

Universidade do Minho
Escola de Engenharia

Cristiana Filipa Almeida Alves

Desenvolvimento de revestimentos
nanoestruturados para implantes
osteointegrados



Universidade do Minho
Escola de Engenharia

Cristiana Filipa Almeida Alves

Desenvolvimento de revestimentos
nanoestruturados para implantes
osteointegrados

Tese de Mestrado
Ciclo de Estudos Integrados Conducentes ao
Grau de Mestre em Engenharia de Materiais

Trabalho efetuado sob a orientação da
Professora Doutora Sandra Maria Fernandes Carvalho

Outubro de 2013

Ao meu avô que não teve
tempo de me ver chegar até aqui!

*"Toda a nossa ciência, comparada com a realidade, é primitiva e infantil. E no entanto, é a coisa mais preciosa que temos."
Albert Einstein*

Agradecimentos

Todo este trabalho não seria real sem a ajuda e o contributo de uma série de pessoas, às quais eu quero prestar os meus sinceros agradecimentos.

Em primeiro lugar quero agradecer à minha orientadora, Professora Doutora Sandra Carvalho, pela oportunidade que me deu para realizar este trabalho. Pela liberdade que me confiou e que permitiu que eu aprendesse à custa dos meus próprios erros, sem nunca me desamparar e estando presente sempre que foi necessário indicar-me o caminho a seguir. Agradeço não só por este trabalho, mas por todas as oportunidades que me deu ao longo destes dois excelentes anos. Mas acima de tudo, por toda a amizade, apoio, dedicação e incentivo ao espírito crítico como também pelos sábios conselhos e conhecimento científico que me transmitiu. Não é só uma simples orientadora, mas uma amiga por quem eu expresso a maior admiração.

Quero agradecer ao Professor Doutor Albano Cavaleiro, pelo acolhimento, sabedoria e disponibilidade na discussão de resultados, sempre com bons conselhos científicos para partilhar, pela grande paciência que sempre teve comigo e pelo apoio e suporte que deu a este trabalho.

Agradeço também à Noora Manninen e ao Manuel Evaristo pelas medidas de composição química e nano-indentação. Não esquecendo a Isabel Carvalho e a Isabel Ferreri pela ajuda e disponibilidade que demonstraram quer na medição dos ângulos de contacto, quer na interpretação dos resultados.

Gostaria ainda de agradecer à Doutora Edtih Ariza e à Cláudia Mota do SEMAT-UM, por toda a disponibilidade e atenção que sempre me receberam e fizeram só mais uma análise, mesmo em horas supostamente de almoço. De igual modo, quero agradecer à Elsa Ribeiro, do LabMAT, por toda a disponibilidade e bons conselhos que me transmitiu.

Como não poderia deixar de ser, quero agradecer à Mariana Marques, ao Sebastian Calderon e ao Edgar Carneiro, por todo o tempo disponibilizado para os meus momentos de “insanidade e demência mental”, mas também por todo o apoio, atenção e disponibilidade com que sempre me ouviram e também pelos conselhos que me foram dando.

Quero agradecer do fundo do coração aos meus pais, que não só permitiram que eu pudesse chegar até aqui, como também me apoiaram da forma que sabiam durante toda a minha jornada académica. Ao meu namorado, Adriano Araújo, por todo o incansável apoio e paciência ao longo destes 5 anos, como também por todo o incentivo que nunca me deixou desistir mesmo nos momentos mais difíceis e pela paciência demonstrada nas minhas várias fases críticas.

Por último, mas não menos importante, ao meu querido afilhado, que mesmo com apenas dois anos de vida e sem ter noção da sua importância, foi sem dúvida a pessoa que mais me encorajou com o seu sorriso a continuar e não desistir neste último ano. Os longos dias de trabalho e dificuldades nada se faziam sentir quando chegava a casa e era recebida com um grande sorriso e abraço deste meu pequeninho.

Enfim, um muito obrigado a todos os que contribuíram direta ou indiretamente neste trabalho e na minha jornada que agora chega ao fim.

Muito obrigado,

Cristiana Alves

Resumo

O número de cirurgias para colocar implantes dentários tem vindo a aumentar, atualmente são cerca de um milhão por ano no mundo. No entanto, o implante apresenta algumas complicações biológicas que levam à sua falha. Destaca-se a doença peri-implantar que está associada à infeção tardia dos tecidos moles adjacentes ao implante, que provoca uma regressão no crescimento ósseo. Acrescenta ainda o longo período não funcional para o paciente. Assim sendo, espera-se que nos próximos anos estes obstáculos sejam ultrapassados.

A nova geração de biomateriais aponta o tântalo (Ta) como uma aposta promissora. De facto este tem propriedades químicas de superfície muito interessantes, comparativamente ao titânio comercialmente puro (Ti-cp), como bioatividade e elevada energia livre de superfície.

Implantes com superfícies oxidadas são também uma inovação para a implantologia. A interação bioquímica entre o implante e o osso é determinada pelas propriedades dos óxidos metálicos e não pelas propriedades do metal. As células ósseas interagem melhor com a camada de óxido, formando uma zona de difusão que promove uma ligação química mais forte. Também a modificação da topografia da superfície do implante à escala nano resulta numa maior interação entre a superfície e as proteínas, iões, biomoléculas e células, o que vai influenciar a adesão, proliferação e diferenciação de osteoblastos, acelerando a osteointegração.

