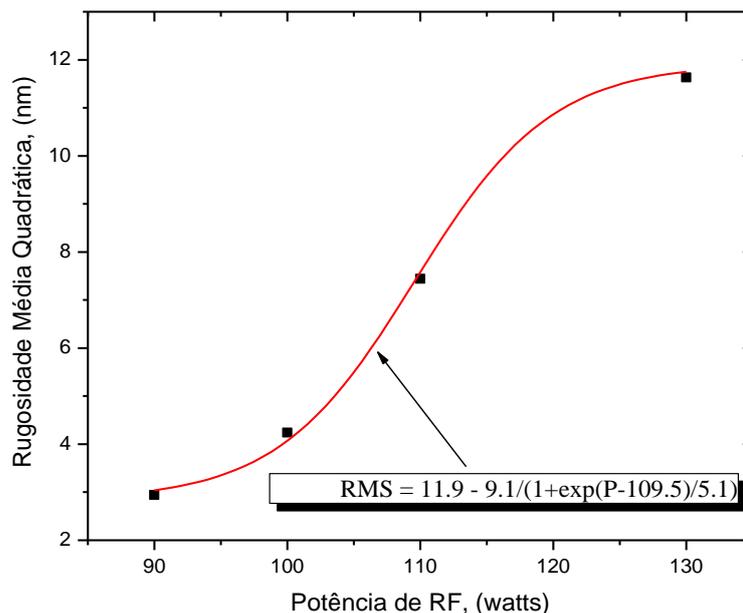
**Fig. 4.4.2-11:** Imagem de AFM da topografia do recobrimento de FHAp feito com 110 watts de potência RF, 180 minutos de deposição e pressão de gás Ar e O<sub>2</sub> de 5.0 e 1.0 mTorr.



**Fig. 4.4.2-12:** Imagem de AFM da topografia do recobrimento de FHAp feito com 130 watts de potência RF, 180 minutos de deposição e pressão de gás Ar e O<sub>2</sub> de 5.0 e 1.0 mTorr. Na imagem pode-se observar um aumento da dimensão das partículas.

**Tab. 4.4.2-2:** Dados morfológicos dos recobrimentos de FHAp produzidos com diferentes potências de RF. O tempo de deposição e a pressão de gás Ar e O<sub>2</sub> se mantiveram constantes sendo de 180 minutos, 5.0 e 1.0 mTorr.

	FHAp/90w	FHAp/100w	FHAp/110w	FHAp/130w
Diâmetro máximo de partículas, (nm)	300	600	1050	1200
Rugosidade M. Q. (RMS) (na área de 10μm x 10μm), (nm)	2.9	4.2	7.4	11.6

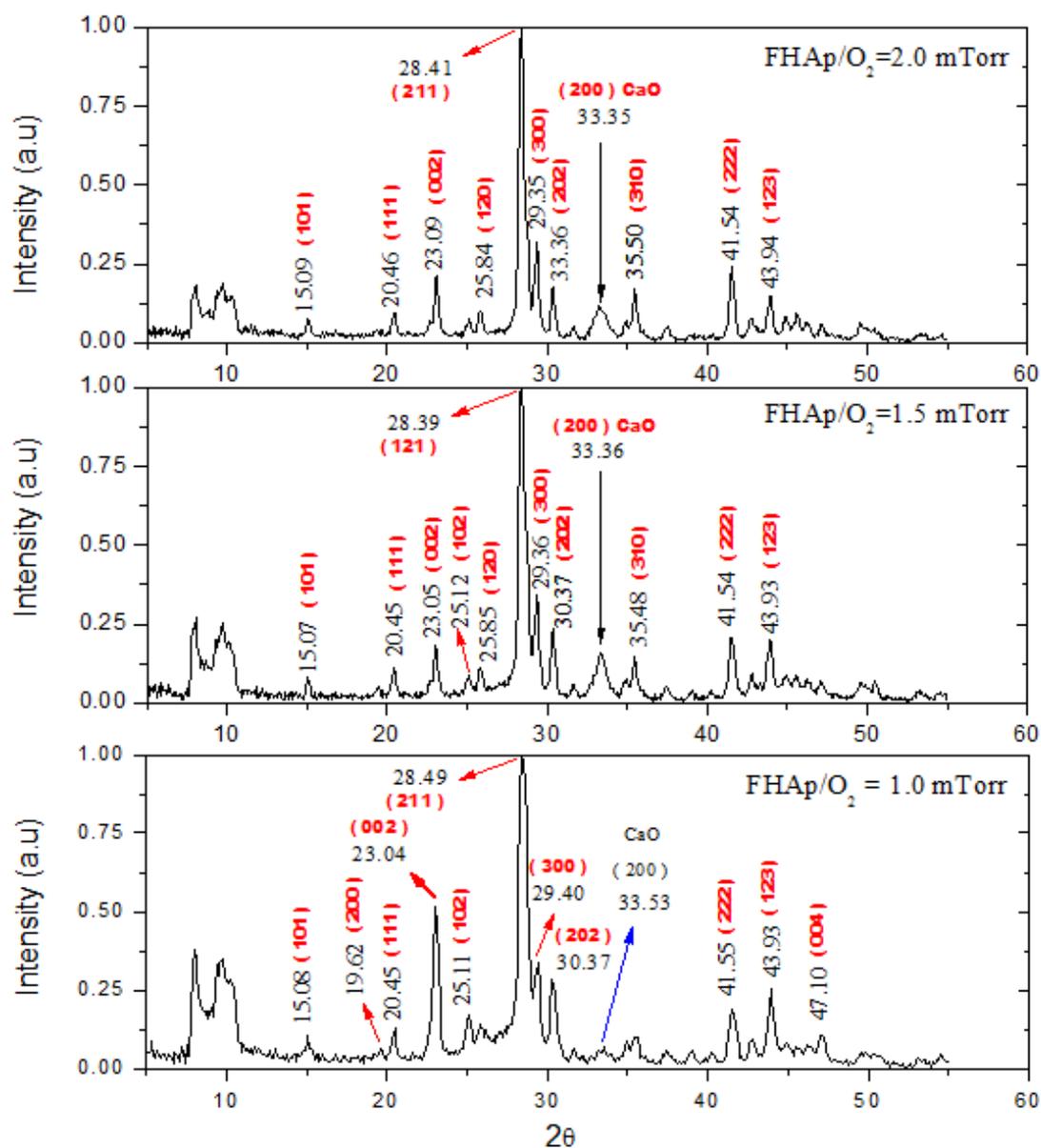


**Fig. 4.4.2-13:** Comportamento evolutivo da Rugosidade média quadrática (RMS) (calculada na área de  $10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$ ) dos recobrimentos de FHAp com diferentes potência de RF, tempo de deposição de 180 minutos, e pressão de gás Ar e  $\text{O}_2$  de 5.0 e 1.0 mTorr.

### 4.4.3 Produção de Recobrimentos de FHAp em Diferentes Pressões do Gás $\text{O}_2$

#### Difração de Raios X por Luz Síncrotron (S-XRD)

Os Recobrimentos depositados com pressão do gás reativo de oxigênio de 1.5 mTorr e 2.0 mTorr apresentaram um padrão de XRD característico de uma hidroxiapatita cristalina mas sem a orientação preferencial ao longo da direção [002], como foi verificado nos recobrimentos produzidos com pressão de oxigênio de 1.0 mTorr, **Fig. 4.4.3-1** e **Tab. 4.4.3-1**. Além disto, os padrões de difração dos recobrimentos produzidos com 1.5 e 2.0 mTorr apresentaram um aumento no pico da fase cristalina de CaO em  $2\theta = 33.36^\circ$  em relação ao padrão de XRD da amostra produzida com 1.0 mTorr, **Fig. 4.4.2-2**. Este resultado mostra que a pressão de oxigênio na câmara de deposição também é um fator decisivo na formação de recobrimentos estequiométricos.