Neste trabalho foram depositados por pulverização catódica reativa filmes à base de tântalo como biomaterial. A superfície dos revestimentos de Ta foi nanofuncionalizada através da técnica de anodização, de modo a obter uma topografia nanoporosa altamente ordenada e avaliar a tendência à osteointegração com testes preliminares *in vitro*. A topografia porosa ordenada foi atingida utilizando dois passos de anodização. Também foi possível incorporar no óxido anódico iões de cálcio que tem uma influência ligeiramente positiva (em relação ao Ta como depositado) na bioatividade. Contudo, os resultados *in vitro* demonstraram que a amostra com maior teor de oxigénio (70 % at.) foi a amostra mais bioativa, pois foi a amostra que mais rapidamente demonstrou maior capacidade para adesão de cristais constituídos pelos elementos constituintes da hidroxiapatite. Salienta-se também que qualquer amostra depositada (funcionalizada ou não) demonstrou ter maior bioatividade do que Ti-cp, sendo este o resultado mais promissor desta dissertação.

Abstract

The number of dental implant procedures has increased worldwide, reaching about one million per year. Unfortunately, their use is sometimes accompanied by failure due to poor aesthetics when soft-hard tissue margin recedes or peri-implantitis disease. As a consequence, further research is needed for developing new bioactive surfaces able to enhance the osseous growth.

Tantalum (Ta), is pointed as a promising material for dental implants. In fact, Ta presents interesting chemical properties in relation to commercially pure titanium (Ti-cp), namely bioactivity and high surface free energy.

Another promising approach for implantology is the development of implants with oxidized surfaces. The biochemical interaction between the implant and the bone is controlled by the oxide properties instead the metal properties. Bone progenitor cells interact with the oxide layer, forming a diffusion zone which promotes a stronger bond due to its ability to bind with calcium. Also, surface profiles in nanometer scale (volume porosity, pore sizes and geometry) are able to enhance surface-protein interaction, bioactivity and consequently osteoblast adhesion which play a fundamental role in the bone ingrowth.

In the present work tantalum based coatings were deposited by reactive magnetron sputtering. In order to obtain a nanoporous topography, the coatings were submitted to an anodization process, and aftermost the bone ingrowth was evaluated by preliminary *in vitro* tests. The ordered nanoporous was achieved using two-step anodization. It was also possible to incorporate in the anodic oxide calcium ions that have a positive influence (relative to the as deposited Ta) in bioactivity. However, the results *in vitro* demonstrate that the sample with higher oxygen content (70% at.) will be more bioactive sample, because it was the sample that showed a greater affinity to adhere crystals elements by hydroxyapatite. Also very important, any deposited sample (functionalized or not) have demonstrated higher bioactivity than Ti-cp, which is the most promising result of this dissertation.

Índice

Agradecimentos.....	i
Resumo.....	iii
Abstract	v
Índice.....	vii
Índice de figuras.....	xi
Índice de tabelas.....	xv
Símbolos e abreviaturas	xvii
Introdução	1
1. Revisão bibliográfica.....	3
1.1. O dente	4
1.2. Implantes dentários	5
1.2.1. Evolução e contextualização dos implantes dentários.....	6
1.2.2. Interação com o tecido ósseo.....	6
1.2.3. Requisitos inerentes aos implantes dentários	8
1.2.4. Materiais utilizados em implantes dentários	9
1.2.4.1. Tântalo e óxido de tântalo	10
1.2.4.1.1. Mecanismo de crescimento de hidroxiapatite	12
1.2.5. Funcionalização superficial do implante dentário.....	14
1.3. Referências bibliográficas	17
2. Anodização.....	21
2.1. Generalidades sobre anodização	22
2.1.1. Transporte de iões no processo de anodização.....	24
2.1.2. Mecanismo de crescimento de nanoporos por anodização.....	25
2.2. Anodização de Tântalo.....	26
2.2.1. Crescimento de nanoporos de óxido de Tântalo	27
2.3. Propriedades bioativas das superfícies produzidas por anodização	30
2.4. Referências Bibliográficas	31

3.	Materiais e métodos	33
3.1.	Técnicas de deposição de revestimentos	34
3.1.1.	Deposição física em fase de vapor	34
3.1.1.1.	Pulverização catódica	34
3.1.1.1.1.	Pulverização catódica em modo magnetron	35
3.1.1.1.2.	Pulverização catódica reativa	37
3.2.	Produção dos revestimentos	37
3.2.1.	Materiais.....	38
3.2.2.	Condições experimentais da deposição	39
3.2.2.1.	Limpeza do alvo e dos substratos - etching.....	40
3.2.2.2.	Deposição da intercâmara.....	40
3.2.2.3.	Deposição dos revestimentos	41
3.3.	Anodização.....	42
3.3.1.	Condições experimentais da anodização	45
3.4.	Testes <i>in vitro</i>	47
3.5.	Referências Bibliográficas	48
4.	Descrição das técnicas de caracterização	49
4.1.	Microanálise por sonda eletrónica (EPMA).....	50
4.2.	Difração de Raios X (XRD)	51
4.3.	Microscopia eletrónica de varrimento (SEM) e espectroscopia de energia dispersiva de Raios X (EDS).....	53
4.4.	Microscopia de força atómica (AFM).....	53
4.5.	Teste da gota séssil.....	55
4.6.	Teste de adesão.....	56
4.7.	Nano-indentação.....	57
4.8.	Referências bibliográficas	58
5.	Apresentação e discussão dos resultados	59
5.1.	Caracterização elementar dos revestimentos.....	60
5.1.1.	Caracterização física e química	60

5.1.2.	Caracterização estrutural	65
5.1.3.	Caracterização morfológica e topográfica.....	67
5.1.4.	Caracterização mecânica: dureza e módulo Young.....	73
5.2.	Processo de anodização	75
5.2.1.	Influência dos parâmetros de anodização.....	75
5.2.2.	Procedimento de anodização – Sequência de passos adotado e fundamentação.	80
5.3.	Estudo preliminar da tendência à osteointegração	88
5.3.1.	Molhabilidade e energia livre de superfície	89
5.3.2.	Testes in vitro	92
5.4.	Referências bibliográficas	96
6.	Conclusão	99
7.	Propostas para trabalhos futuros	101
	Anexo I: Composição do Aço	103
	Anexo II: Ficha técnica da caixa de anodização	104
	Anexo III: Composição química do SBF	105

Índice de figuras

Figura 1.1: Esquema representativo do dente humano, adaptado de [1].	4
Figura 1.2: a) Esquema da prótese total do dente: i) coroa artificial; ii) pivô; iii) implante dentário; b) Exemplo de diferentes tipos de geometrias dos implantes, adaptado de [5].	5
Figura 1.3: Esquema ilustrativo do processo de osteointegração: 1) superfície do implante; 2) hematoma; 3) tecido ósseo degenerado; 4) tecido ósseo saudável; 5) hematoma transformado em tecido ósseo saudável; 6) tecido ósseo degenerado cicatrizado; 7) novo tecido ósseo saudável, adaptado de [28].	7
Figura 1.4: Diagrama de fases de equilíbrio do sistema Ta + O [19].	11
Figura 1.5: Esquema ilustrativo da troca de iões em amostras de Ta (controlo e tratada quimicamente) imersas em SBF.	13
Figura 1.6: Esquema ilustrativo da hierarquia estrutural do osso, adaptado de [29].	15
Figura 1.7: Esquema comparativo do crescimento ósseo ao longo do tempo entre uma superfície convencional e uma superfície nanoestruturada [29].	15
Figura 2.1: Esquema do processo de anodização.	22
Figura 2.2: Esquema ilustrativo do movimento dos iões durante o crescimento da camada anódica [3].	24
Figura 2.3: Esquema ilustrativo do mecanismo de formação de poros por anodização: a) fase 1: crescimento do óxido anódico; b) fase 2: início das picadas; c) fase 3: crescimento do nanoporo; adaptado de [3].	26
Figura 2.4: Esquema do crescimento de nanoporos em Ta pelo processo de anodização adotado por Hany A. El-Sayed <i>et al.</i> [21].	29
Figura 3.1: Esquema ilustrativo do fenómeno de pulverização [2].	35
Figura 3.2: Esquema representativo dos tipos de configuração dos magnetrons, adaptado de [3].	36
Figura 3.3: Esquema representativo da pulverização catódica reativa [4].	37
Figura 3.4: Interior da câmara de deposição.	38
Figura 3.5: Esquema do circuito elétrico associado ao sistema de anodização utilizado.	43
Figura 3.6: Modelo 3D da célula eletroquímica dimensionada.	44
Figura 3.7: Montagem do sistema de anodização utilizado neste trabalho.	44
Figura 4.1: Esquema representativo da difração de raios X de uma amostra cristalina, adaptado de [2].	51
Figura 4.2: Esquema do princípio de funcionamento do AFM, adaptado de [1].	54
Figura 4.3: Esquema das tensões superficiais formadas entre uma superfície sólida e um líquido, adaptado de [1].	55

Figura 4.4: Esquema da relação entre o ângulo de contacto e a molhabilidade, adaptado de [1].	56
Figura 4.5: Representação esquemática das falhas verificadas por um revestimento, adaptado de [2].	57
Figura 5.1: Curva do potencial no alvo em função do fluxo de O ₂	62
Figura 5.2: Taxa de deposição e potencial no alvo em função do fluxo de O ₂	63
Figura 5.3: Difratoograma XRD em modo $\theta/2\theta$, dos revestimentos da 1ª série em função do teor de O.	65
Figura 5.4: Difratoograma XRD em modo $\alpha-2\theta$, dos revestimentos em função do teor de O.	67
Figura 5.5: Representação esquemática do modelo proposto por J. A. Thornton (1974), adaptado de [11].	68
Figura 5.6: Micrografia SEM dos revestimentos produzidos com uma densidade de corrente de 10mA/cm ² , de superfície (esquerda) e em secção de corte (direita).	69
Figura 5.7: Micrografia SEM da amostra com 70% at. O com uma densidade de corrente igual a 5mA/cm ² , de superfície (esquerda) e em seção de corte (direita).	71
Figura 5.8: Micrografias 3D obtidas por AFM dos revestimentos depositados sobre Si, em função do teor de O.	71
Figura 5.9 cont.: Micrografias 3D obtidas por AFM dos revestimentos depositados sobre Si, em função do teor de O.	72
Figura 5.10: Evolução da cor da camada anódica em função do potencial aplicado, com 0,3M H ₂ SO ₄ durante 15min.	76
Figura 5.11: Micrografias SEM do revestimento com 43% at. de O e após anodização em função do potencial aplicado (10, 15, 25 e 30V), com 0,3M H ₂ SO ₄ durante 15min.	77
Figura 5.12: Micrografias SEM do revestimento Ta e após a anodização em função da composição e concentração do eletrólito, com 25V durante 15min.	78
Figura 5.13 Cont.: Micrografias SEM do revestimento Ta e após a anodização em função da composição e concentração do eletrólito, com 25V durante 15min.	79
Figura 5.14: a) Micrografia SEM do filme de Ta anodizada com 16,4M H ₂ SO ₄ + 3M HF, a 15V durante 5min à temperatura ambiente, b) ampliação de uma zona da figura a).	80
Figura 5.15: Micrografia SEM da modificação da topografia do revestimento com 11% at. O após anodização com 1M H ₂ SO ₄ + 0,5M HF, a 25V durante 5min, a) antes; b) depois da anodização.	82
Figura 5.16: Cronograma do procedimento de anodização a estudar.	83
Figura 5.17: a) Micrografia SEM da anodização de Ta com os parâmetros otimizados (pré-tratamento, primeiro passo e ataques químicos) e as condições do segundo passo com 16,4M H ₂ SO ₄ + 3M HF, 15V, 5min, b) ampliação de uma zona da figura a).	84