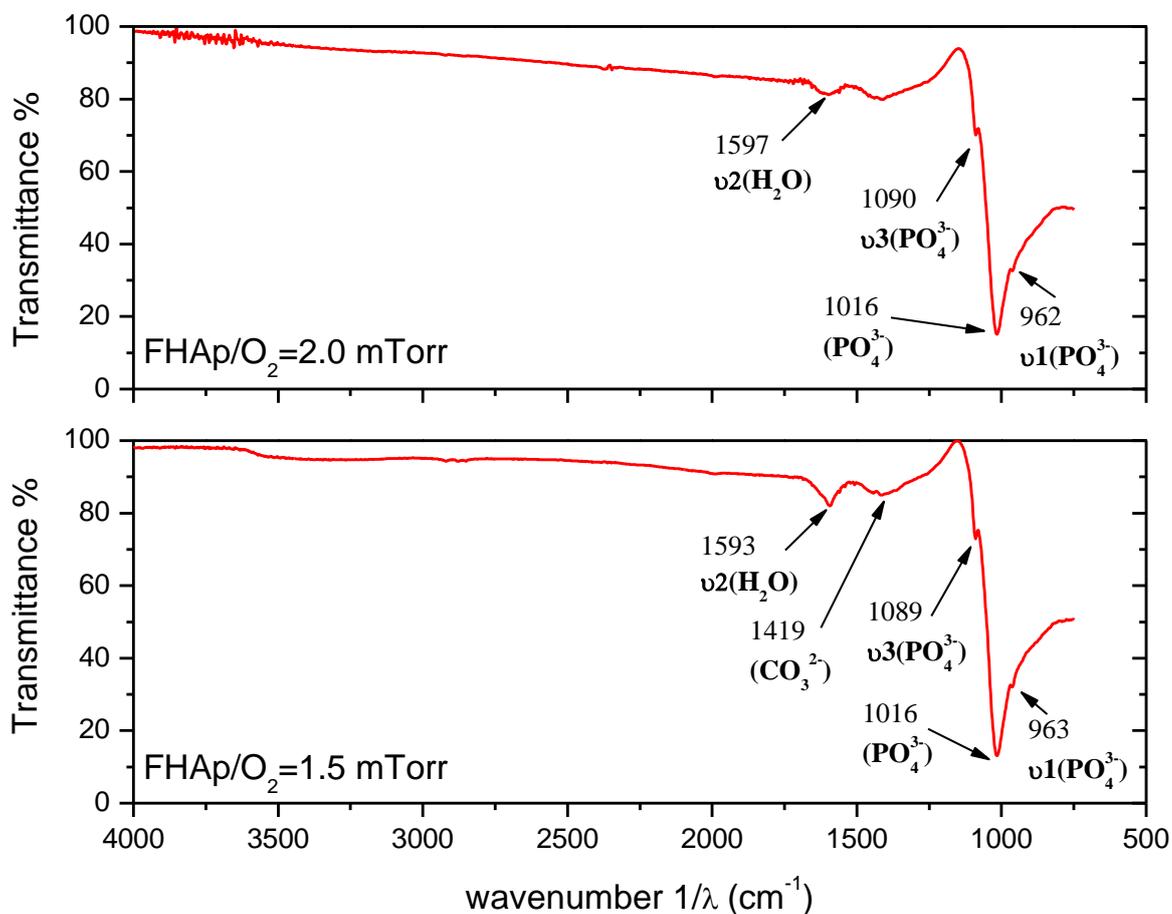
**Fig. 4.4.3-1:** Padrões de difração S-XRD dos recobrimentos de FHAp com pressão de gás Ar de 5.0 mTorr e pressões do gás  $O_2$  de 1.0, 1.5 e 2.0 mTorr. As outras variáveis de deposição se mantiveram constante sendo: 120W de potência RF e tempo de deposição de 180 minutos.

**Tab. 4.4.2-1:** Dados microestruturais dos recobrimentos de FHAp com diferentes pressões de gás reativo O<sub>2</sub>.

Amostra	Orientação	Largura de linha $\beta$	$D_{hkl}$ (nm)	$\eta_{hkl}$ (10 <sup>-3</sup> )	Intensidade (FHAp)	I(002)/I(300)
FHAp O <sub>2</sub> =1.0 mTorr	(002)	0,00631	20,1	7,7	0.63	2.10
	(300)	0,00514	24,9	4,9	0.30	
	(200) CaO	0,01010	12,8	8,4	0.06	
FHAp O <sub>2</sub> =1.5 mTorr	(002)	0,00537	23,6	6,6	0.17	0.51
	(300)	0,00424	30,2	4,0	0.33	
	(200) CaO	0,01431	9,0	11,9	0.15	
FHAp O <sub>2</sub> =2.0 mTorr	(002)	0,00475	26,6	5,8	0.20	0.62
	(300)	0,00456	28,1	4,3	0.31	
	(200) CaO	0,01566	8,2	13,1	0.12	

### Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

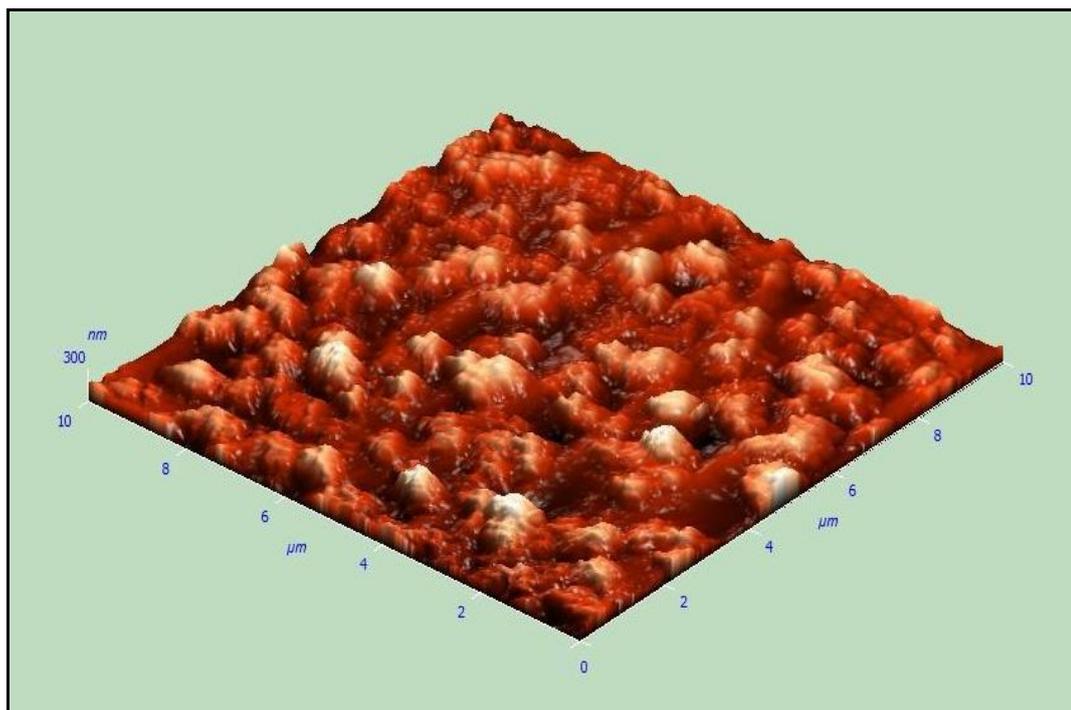
Os espectros de FTIR dos recobrimentos produzidos com pressões de oxigênio de 1.5 e 2.0 mTorr, **Fig.4.4.3-2** são similares e confirmam informações obtidas pelas análises de XRD. Eles mostram que a pressão de oxigênio não altera a posição dos modos vibracionais dos íons fosfato, indicando que o ordenamento local destes grupos fosfatos na estrutura da fase cristalina da apatita não é afetado pela pressão de O<sub>2</sub>. É importante observar que o aumento da pressão de O<sub>2</sub> leva a formação da fase cristalina CaO, mas não altera a ordem cristalina da fase apatita.



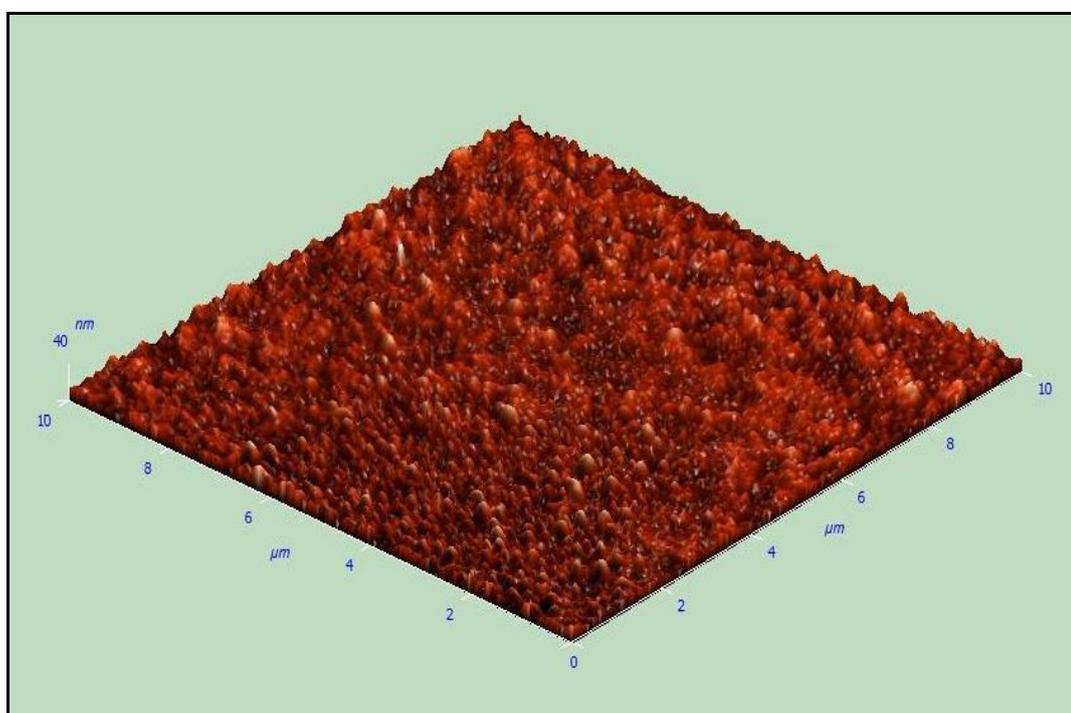
**Fig. 4.4.3-2:** FTIR dos recobrimentos de FHAp produzidos com potências de RF de 120W, tempo de deposição de 180 minutos e diferentes pressões do gás reativo O<sub>2</sub>.

### Análise por Microscopia de Força Atômica (AFM)

A pressão do gás reativo de O<sub>2</sub> usada na câmara do sputtering exerce grande influência na morfologia dos recobrimentos de FHAp. Como é mostrado na **Fig. 4.4.3-3** e **Fig. 4.4.3-4**, o diâmetro das partículas alcançadas e a rugosidade média quadrática diminuem fortemente com o aumento da pressão de oxigênio de 1.5 a 2.0 m Torr (ver **Tab. 4.4.3-2**).



**Fig. 4.4.3-3:** Imagem de AFM da topografia do recobrimento da FHAp com pressão de gás reativo de  $O_2$  de 1.5 mTorr. As outras variáveis de deposição se mantiveram constantes, sendo estas as de 120W de potência, pressão de gás Ar de 5.0 mTorr e 180 minutos de deposição. Aqui se pode observar formações de partículas com dimensões micrométricas.



**Fig. 4.4.3-4:** Imagem de AFM da topografia do recobrimento da FHAp com pressão de gás reativo de  $O_2$  de 2.0 mTorr, pressão de gás Ar de 5.0 mTorr, tempo de deposição de 180 minutos e potência de 120W de RF. Com esta pressão de gás  $O_2$  (2.0 mTorr) se obteve tamanhos de partículas em torno dos 400 nm.

**Tab. 4.4.3-2:** Dados dos parâmetros morfológicos (AFM) dos recobrimentos de FHAp produzidos com diferentes pressões de gás O<sub>2</sub>. A potência de 120W, o tempo de deposição de 180 minutos e a pressão de gás Ar de 5.0 mTorr se mantiveram constantes.

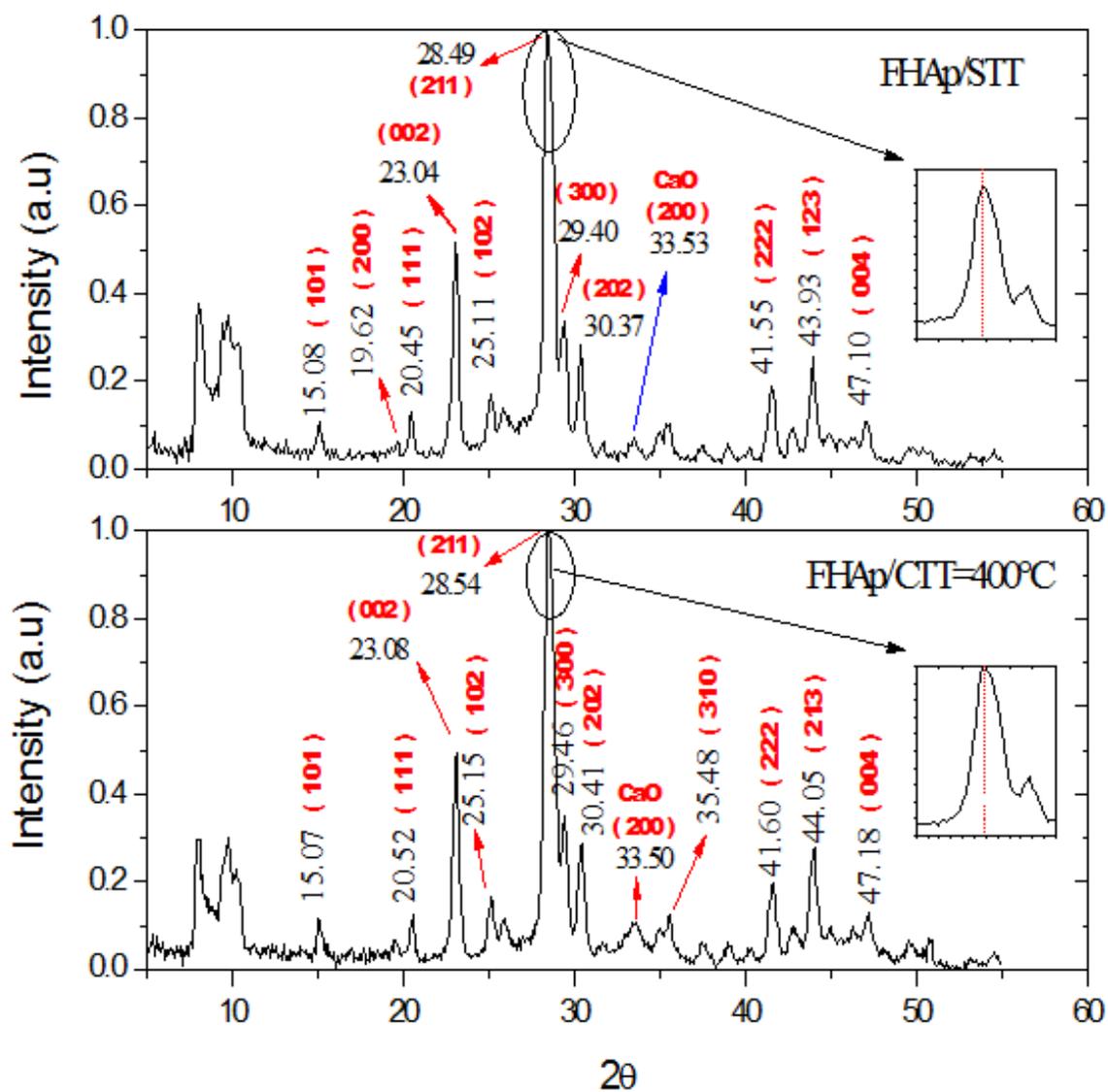
	FHAp/1.5 mTorr	FHAp/2.0 mTorr
Diâmetro médio alcançado das partículas (µm)	1.8	0.4
Rugosidade Media Quadrática (RMS) (na área de 10µm x 10µm) (nm)	43.9	4.9

#### 4.4.4 Recobrimentos de FHAp Tratados Termicamente

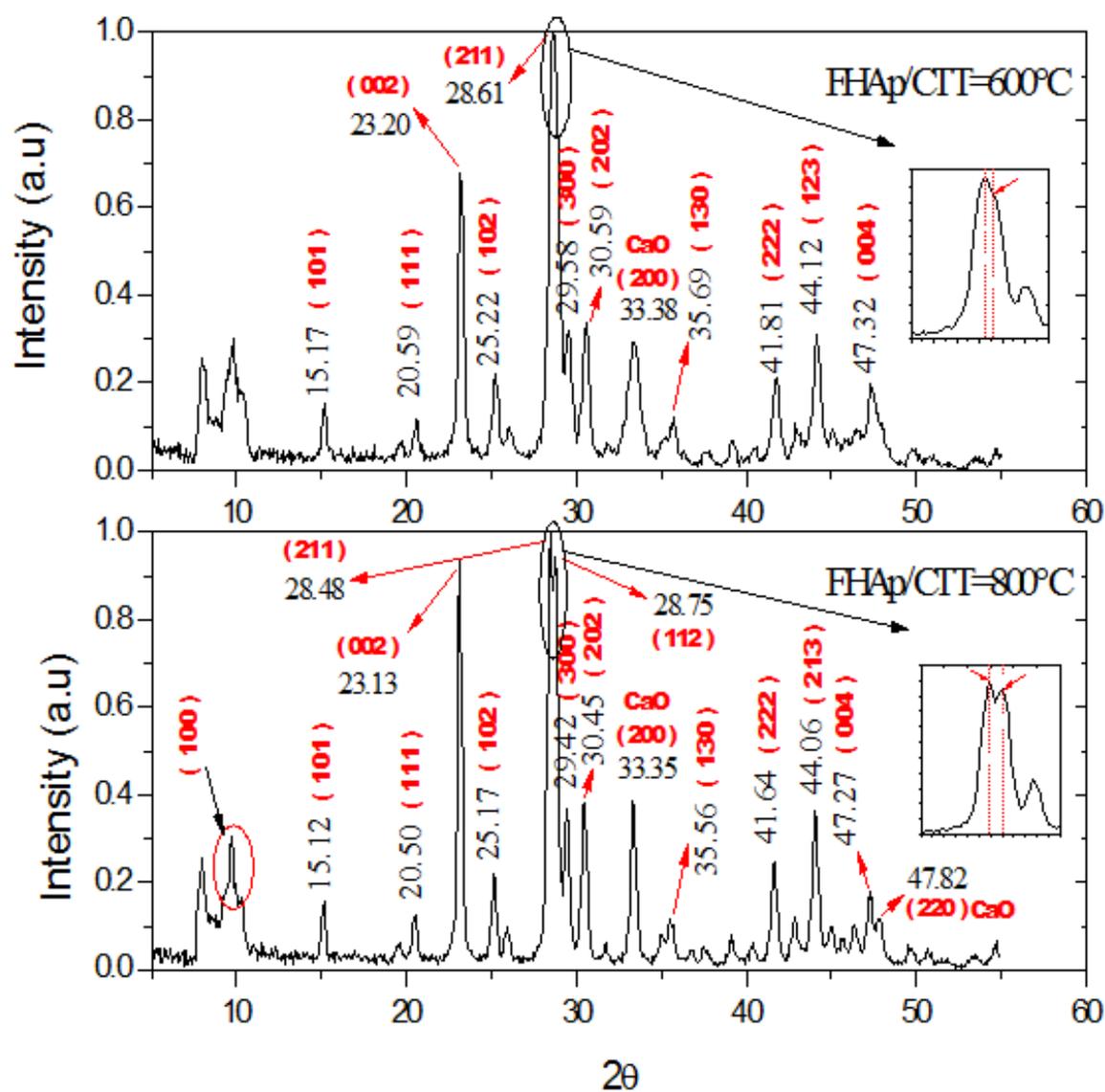
##### Difração de Raios X por Luz Síncrotron (S-XRD)

Recobrimentos depositados por 180 minutos com potência de RF de 120 watts e pressão de Ar e O<sub>2</sub> de 5.0 e 1.0 mTorr foram calcinados em temperaturas de 400°C, 600°C e 800°C visando-se avaliar a estabilidade dos materiais depositados. Os padrões de XRD mostrados na **Fig. 4.4.4-1** e **Fig. 4.4.4-2**, mostram a estrutura de uma apatita cristalina predominante após o tratamento térmico das amostras. A calcinação aumenta a cristalinidade do recobrimento e induz um crescimento preferencial dos cristalitos ao longo da direção [002] da FHAp como mostra a **Tab. 4.4.4-1**. O tamanho médio dos cristalitos aumenta ao longo das direções [002] e [300] com o tratamento térmico, mas o aumento ao longo de [002] é maior que ao longo de [300]. Isto faz com que os cristalitos se tornem mais longos na direção “c” da estrutura da FHAp.