Figura 5.18: a) Micrografia SEM das amostras anodizadas com menor concentração de H ₂ SO ₄ (10M), b) ampliação de uma zona da figura a).	85
Figura 5.19: a) Micrografia SEM da anodização de Ta sem pré-tratamento e o segundo passo durante 2min, b) ampliação de uma zona da figura a).	86
Figura 5.20: Micrografia 2D obtida por AFM do revestimento de Ta antes e depois do procedimento de anodização otimizado.	86
Figura 5.21: Micrografia SEM (a) em seção de corte; (b) e em superfície, da amostra anodizada com os parâmetros otimizados.	87
Figura 5.22: Micrografia SEM do filme com 43% at. O antes e depois da anodização. O procedimento de anodização manteve-se constante, mas neste caso foi utilizado uma mistura com 16,4M H ₂ SO ₄ + 3M HF em todos os tratamentos químicos intermédios dos dois passos de anodização.	88
Figura 5.23: Gráfico das medidas dos ângulos de contacto estáticos das amostras em estudo. ...	90
Figura 5.24: Gráfico da energia livre de superfície das amostras em estudo.	91
Figura 5.25: Amostras utilizadas nos testes <i>in vitro</i>	92
Figura 5.26: Micrografia SEM do grupo de amostras imersas em SBF a 37°C, durante 24h.	93
Figura 5.27: Micrografia SEM da amostra de Ta após 7 e 14d de imersão em SBF a 37°C.	95
Figura 5.28: EDS correspondente à micrografia SEM da amostra de Ta, aos 7d de imersão em SBF a 37°C.	95

Índice de tabelas

Tabela 3.1: Substratos utilizados nas diferentes caracterizações.	39
Tabela 3.2: Parâmetros do " <i>etching</i> ".	40
Tabela 3.3: Parâmetros da deposição da intercamada.	41
Tabela 3.4: Parâmetros da deposição dos revestimentos.	42
Tabela 3.5: Designação dos revestimentos produzidos associado às condições de deposição. ..	42
Tabela 3.6: Nomenclatura das amostras associada aos parâmetros de anodização.	46
Tabela 4.1: Técnicas experimentais para a caracterização dos revestimentos.	50
Tabela 5.1: Composição química, fluxo de O ₂ , densidade de corrente e taxa de deposição experimentais dos revestimentos.	64
Tabela 5.2: Valores de Sa, Sq e Smáx para os revestimentos em estudo depositados sobre Si. .	73
Tabela 5.3: Espessura, Dureza e Módulo de Young em função do teor de O incorporado nos revestimentos depositados sobre Si, obtido por nano-indentação.	74
Tabela 5.4: Sequência de passos adotados no processo de anodização.	81
Tabela 5.5: Parâmetros de anodização otimizados.	84

Símbolos e abreviaturas

°C: Grau celsius

µm: micrómetro

Å: Angström

at.: atómico

A: ampére

AFM: *Atomic Force Microscope*

DC: *Direct Current*

EDS: *Energy Dispersive X-Ray*

EPMA: *Electron Probe Micro-Analysis*

eV: eletrão volt

hFOB: *human Fetal Osteoblast*

HUVEC: *Human Umbilical Vein Endothelial Cells*

Hz: hertz

K: Grau kelvin

LENS: *Laser Engineered Net Shaping*

min: minuto

ml: mililitro

mm: milímetro

nm: nanómetro

P: Carga (N)

Pa: Pascal

PVD: *Physical vapour deposition*

rpm: rotações por minuto

s: segundo

sccm: *standard cubic centimeters per minute*

SAW: *Surface Acoustic Waves*

SBF: *Simulated Body Fluid*

SEM: *Scanning electron microscope*

XRD: *X-Ray diffraction*

V: *volt*

WDS: *Wave Dispersive X-Ray spectrometer*

Introdução

A esperança média de vida tem vindo a aumentar nas últimas décadas. Inerente a este aumento pode-se observar na odontologia uma evolução da demanda por procedimentos estéticos. Sobretudo porque vivemos numa sociedade extremamente competitiva, onde a aparência estética é fulcral na aceitação pela sociedade e na autoestima. O número de cirurgias para colocar implantes dentários a nível mundial, aumentou até cerca de um milhão por ano. Assim sendo o desenvolvimento de implantes cada vez mais funcionais é imperativo e tem revelado elevados índices de sucesso. Contudo ainda não foi possível ultrapassar todos os obstáculos associados aos implantes dentários já comercializados, tipicamente Ti-cp. O implante apresenta algumas complicações biológicas relativas à sua inserção no organismo. Destaca-se a doença peri-implantar que está associada à infeção tardia dos tecidos moles adjacentes ao implante, que provoca uma regressão no crescimento ósseo. Como consequência o aspeto estético é afetado negativamente, pois a regressão do osso expõe o implante metálico. Acrescenta ainda o longo período não funcional para o paciente. Assim sendo, espera-se que nos próximos anos estes obstáculos sejam ultrapassados.