Os padrões de XRD da **Fig. 4.4.4-1** e **Fig. 4.4.4-2** também mostram que o aumento da temperatura de calcinação proporciona uma maior formação da fase cristalina de CaO associada à reflexão em  $2\theta = 33.36^\circ$ . Entretanto, não se observa nos padrões de XRD das amostras aquecidas a presença de picos do tricálcio fosfato, TCP, que é a fase cristalina formada nos processos de decomposição térmica de uma HAp. Deste fato conclui-se que o CaO formado durante os aquecimentos dos recobrimentos deve ter origem na cristalização da fase amorfa deste composto e não na decomposição dos recobrimentos de FHAp.



**Fig. 4.4.4-1:** Padrões de difração S-XRD dos recobrimentos de FHaP sem tratamento térmico (STT) e com tratamento térmico a 400°C (CTT = 400°C) produzidos com os mesmos parâmetros de deposição (120 watts de potência RF, tempo de deposição de 180 minutos e pressão de gás Ar e O<sub>2</sub> de 5.0 e 1.0 mTorr).



**Fig. 4.4.4-2:** Padrões de difração S-XRD dos recobrimentos de FHaP tratados térmicamente (CTT) a 600°C e 800°C e produzidos com os mesmos parâmetros de deposição (120 watts de potência RF, tempo de deposição de 180 minutos e pressão de gás Ar e O<sub>2</sub> de 5.0 e 1.0 mTorr). Aqui se observa o aumento na intensidade da reflexão mais intensa do CaO ( $2\theta = 33.35^\circ$ ).

**Tab. 4.4.4-1:** Dados microestruturais nos planos principais da FHAp para os recobrimentos não tratado termicamente (STT) e tratados termicamente (CTT).

Amostras	Orientação	Largura de linha $\beta$	$D_{hkl}$ (nm)	$\eta_{hkl}$ ( $10^{-3}$ )	Intensidade (I)	I(002)/I(300)
FHAp STT	(002)	0,00631	20,1	7,7	0.50	1.55
	(300)	0,00514	24,9	4,9	0.32	
	(200) CaO	0,0101	12,8	8,4	0.06	
FHAp CTT=400°C	(002)	0,00714	17,7	8,7	0.49	1.48
	(300)	0,00499	25,7	4,8	0.33	
	(200) CaO	0,01578	8,2	13,1	0.10	
FHAp CTT=600°C	(002)	0,00624	20,3	7,6	0.66	2.18
	(300)	0,00496	25,8	4,7	0.30	
	(200) CaO	0,01361	9,5	11,4	0.28	
FHAp CTT=800°C	(002)	0,00508	24,9	6,2	0.93	2.62
	(300)	0,00486	26,3	4,6	0.36	
	(200) CaO	0,00672	19,3	5,6	0.38	

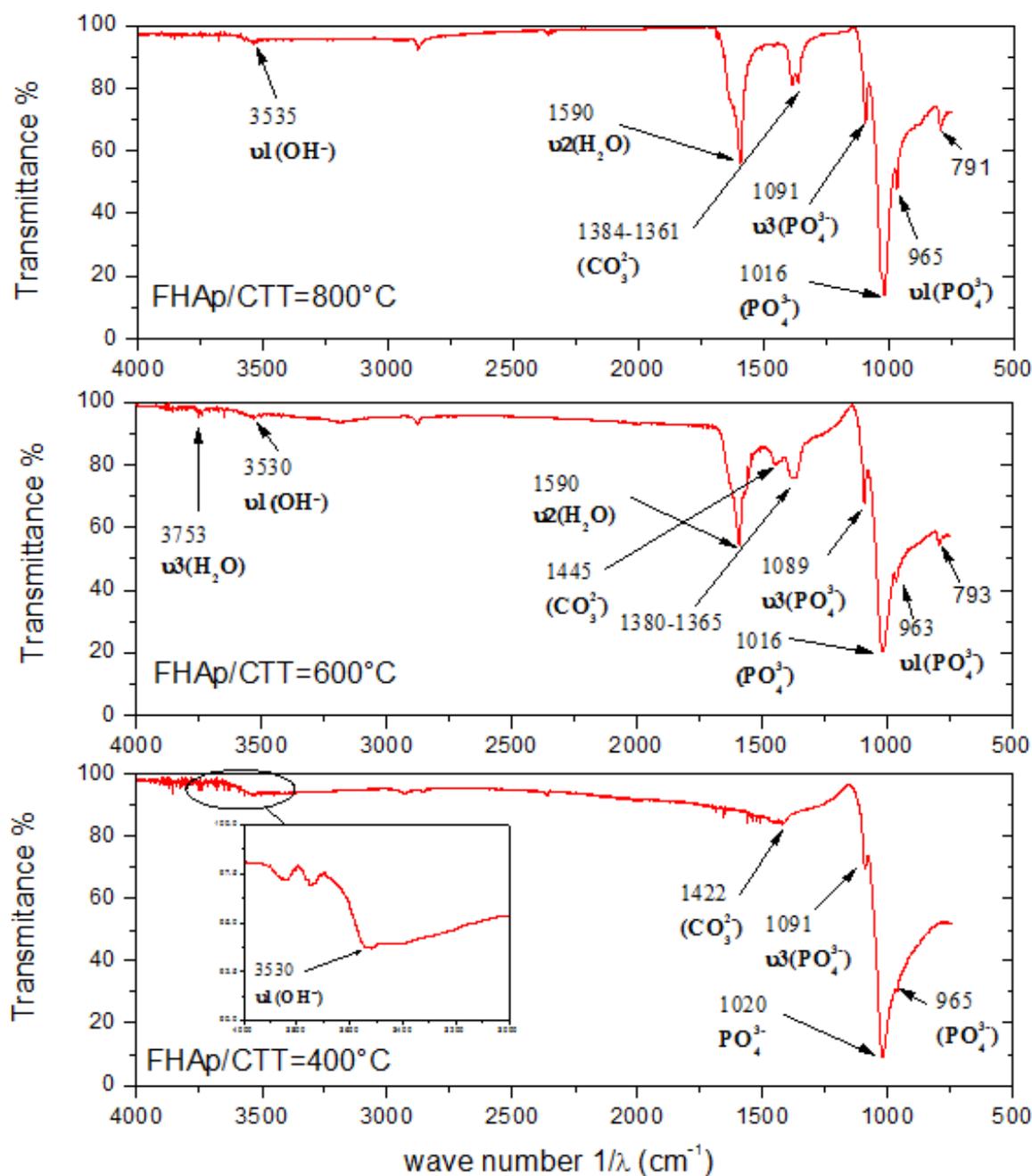
### Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de FTIR das amostras tratadas termicamente, **Fig. 4.4.4-3**, reforçam conclusões tiradas das análises de XRD no que diz respeito ao aumento da cristalinidade da estrutura da HAp quando os recobrimentos são submetidos aos tratamentos térmico. Pode-se verificar as bandas de fosfato da FHAp na região de  $900\text{ cm}^{-1}$  a  $1100\text{ cm}^{-1}$  a qual ficam mais estreitas com o aumento da temperatura de calcinação, em função de um maior ordenamento dos sítios dos grupos fosfatos.

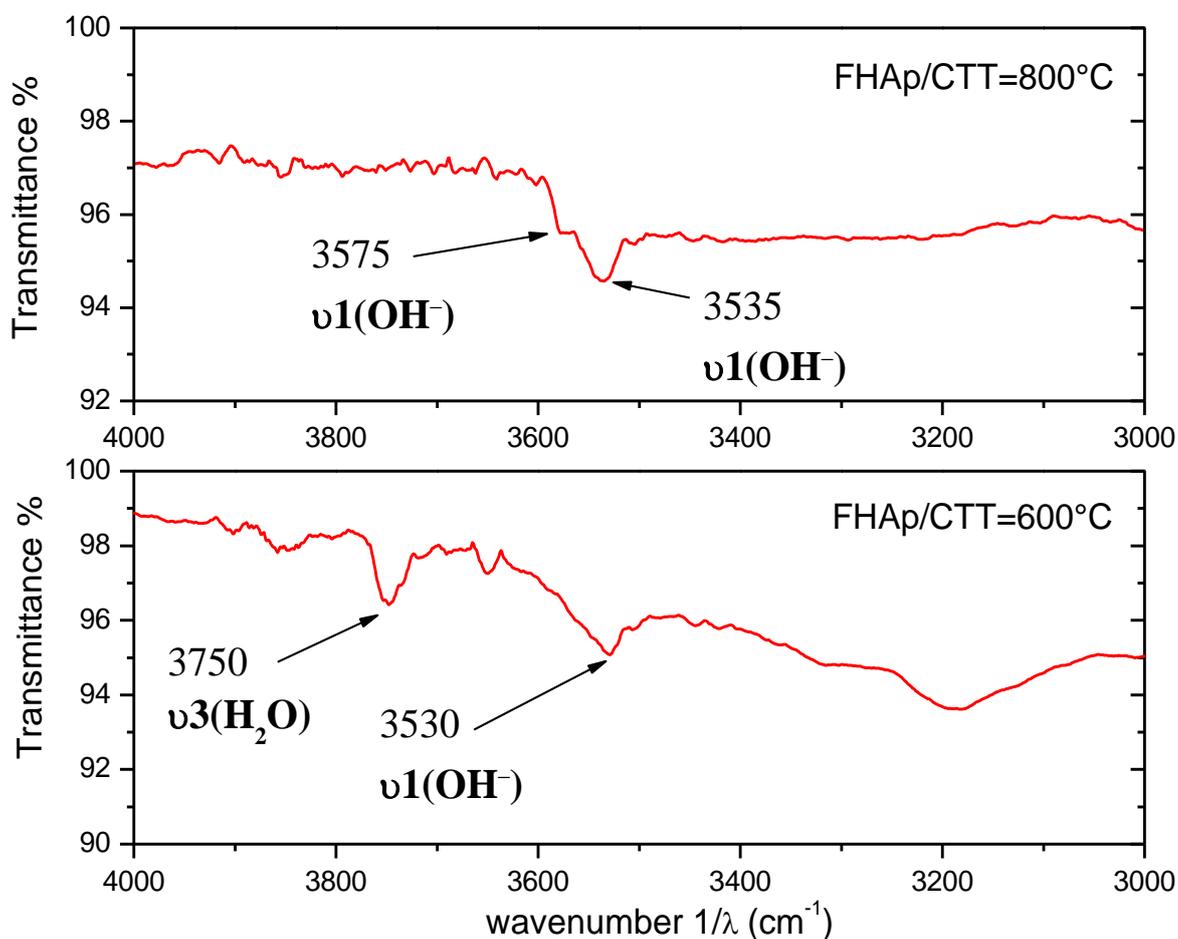
O ordenamento da estrutura induzido pelo tratamento térmico torna mais resolvida a banda vibracional dos grupos  $\text{OH}^-$  na posição de  $3535\text{ cm}^{-1}$  que é característica de uma HAp com substituição parcial das hidroxilas por flúor. No recobrimento calcinado a  $800^\circ\text{C}$  onde a estrutura é mais cristalina e as bandas de FTIR são mais estreitas, pode-se observar simultaneamente a banda de  $\text{OH}^-$  em  $3535\text{ cm}^{-1}$  e em  $3575\text{ cm}^{-1}$ , **Fig. 4.4.4-4**. Esta evidência sugere que a estequiometria do recobrimento não é homogênea, existindo regiões onde a estrutura da HAp é mais rica em grupos  $\text{OH}^-$  ou  $\text{F}^-$ .

A banda em  $793\text{ cm}^{-1}$  (recobrimento calcinado a  $600^\circ\text{C}$ ) e  $791\text{ cm}^{-1}$  (recobrimento calcinado a  $800^\circ\text{C}$ ) pode estar associada à formação de um fosfato de cálcio, em especial o hidrogeno fosfato de cálcio diidratado ( $\text{DCPD} \rightarrow \text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). Nas amostras calcinadas, são também observadas bandas vibracionais de moléculas de água em  $3753\text{ cm}^{-1}$  e  $1590\text{ cm}^{-1}$

(modo  $\nu_2$ ) e de íons carbonatos na região entre  $1450\text{ cm}^{-1}$  e  $1380\text{ cm}^{-1}$ . Estes grupos moleculares e iônicos são adsorvidos no recobrimento após o tratamento térmico.



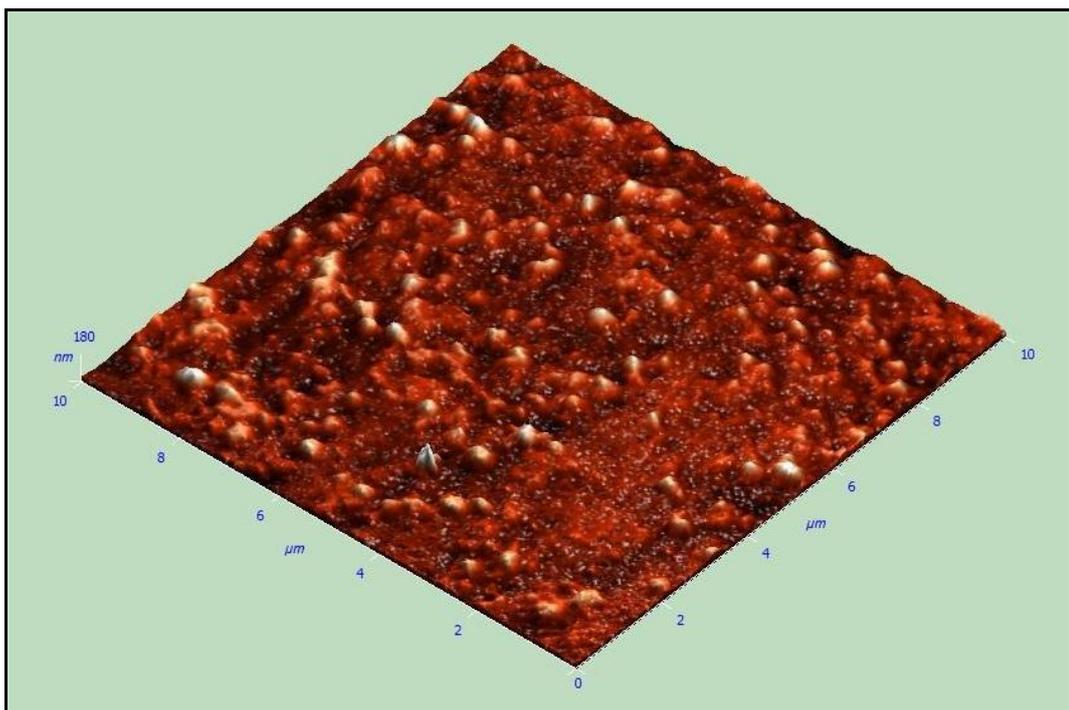
**Fig. 4.4.4-3:** FTIR dos recobrimentos de FHaP calcinados a temperaturas de 400°C, 600°C e 800°C. A 400°C observa-se a posição da banda de OH em  $3530\text{ cm}^{-1}$ .



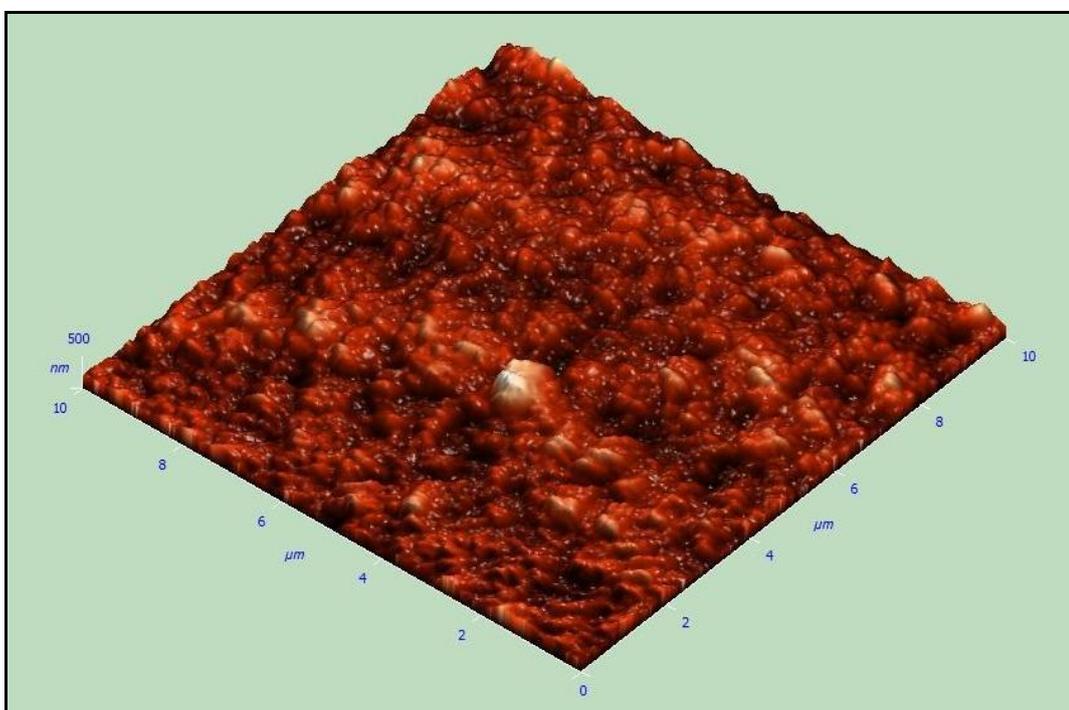
**Fig. 4.4.4-4:** Espectro de FTIR na região da banda  $\text{OH}^-$  dos recobrimentos de FHaP produzidos em diferentes potências de RF. Observa-se a posição da banda em  $3535\text{ cm}^{-1}$  e em  $3575\text{ cm}^{-1}$  indicando partes do recobrimento da FHaP possuem estequiometria da HAp.