A chave para o sucesso dos implantes dentários passa por fomentar a osteointegração. Como consequência diminui-se o período de tempo na ausência de carga, as doenças adjacentes aos implantes e ainda o mau aspeto associado à fraca osteointegração. Neste contexto, o objetivo deste trabalho visa nano-estruturar a superfície de implantes dentários para que a ligação entre o implante e o osso seja melhorada.

Com o presente trabalho pretende-se depositar filmes à base de tântalo como biomaterial, sobre um material economicamente mais viável que o Ti-cp, o aço inox 316L. Nanofuncionalizar a superfície dos revestimentos com a anodização, de modo a obter uma topografia nanoporosa altamente ordenada e avaliar a tendência à osteointegração com testes *in vitro*.

No capítulo 1 é feita uma revisão do estado da arte relativo à anatomia do dente bem como dos implantes dentários, são destacados os tipos de materiais utilizados nesta aplicação, com especial incidência nas propriedades de superfície que governam a osteointegração e os tipos de funcionalizações superficiais que podem ser realizadas.

No capítulo 2 é destacada a técnica de funcionalização de superfície adotada neste trabalho, a anodização. A nanofuncionalização desejada, pretende colmatar falhas específicas dos implantes dentários. A este nível é imperativo compreender a técnica de anodização, bem como todos os parâmetros que a caracterizam. Os fenómenos associados à anodização são determinantes no que concerne à estruturação desejada para a superfície a implantar.

O capítulo 3 dedica-se à técnica de produção dos filmes finos, com especial atenção para a preparação, limpeza, procedimentos e parâmetros da produção dos mesmos. É também exposta a componente experimental associada à anodização e aos testes *in vitro*.

O capítulo 4 expõe sumariamente as técnicas de caracterização utilizadas neste trabalho, para a total compreensão do comportamento dos revestimentos, nos vários níveis de influência nesta aplicação.

A apresentação, interpretação e discussão dos resultados é feita no capítulo 5, que se divide em 3 grandes partes. Na primeira é efetuado um estudo do comportamento elementar dos filmes, tendo em conta o crescente teor de oxigénio incorporado nos revestimentos. A segunda parte apresenta e avalia a otimização do processo de nanofuncionalização da superfície, necessário para atingir os objetivos. A última parte, analisa o comportamento biológico dos testes *in vitro* preliminares realizados no âmbito desta dissertação.

Finalmente são apresentadas as conclusões sintetizadas, obtidas ao longo do trabalho, desde a produção dos revestimentos e anodização das amostras, aos resultados dos testes *in vitro*. São ainda apresentadas algumas propostas para trabalhos futuros.

1

Revisão bibliográfica

Neste capítulo é feita uma revisão da bibliografia relativa à anatomia do dente humano e conseqüentemente do implante dentário, onde são apresentados alguns conceitos fundamentais para a melhor compreensão da motivação deste trabalho. É ainda feita uma contextualização acerca dos materiais utilizados neste tipo de implantes e as suas limitações, culminando nos aspetos biológicos acerca da osteointegração, que são determinantes na durabilidade e sucesso da substituição de um dente por um implante. Simultaneamente será focada a necessidade de funcionalização superficial de forma a colmatar os problemas que os implantes ainda apresentam.

1.1. O dente

Os dentes são elementos duros e esbranquiçados que se situam nos maxilares, inferior e superior. Estes fazem parte do sistema gastrointestinal e têm como finalidade a mastigação dos alimentos da forma mais completa possível. A mastigação é uma tarefa de elevada importância uma vez que constitui a primeira etapa da digestão dos alimentos. Além disso, os dentes são um fator decisivo no que diz respeito à fonética e à estética de cada indivíduo.

Os dentes são constituídos por uma parte externa visível, a coroa, e uma parte interna que se encontra inserida no osso maxilar, a raiz, como apresentado na Figura 1.1. Na coroa, a dentina está revestida pelo esmalte (substância mais dura do organismo), enquanto a raiz encontra-se revestida pelo ligamento periodontal, que mantém a dentina unida ao osso. A dentina recobre a cavidade pulpar onde se localizam os vasos sanguíneos e os nervos que se encontram no interior dos dentes.



Figura 1.1: Esquema representativo do dente humano, adaptado de [1].

Estes elementos exigem alguns cuidados mínimos para que a dentição de cada indivíduo se mantenha saudável. Caso estes requisitos não sejam cumpridos pode observar-se a perda parcial ou total de estruturas dentárias, sendo necessário a reposição das mesmas. As principais doenças que levam à perda da dentição são as cáries e as doenças periodontais [1]. A doença periodontal é uma doença infecto-inflamatória caracterizada pela regressão dos tecidos de suporte e sustentação dos dentes, a gengiva e o ligamento periodontal respetivamente. Com a regressão do ligamento periodontal o tecido ósseo fica fragilizado e acaba por ser destruído. Isto acontece devido à atividade bacteriana, à acumulação de tártaro e à inflamação do osso cada vez mais exposto o que provoca alguma mobilidade dentária culminando na perda do dente [2].

1.2. Implantes dentários

A reposição de dentes perdidos revela-se um grande desafio para o homem e é algo que desperta muito interesse científico. A substituição de dentes ausentes pode ser total ou parcial. A modalidade terapêutica da odontologia apresenta como solução para a substituição total de dentes a prótese total do dente, como apresentado na Figura 1.2.a). A prótese total de dente é constituída pelo implante dentário (1.2.a.iii), o pivô (1.2.a.ii) e a coroa artificial (1.2.a.i). Um implante é uma raiz artificial cuja função é suportar uma coroa artificial, através do elemento de ligação, o pivô, que no conjunto substituem o dente ausente ou perdido. O implante é, regra geral, metálico em forma de parafuso e pode ter várias geometrias e/ou tamanhos, de acordo com o hospedeiro e a localização a ser dada ao implante, como ilustrado na Figura 1.2.b) [1]. Os implantes comercializados ainda apresentam algumas complicações biológicas após a sua inserção no organismo. Destaca-se a doença peri-implantar que está associada à infeção tardia dos tecidos moles adjacentes ao implante, que por sua vez vai provocar uma regressão no crescimento ósseo. Consequentemente, há uma diminuição da ancoragem mecânica do implante impedindo posteriormente a osteointegração. Não obstante, o aspeto estético é afetado negativamente, pois com a regressão do crescimento do osso o implante metálico fica exposto. Acrescenta ainda o longo período não funcional para o paciente devido à lenta osteointegração. Além de tudo isto, a existência de micro-movimentação do implante, provocada pela ausência de cicatrização e falta de osteointegração, é um problema que pode resultar na perda do implante [3]. A excessiva mobilidade resulta em tensões de corte e tração na superfície do implante que estimulam o encapsulamento do implante com tecido fibroso o que inibe a osteointegração [4]. É de salientar que dos implantes de Titânio (Ti) comercializados atualmente, 47% falham precocemente, antes da implantação da coroa artificial, devido sobretudo à lenta osteointegração. E 70% dos implantes da prótese total de dente inseridos falham durante o 1º ano de uso, devido ao aparecimento de doenças [5].

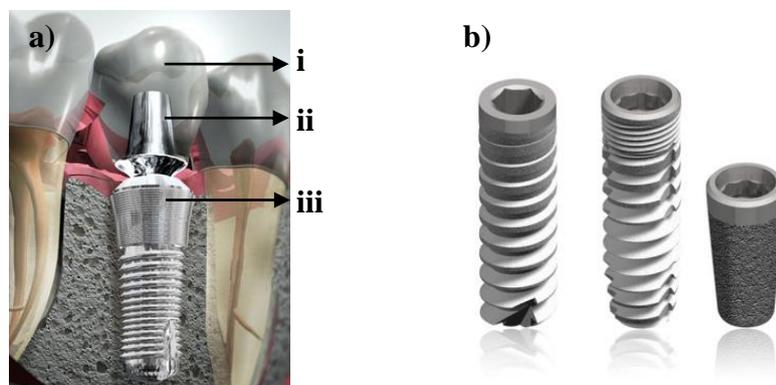


Figura 1.2: a)Esquema da prótese total do dente: i) coroa artificial; ii) pivô; iii) implante dentário;
b)Exemplo de diferentes tipos de geometrias dos implantes, adaptado de [5].

A chave para o sucesso dos implantes dentários passa por fomentar a osteointegração. Este fenómeno é definido como a união estrutural, funcional e direta entre o tecido vivo, o osso, e a superfície do implante dentário que à posteriori será submetido a esforços funcionais [6, 7].

1.2.1. *Evolução e contextualização dos implantes dentários*

Os primeiros implantes dentários datam de 1807 e foram idealizados por Maggiolo. Contudo, só depois da primeira Guerra Mundial (1914-1918), devido às supernumerárias mutilações praticadas, é que a comunidade científica se viu obrigada a estudar e desenvolver materiais, sobretudo metálicos, que fossem biocompatíveis. Mas foi em 1942 que Formigini desenvolveu um implante dentário endósseo sob a forma de parafuso que viria a ser alterado por Garbaccio em 1972 [6]. A procura por aperfeiçoamentos e melhorias é incessante até aos dias de hoje.

Em 1952 que Branemark *et al.* [8] estabeleceu o conceito de osteointegração como sendo uma ligação estrutural e funcional direta entre o tecido vivo e a superfície do implante quando submetido a esforços funcionais. Esta definição vigora até à atualidade e resulta dos testes *in vivo* realizados pelo mesmo, com implantes de titânio inseridos em tíbias de coelho. As observações dos ensaios permitiram aferir que pode haver formação de um tecido conjuntivo fibroso não mineralizado na superfície do implante, designado por pseudo-ligamento periodontal. Porém, este ligamento não mostrou ser estável a longo prazo. Por esta razão, ainda hoje são realizados estudos de forma a desenvolver implantes com melhores propriedades de superfície que possam solucionar este problema definitivamente.

1.2.2. *Interação com o tecido ósseo*

Diariamente, aproximadamente 0,7% do esqueleto humano é reabsorvido e substituído por osso saudável recém-formado. Quando o tecido ósseo está em remodelação, as células mesenquimais indiferenciadas respondem a estímulos diferenciando-se em células progenitoras ósseas que evoluem para células osteoblásticas. As últimas progridem e tornam-se maduras passando a ser designadas de osteócitos [6].

No que concerne à integração tecidual devido à inserção do implante, o mecanismo de osteointegração é dividido em 4 principais fases: a inflamação, a vascularização, a diferenciação e o crescimento ósseo. Após a implantação dá-se uma reação de inflamação devido ao trauma cirúrgico e à presença de um corpo estranho ao organismo, o implante. Por esta razão há o desenvolvimento de um hematoma na interface entre o osso e o implante dentário, com adesão de células sanguíneas à superfície deste. Este fenómeno leva à formação de uma rede de capilares que constituirá o suporte vascular para o crescimento ósseo. A adesão de células sanguíneas

determina o tipo de interface implante/osso que se irá desenvolver. De seguida o hospedeiro responde com a ativação de células osteoclásticas que reabsorvem o tecido ósseo degenerado durante a cirurgia. Esta reabsorção estimula a migração das células mesenquimais indiferenciadas. As células mesenquimais diferenciam-se em células osteoblásticas que irão constituir uma fina camada de novo osso depositado na superfície do implante. Este osso é imaturo e por isso não possui força suficiente para suportar de imediato a carga mastigatória. Ao longo do tempo os espaços vazios existentes nesta camada serão preenchidos com osso maduro ou lamelar, como representado pela Figura 1.3 de modo a que a ligação entre o osso e o implante seja fortalecida [9, 10].