### Análise por Microscopia de Força Atômica (AFM)

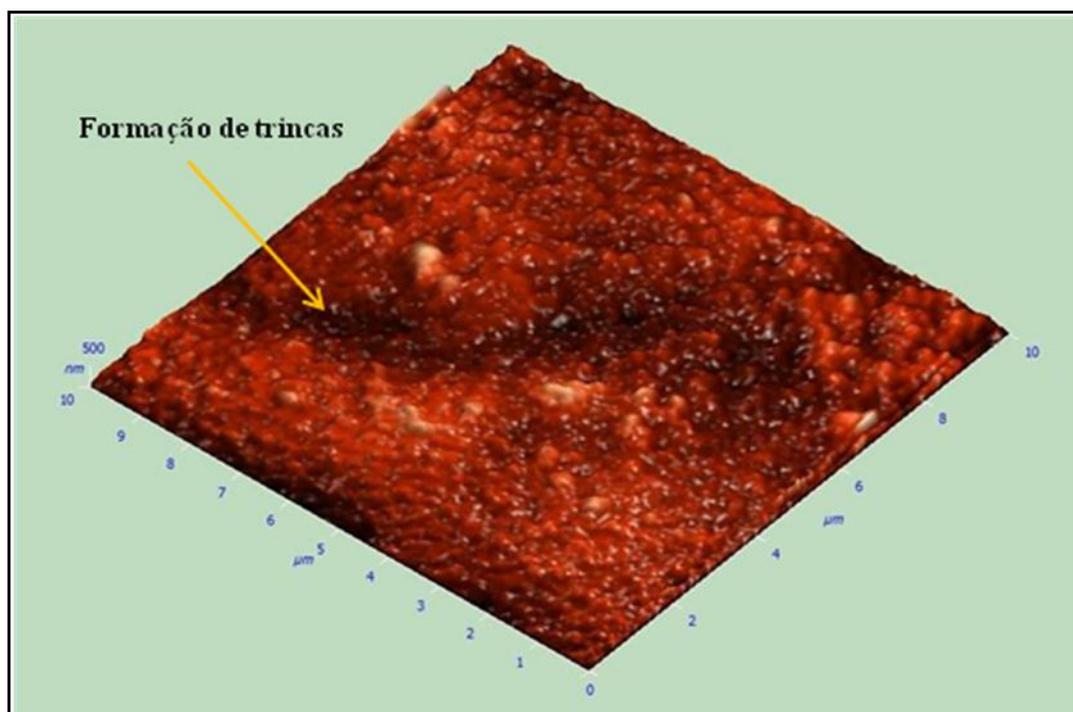
Da análise dos espectros de AFM (ver **Fig. 4.4.4-5** ate **Fig. 4.4.4-8**), foi possível estimar mudanças na morfologia dos recobrimentos causadas pelo tratamento térmico. A **Tab. 4.4.4-2** mostra que a rugosidade média quadrática diminui de 72 nm para 22 nm quando a temperatura de calcinação aumenta de  $600^\circ\text{C}$  para  $800^\circ\text{C}$ . A **Fig. 4.4.4-8** mostra o desprendimento do recobrimento da superfície do silício e sua degradação com a temperatura.



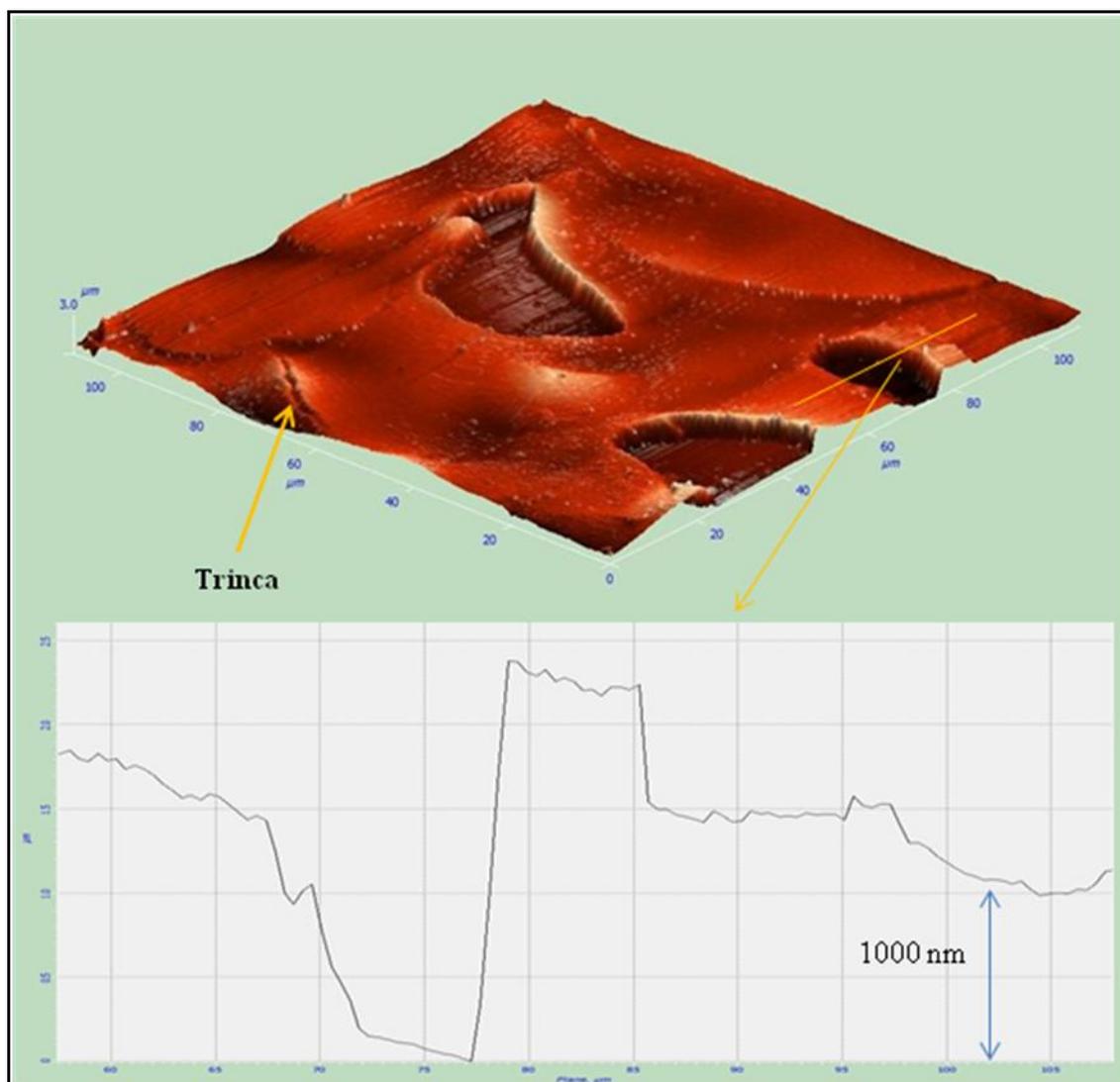
**Fig. 4.4.4-5:** Imagem de AFM da topografia do recobrimento da FHAp produzidos com pressão de gás reativo de O<sub>2</sub> de 2.0 mTorr, pressão de gás Ar de 5.0 mTorr, tempo de deposição de 180 minutos e potência de 120W de RF, calcinado a 400°C.



**Fig. 4.4.4-6:** Imagem de AFM da topografia do recobrimento da FHAp produzidos com pressão de gás reativo de O<sub>2</sub> de 2.0 mTorr, pressão de gás Ar de 5.0 mTorr, tempo de deposição de 180 minutos e potência de 120W de RF, calcinado a 600°C.



**Fig. 4.4.4-7:** Imagem de AFM da topografia do recobrimento da FHAp produzidos com pressão de gás reativo de O<sub>2</sub> de 2.0 mTorr, pressão de gás Ar de 5.0 mTorr, tempo de deposição de 180 minutos e potência de 120W de RF, calcinado a 800°C.



**Fig. 4.4.4-8:** Imagem de AFM da topografia na área de  $110 \mu\text{m} \times 110 \mu\text{m}$  do recobrimento da FHAp calcinado a  $800^\circ\text{C}$ . Aqui pode-se observar a formação de trincas e regiões de desprendimento do recobrimento, provavelmente devido à diferença da dilatação térmica do recobrimento e o substrato. O perfil (abaixo) mostra um registro de uma diferença de altura formada pelo descolamento do recobrimento (região mais profunda) e uma região da superfície do recobrimento mais homogênea.