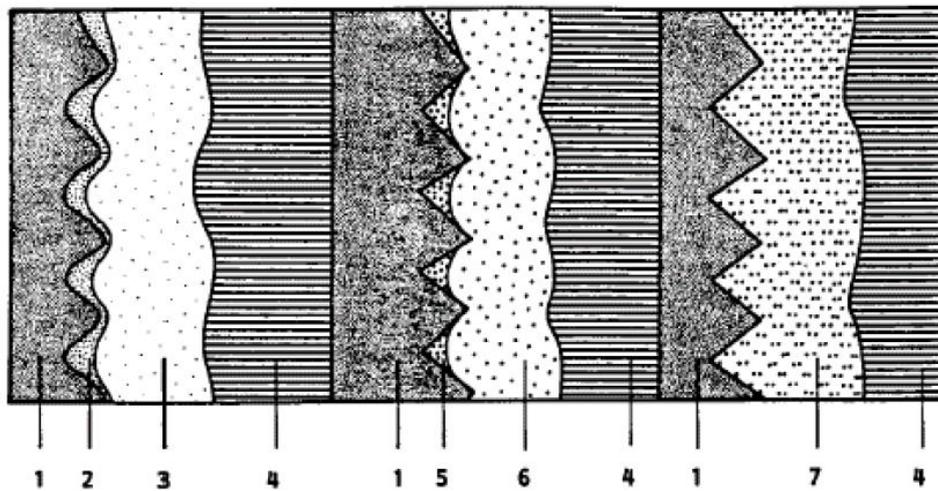


Figura 1.3: Esquema ilustrativo do processo de osteointegração: 1) superfície do implante; 2) hematoma; 3) tecido ósseo degenerado; 4) tecido ósseo saudável; 5) hematoma transformado em tecido ósseo saudável; 6) tecido ósseo degenerado cicatrizado; 7) novo tecido ósseo saudável, adaptado de [28].

A interação entre o osso e a superfície do implante é dinâmica e resulta da ancoragem óssea direta e da estabilidade do biomaterial. A estabilidade primária entre o implante e o osso, necessária para haver sucesso na implantação, caracteriza-se pela rigidez da fixação e ausência da micro-movimentação. Esta está intimamente relacionada com o contato entre os dois corpos. Este fenómeno é influenciado por diversos fatores entre os quais o material, a topografia superficial e a conceção da estrutura artificial [4, 6].

1.2.3. *Requisitos inerentes aos implantes dentários*

A este nível da revisão bibliográfica é imperativo definir um biomaterial. Este é um órgão artificial utilizado para restaurar a função de um órgão ou tecido natural, em falta ou danificado. A principal utilidade do biomaterial é desempenhar corretamente as funções do órgão que está a substituir mas também não provocar alguma reação alérgica ao organismo. Deste modo destacam-se alguns requisitos para um material ser aceite para aplicações biomédicas:

a. *Biocompatibilidade*: é uma interação harmoniosa entre o material e o tecido hospedeiro.

De acordo com a resposta biológica o biomaterial pode ser classificado como:

- **Biotolerável**: induz uma resposta local mínima no organismo, que é aceite pelo sistema imunitário.
- **Bioinerte**: não produz qualquer resposta local do sistema imunitário.
- **Bioativo**: induz uma resposta biológica favorável no organismo. Quer isto dizer que, um material bioativo é capaz de formar uma ligação química com o osso, exponenciando significativamente a osteointegração, tal como a sua qualidade e resistência. A natureza desta ligação é uma função das propriedades de superfície do biomaterial [11, 12].

b. *Resistência mecânica*: o implante dentário deve obrigatoriamente apresentar propriedades mecânicas capazes de suportar os esforços de mastigação, desgaste e fadiga a que vai estar sujeito no seu ciclo de vida;

c. *Resistência à corrosão*: o corpo humano encontra-se num ambiente altamente agressivo quimicamente. Neste aspeto é imperativo utilizar materiais que tenham elevada resistência contra a corrosão. Não obstante é limitativo que os produtos de corrosão que possam ser libertados pela superfície do implante, aquando da solicitação mecânica do mesmo, não sejam tóxicos. Estes produtos podem ser transportados pela corrente sanguínea e depositar-se em órgãos específicos;

d. *Resistência à esterilização*: o implante, tal como qualquer outra prótese, tem que ser esterilizado para poder ser introduzido no organismo. Dessa forma é fulcral que o biomaterial não se degrade com a esterilização, tipicamente efetuada por autoclavagem ou radiação gama [13].

1.2.4. *Materiais utilizados em implantes dentários*

Atualmente existem diversas opções de materiais para os implantes dentários, sendo que o êxito da sua utilização é determinado pelo seu sucesso clínico a longo prazo. O aço inoxidável 316L foi durante alguns anos um bom candidato, caracterizado pelas boas propriedades mecânicas (rigidez, ductilidade e elasticidade), fácil produção e baixo custo. Contudo a resistência à corrosão é pior em comparação com outros materiais utilizados, tais como o Titânio (Ti) e as suas ligas. Acrescenta-se ainda a baixa biocompatibilidade, já que na sua composição constam elementos como o níquel que potencialmente provoca reação alérgica no organismo.