**Tab. 4.4.4-2:** Dados morfológicos (AFM) dos recobrimentos de FHAp calcinados em diferentes temperaturas.

	FHAp/ $400^\circ\text{C}$	FHAp/ $600^\circ\text{C}$	FHAp/ $800^\circ\text{C}$
Diâmetro médio das partículas ( $\mu\text{m}$ )	1.4	3.8	1.06
Rugosidade Media Quadrática (RMS) (na área de $100 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$ ) (nm)	15.9	72	22

## Capítulo 5

### Conclusões

- 1) Foram produzidos recobrimentos a partir de alvos de Hidroxiapatita cerâmica. As análises de raios X e de IR confirmaram que o recobrimento é constituído por HAp com alto grau de cristalinidade e de estequiometria próxima a 1.67, principalmente para as amostras depositadas em 180 minutos. Levando em conta as taxas de deposição determinadas por Mello et al. (5.2 nm/min) as espessuras dos recobrimentos produzidos variou de ~ 25 nm (recobrimento depositado em 5 minutos) e ~ 900 nm (recobrimento depositado em 180 minutos).
- 2) Com tempos de deposição diferentes, não só aumenta a espessura do recobrimento como também produz um aumento de sua cristalinidade. Para recobrimentos em 5 minutos apresentam estrutura amorfa. As primeiras evidências de cristalinidade são observadas com os recobrimentos depositados em 30 minutos, onde os padrões de difração de raios X apresentam somente uma reflexão associada ao plano (002), indicando que o crescimento é ao longo da direção “c” da estrutura da HAp. Com os recobrimentos de deposição maiores que 60 minutos são completamente cristalinos, observando-se para 180 minutos de deposição tamanhos de cristalito de até ~ 46 nm na reflexão (002) (plano “ab” da estrutura da HAp) e ~ 39 nm na reflexão (300) (plano “ac” da estrutura da HAp). A orientação preferencial dos recobrimentos ao longo da direção “c” se mantém com o aumento do tempo de deposição.

- 3) Medidas de AFM sugerem que a formação do recobrimento se dá a partir de partículas com diâmetro médios de  $\sim 360$  nm para as partículas mais características com 5 minutos de deposição, aumentando para  $\sim 600$  nm em 30 minutos de deposição, respectivamente. Em 60 minutos de deposição já se verifica a formação de partículas de tamanhos micrométricos. Em 180 minutos de deposição estas partículas possuem diâmetros de  $\sim 2.2$   $\mu\text{m}$  com rugosidade média quadrática de 8.4 nm em uma área calculada de  $10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$ .
- 4) A potência de RF é um parâmetro que tem grande influência na composição e estrutura do recobrimento. Os recobrimentos são cristalinos em potências iguais e maiores do que 100W. A direção preferencial de crescimento do recobrimento ao longo da direção “c” da HAp diminui com aumentos da potência de RF.
- 5) A pressão de Oxigênio na câmara de deposição não foi um parâmetro importante na cristalinidade dos recobrimentos; estes recobrimentos depositados em pressões com 0.7 mTorr apresentaram uma desordem local dos grupos fosfatos maior que os depositados com 1.3 mTorr.
- 6) Recobrimentos produzidos em substratos de titânio mostraram alto grau de cristalinidade em tempos de deposição de 180 minutos potência de RF de 120 watts e pressão de gás argônio e oxigênio de 5.0 e 1.0 mTorr.
- 7) Recobrimentos depositados em Titânio por 60 minutos foram tratados em SBF por 01, 03 e 05 dias. Após 01 dia de tratamento verificou-se a dissolução da fase amorfa do recobrimento e a posterior precipitação de uma hidroxiapatita carbonatada cristalina sobre a superfície do recobrimento. Esse resultado confirma o potencial bioativo do recobrimento.
- 8) Recobrimentos foram produzidos com alvos de Hidroxiapatita substituída com Flúor, onde os íons  $\text{F}^-$  substituem os íons  $\text{OH}^-$  na estrutura da Hidroxiapatita. Análises por MEV e AFM indicaram que a taxa de deposição do recobrimento de FHAp é similar ao determinado por Mello et al. nas mesmas condições de deposição.
- 9) Análises de infravermelho por FTIR e XRD, sugerem que os recobrimentos produzidos são constituídos por hidroxiapatita contendo flúor na sua estrutura em substituição aos grupos  $\text{OH}^-$ .
- 10) Os recobrimentos de FHAp possuem comportamentos diferentes em comparação aos parâmetros de deposição tais como: potência de RF, tempo de deposição e pressão do gás reativo de oxigênio. A máxima cristalinidade dos recobrimentos produzidos foi atingida com potências de 90W, tempo de deposição de 3 horas e pressão de gás

argônio e oxigênio de 5.0 e 1.0 mTorr. Potências maiores de 90 W induzem a formação de óxidos de cálcio (CaO) nos recobrimentos. Esta formação de CaO também ocorre com aumentos na pressão do oxigênio.

- 11) O processo de formação do recobrimento de FHAp é similar à da HAp. Entretanto, as dimensões das partículas formadas nos recobrimentos de FHAp são menores do que os da HAp, nas mesmas condições de deposição.
- 12) O tratamento térmico dos recobrimentos em temperaturas até 800°C aumenta a cristalinidade do recobrimento de FHAp, mas prejudica a adesão do recobrimento ao substrato em temperaturas de 800°C (os recobrimentos se desprendem da superfície do substrato). Análises por FTIR demonstraram que os recobrimentos tem regiões com estequiometria de HAp e também com uma estequiometria dominante de FHAp.

### **Sugestões para a Continuidade do Trabalho**

- 1) Estudar as propriedades mecânicas de revestimentos de hidroxiapatita e hidroxiapatita substituída com flúor, produzidas em substratos de Titânio pela técnica de RAMS.
- 2) Estudar a adesão dos recobrimentos de hidroxiapatita e da hidroxiapatita substituída com flúor, aos substratos de titânio.
- 3) Realizar testes, *in-vitro* e *in-vivo*, com os recobrimentos de hidroxiapatita e hidroxiapatita substituída com flúor, em substratos de titânio.

## Referências Bibliográficas

- [1] L.L. Hench, "Prosthetic Implant Materials", Annual Review of Materials Science, 5, 279-300 (1975).
- [2] J.B. Park and R.S. Lakes, "Biomaterials: An Introduction", Third Edition, Springer, New York (2007).
- [3] W.L. Jaffe and D.F. Scott, "Current concepts review: total hip arthroplasty with hydroxyapatite-coated prostheses", J. Bone Jt. Surg., 78A, 1918 (1996).
- [4] P. Ducheyne and J.M. Cuckler, "Bioactive ceramic prosthetic coatings", Clin. Orthop. Rel. Res., 276, 102 (1992).
- [5] H. Herman, "Plasma spray deposition processes", Mater. Res. Soc. Bull., 12, 60 (1988).
- [6] L. Cleries, E. Martinez, J.M. Fernandez-Pradas, G. Sardin, J. Esteve and J.L. Morenza, "Mechanical properties of calcium phosphate coatings deposited by laser ablation", Biomaterials, 21, 967 (2000).
- [7] H. Zeng and W.R. Lacefield, "The study of surface transformation of pulsed laser deposited hydroxyapatite coatings", J. Biomed. Mater. Res., 50, 239 (2000).
- [8] P. Li, K. Grrot and T. Kokubo, "Bioactive  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OP})_4\text{-TiO}_2$  composite coating prepared by sol-gel process", J. Sol-Gel Sci. Technol., 7, 27 (1996).
- [9] D. Liu, Q. Yang and T. Troczynski, "Sol-gel hydroxyapatite coating on stainless steel substrates", Biomaterials, 23, 691 (2002).
- [10] R. Narayanan, S.K. Seshadri, T.Y. Kwon and K.H. Kim, "Electrochemical nano-grained calcium phosphate coatings on Ti-6Al-4V for biomedical applications", Scr. Materialia 56, 229 (2007).
- [11] J.A. Jansen, J.G.C. Wolke, S. Swann, J.P. van der Waerden and K. de Groot, "Appication of magnetron sputtering for the producing ceramic films on implants materials", Clin. Oral Implant Res. 4 28-34 (1993).
- [12] J.E.G. Hulshoff, K. van Dijk, J.P. van der Waerden, J.G.C. Wolke, L.A. Ginsel and J.A. Jansen, "Biological evaluation of the effect of magnetron sputtered Ca/P films on osteoblast-like cells *in vitro*", J. Biomed. Mater. Res 29 967-975 (1995).
- [13] K. van Dijk, H.G. Schaeken, J.G.C. Wolke and J.A. Jansen, "Influence of annealing temperature on RF magnetron sputtered calcium phosphate films", Biomaterials 17 405-410 (1996).

- [14] J.L. Ong and L.C.Lucas, "Post-deposition heat treatment for ion beam sputter deposited calcium phosphate films", *Biomaterials* 15 337-341 (1994).
- [15] Y. Yang, K. Kim, C.M. Agrawal and J.L. Ong, "Effect of postdeposition heating temperature and the presence of water vapor during heat treatment on crystallinity of calcium phosphate films", *Biomaterials* 24 5131-5137 (2003).
- [16] E.S. Thian, J. Huang, S.M. Best, Z.H. Barber and W. Bonfield, "Magnetron co-sputtered silicon-containing hydroxyapatite thin films-an *in vitro* study", *Biomaterials* 26 2947-2956 (2005).
- [17] J.G.C. Wolke, K. de Groot and J.A. Jansen, "*In vivo* dissolution behavior of various RF magnetron sputtered Ca-P films", *J. Biomed. Mater. Res.* 39 524-530 (1998).
- [18] B. Fedes, J.G.C. Wolke and J.A. Jansen, "Radio frequency magnetron sputtering deposition of calcium phosphate coatings: the effect of resputtering on the coating composition", *J. Appl. Phys.* 93, 9503 (2003).
- [19] A. Mello, Z. Hong, A.M. Rossi, L. Luan, M. Farina, W. Querido, J. Eon, J. Terra, G. Balasundaram, T. Webster, A. Feinerman, D.E. Ellis, J.B. Ketterson and C.L. Ferreira, "Osteoblast proliferation on hydroxyapatite thin coatings produced by right angle magnetron sputtering", *Biomedical. Materials.*, 2, 67-77 (2007).
- [20] Yunzhi Yang, Kyo-Han Kim, Joo L. Ong, "A review on calcium phosphate coatings produced using a sputtering process – an alternative to plasma spraying", *Biomaterials*, 26, 327-337 (2005).
- [21] E. Girardin, P. Millet, A. Lodini, "X-ray and neutron diffraction studies of crystallinity in hydroxyapatite coatings", *J. Biomed. Mater. Res.*, 49, 211-215 (2000).
- [22] B.W. Johnson, "HÁ-coated dental implants: long-term consequences", *J. Calif. Dent. Assoc.* 20, 22-41 (1992).
- [23] J. Hemmerlé, F.J.G. Cuisinier, P. Schultz, J.C. Voegel, "HRTEM study of biological crystal growth mechanisms in the vicinity of implanted synthetic hydroxyapatite crystals", *J. Dent. Res.*, 76, 682-687 (1997).
- [24] R. Snyders, D. Music, D. Sigumonrong, B. Shelnberger, J. Jensen, J.M. Schneider, "Experimental and *ab initio* study of the mechanical properties of hydroxyapatite", *Applied Physics Letters*, 90, 193902 (2007).
- [25] Shuyan Xu, Jidong Long, Lina Sim, Cheong Hoong Diong, Kostya Ostrikov, "RF plasma Sputtering deposition of hydroxyapatite bioceramics: synthesis, performance and biocompatibility", *Plasma Processes and Polymers*, 2, 373-390 (2005).

- [26] V. Nelea, C. Morosanu, M. Iliescu, I.N. Mihailescu, "Microstructure and mechanical properties of hydroxyapatite thin films grown by RF magnetron sputtering", *Surface and Coatings Technology*, 173, 315-322 (2003).
- [27] J.Z. Shi, C.Z. Chen, H.J. Yu and S.J. Zhang, "Application of magnetrons sputtering for producing bioactive ceramic coatings on implant materials", *Bull. Mater. Sci.*, Vol 31, 6, 877-884 (2008).
- [28] E. van der Wal, J.G.C. Wolke, J.A. Jansen, A.M. Vredenberg, "Initial reactivity of rf magnetron sputtered calcium phosphate thin films in simulated body fluids", *Applied Surface Science*, 246 183-192 (2005).
- [29] A.R. Boyd, H. Duffy, R. McCann, M.L. Cairns, B.J. Meenan, "The influence of argon gas pressure on co-sputtered calcium phosphate thin films", *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, B 258 421-428 (2007).
- [30] Lijun Wang, and George H. Nancollas, "Calcium Orthophosphates: Crystallization and Dissolution", *Chemical Reviews*, 2008, 108 (11), 4628-4669.
- [31] R.L. Oréfice, M.M. Pereira, H.S. Mansur, "Biomateriais: Fundamentos e Aplicações", *Editoria Cultura Médica*, Rio de Janeiro 2006. Cap3, pg. 6, 70.
- [32] M.V. Regí, J.M.G. Calbet, "Calcium phosphates as substitution of bone tissues", *Progress in Solid State Chemistry*, 32 1-31 (2004).
- [33] J. C. Elliott, "Structure and Chemistry of the Apatites and Other Calcium Orthophosphates", *Elsevier Science B.V.*, London U.K., 1994, pg. 63.
- [34] E. Paul DeGarmo, J. Temple Black, Ronald A. Kohser, "Materiales y Procesos de Fabricación", Vol. 1, Edição 2, Editorial Reverte S.A., 1994, pg. 160.
- [35] M. Ohring, "The Material Science of Thin Films", Ed. Academic Press, INC. New York, 1992.
- [36] Alexandre Mello de Paula Silva, "Filmes Finos Cristalinos de Hidroxiapatita: Uma Abordagem Original Com Magnetron Sputtering De Alvos Opostos", *Instituto Militar de Engenharia*, Teses, Rio de Janeiro, 2007.
- [37] E. van der Wal, S.J. Oldenburg, T. Heij, A.W. Denier van der Gon, H.H. Brongersma, J.G.C. Wolke, J.A. Jansen, A.M. Vredenberg, "Adsorption and desorption of Ca and PO<sub>4</sub> species from SBFs on RF-sputtering calcium phosphate thin films", *Applied Surface Science* 252 3843-3854 (2006).
- [38] Carlos Segundo Pitre Andrade, "Crecimiento y caracterización de películas delgadas de VO, V<sub>6</sub>O<sub>13</sub> y VO<sub>2</sub> por sputtering magnetron DC", *Universidad de Puerto Rico Recinto Universitario de Mayaguez*, 2006, Cap. 10, 11.

- [39] William D. Westwood, "Sputter Deposition", AVS New York, 2003, pg. 6-7, 26, 35-26, 117.
- [40] Kasturi L. Chopra, "Thin Film Phenomena", McGraw-Hill Book Company, 1969, Cap. 23, 24, 28, 32, 38, 41.
- [41] P. Sigmund, "Theory of Sputtering. I. Sputtering Yield of Amorphous and Polycrystalline Targets", Phys. Rev., 184, 383-416 (1969).
- [42] Youichi Hoshi, Masahiko Naoe and Shun'ichi Yamanaka, "High Rate Deposition of Iron Films by Sputtering from Two Facing Targets", Japan J. Appl. Phys., Vol. 16, N° 9 (1977).
- [43] L.I. Maissel, R. Gland, "Handbook of thin films technology", McGraw-Hill, New York, 1970, pg. 4-8.
- [44] Rony Snyders, Etienne Bousser, Denis Music, Jens Jensen, Stéphane Hocquet, Jochen M. Shneider, "Influence of the Chemical Composition on the Phase Constitution and the Elastic Properties of RF-Sputtered Hydroxyapatite Coatings", Plasma Processes and Polymers, 5, 168-174 (2008).
- [45] Kimihiro Yamashita, Motohide Matsuda, Tomohiro Arashi, Takao Umegaki, "Crystallization, fluoridation and some properties of apatite thin films prepared through rf-sputtering from CaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> glasses", Biomaterials 19 (1998) 1239-1244.
- [46] B.D. Cullity, "Elements of X-Ray Diffraction", Prentice Hall Inc., New Jersey, USA, 1967, pg. 262, 265.
- [47] J.B. Polonio, "Teoría y práctica de la espectroscopia de rayos x", Madrid Alhambra, España, 1967.
- [48] Feldman Leonard C, "Fundamentals of Surface and Thin Film Analysis", Prentice Hall PTR, 1986, cap 167.
- [49] Kazuo Nakamoto, "Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds", John Wiley & Sons, Inc., New York, 1963, pg. 12.
- [50] Mikhail Ostrooumov, "Espectrometría Infrarroja de Reflexión em Mineralogía Avanzada, Gemología e Arqueometría", Editora UNAM, 2007, pg. 18.
- [51] José Gomes da Silva Filho, "Nanoestruturação de Catodos de Cobre com Aplicações na Engenharia de Filmes Finos Eletrodepositados de Liga NiFe", Tese, Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, 2007.
- [52] C. Julian Chen, "Introduction to Scanning Tunneling Microscopy", Ed. Oxford University Press, 1993, Cap. 15, pg. 314.

- [53] S. Shimoda, T. Aoba, E.C. Moreno, Y.J. Miake, "Effect of Solution Composition on Morphological and Structural Features of Carbonated Calcium Apatites", *Dent. Res.* 69(11) 1731-1740 (1990).
- [54] J.S. Prener, W.W. Piper, R.M. Chrenko, "Hydroxide and oxide impurities in calcium halophosphates", *J. Phys. Chem. Solids*, 30, 1465-1481 (1969).
- [55] A. Krajewski, M. Mazzocchi, P.L. Buldini, A. Ravaglioli, A. Tinti, P. Taddei, C. Fagnano, "Synthesis of carbonated hydroxyapatites: efficiency of the substitution and critical evaluation of analytical methods", *Journal of Molecular Structure*, 744 – 747, 221-228 (2005).
- [56] B.O. Fowler, "Infrared studies of apatites. I. Vibrational assignments for calcium, strontium and barium hydroxyapatites utilizing isotopic substitution", *Inorganic Chemistry*, Vol. 13, 194-207 (1974).
- [57] B. Feddes, A.M. Vredenberg, J.G.C. Wolke, J.A. Jansen, "Bulk composition of r.f. magnetron sputter deposited calcium phosphate coatings on different substrates (polyethylene, polytetrafluoroethylene, silicon)", *Surface and Coatings Technology*, 185, 346-355 (2004).
- [58] Tadashi Kokubo, Hiroaki Takadama, "How useful is SBF in predicting in vivo bone bioactivity?", *Biomaterials*, 27, 2907-2915 (2006).
- [59] V.S. Komlev, S.M. Barinov, E. Girardin, S. Oscarsson, A. Rosengren, F. Rustichelli, V.P. Orlovskii, "Porous spherical hydroxyapatite and fluorhydroxyapatite granules: processing and characterization", *Science and Technology of Advanced Materials*, 4, 503-508 (2003).
- [60] L. Gineste, M. Gineste, X. Ranz, A. Ellefterion, A. Guilhem, N. Rouquet, P. Frayssinet, "Degradation of hydroxyapatite, fluorapatite and fluorhydroxyapatite coatings of dental implants in dogs", *J. Biomed. Mater. Res.*, 48, 224 (1999).
- [61] Robert G. Ahonen, "Off-axis radio frequency diode apparatus for sputter deposition of RLG mirrors", *U.S. Patent Documents*, 5,482,604 (1996).