O Ti é o material mais reconhecido comercialmente, tem uma excelente biocompatibilidade, sem provocar reação alérgica. Este pode ser comercializado na forma comercialmente pura (Ti-cp) ou na forma de liga metálica. Das ligas metálicas existentes, a mais utilizada é a liga Ti-6Al-4V pois é a que revela as melhores propriedades, nomeadamente na resistência à corrosão. O Ti-cp pode ser processado na forma densa ou porosa, sendo que alguns estudos revelam que a porosidade melhora a osteointegração. Estas melhorias advêm da melhor ligação estrutural, que compensam de alguma forma ausência de bioatividade do Ti. No entanto, devido à baixa rigidez tem resistência à tribocorrosão inferior quando comparado com outras ligas como por exemplo Cr-Co (Crómio-Cobalto) [10, 14].

Apesar de existirem relatos da bioatividade do óxido de Ti (TiO_2), segundo Sung Eun Kim *et al.* é necessário submeter os implantes de Ti a uma modificação superficial para melhorar a osteointegração. Isto acontece porque o crescimento espontâneo do óxido nativo TiO_2 não revela bioatividade suficiente para formar uma ligação química forte entre o implante e o osso [15].

Outra possibilidade é a utilização de cerâmicas bioativas, tal como hidroxiapatite sintética (HA), biovidros ou vitrocerâmicas. Estes materiais são bioativos por excelência e é reconhecido que a família destes revela uma cicatrização rápida acompanhada da tolerância à micro-movimentação, durante as fases iniciais da implantação, melhorando a resposta óssea do implante. Contudo a reduzida resistência à tração e fadiga, tal como noutras propriedades mecânicas, inviabiliza a utilização de um implante completamente cerâmico. Uma forma de combinar as boas propriedades mecânicas características dos metais, com as boas propriedades biológicas das cerâmicas bioativas é a utilização de materiais compósitos. Todavia é extremamente difícil obter uma boa interface entre o material bioativo e a matriz inerte, de modo a haver uma transferência de carga eficaz durante a mastigação. Também o comportamento diferenciado à superfície do implante, devido à existência de zonas com propriedades distintas seria dramático. A deposição de uma camada bioativa sobre o metal é outra possibilidade, contudo apesar de o comportamento diferenciado não ser problemático, neste caso específico também é crucial ter uma boa adesão entre os diferentes materiais, o que nem sempre é conseguido [12].

No sentido de se encontrar alternativas ainda melhores do que o Ti e as cerâmicas bioativas e que possam compensar as suas limitações, a nova geração de biomateriais aponta o tântalo (Ta) como uma aposta promissora. De facto este revela boas propriedades destacando-se a boa resistência à corrosão e principalmente a presença de bioatividade, que os outros biomateriais metálicos não exibem [16, 17, 18].

1.2.4.1. *Tântalo e óxido de tântalo*

O tântalo (Ta) é um metal de transição que não é encontrado livre na natureza. É obtido na natureza quase sempre na presença de nióbio, na forma mineral columbita $[(\text{Fe},\text{Mn})(\text{Nb},\text{Ta})_2\text{O}_6]$, tantalita $[(\text{Fe},\text{Mn})(\text{Ta},\text{Nb})_2\text{O}_6]$ e/ou euxenita $[(\text{Y},\text{Ca},\text{Er},\text{La},\text{Ce},\text{U},\text{Th})(\text{Nb},\text{Ta},\text{Ti})_2\text{O}_6]$. Atualmente a principal fonte de tântalo são os minérios de tantalita.

Este metal tem um alto valor agregado devido às suas boas propriedades como boa resistência mecânica, uma excelente ductilidade e resistência à corrosão. Por isso, o seu elevado custo leva a que seja utilizado preferencialmente na forma de filme fino, podendo ser depositado por várias técnicas, seja por via química ou física. Na deposição física destaca-se a deposição física de vapor por pulverização catódica em magnetrão por ser uma técnica de sucesso no processamento de filmes finos. Não esquecendo a versatilidade e simplicidade que a técnica apresenta para depositar variadíssimos materiais [19].

O Ta apresenta uma estável estrutura cristalina cúbica de corpo centrado (CCC) responsável pela resistência mecânica, ductilidade e relativa baixa resistividade elétrica, que o caracterizam. A sua forma metastável é tetragonal e é a mais frequente nos filmes depositados por pulverização. Esta fase é dura, frágil e tem resistividade elétrica superior à fase estável. Por estas razões a fase metastável é vantajosa em aplicações como o fabrico de resistências ou condensadores. Porém, a fragilidade associada a esta fase faz com que não seja a mais indicada para aplicações em que as boas propriedades mecânicas e térmicas sejam um requisito. Uma mistura das duas fases também não é favorável pois afeta negativamente a integridade do filme, a adesão ao substrato e outras propriedades. No caso da pulverização, uma possibilidade para maximizar a formação da fase estável é aquecer o substrato durante a deposição. Também a realização posterior de um tratamento térmico, tipicamente a 750°C , permite a transformação da fase metastável em fase estável. Contudo tem de se ter em atenção o substrato utilizado, pois esta temperatura pode ser prejudicial para o substrato [20].

Por outro lado, o Ta apresenta uma grande afinidade com o oxigénio (O), o que faz com que os óxidos de Ta sejam a sua forma mais comum. O sistema (Ta + O) pode apresentar diferentes estequiometrias, sendo o pentóxido de tântalo (Ta_2O_5) o óxido de equilíbrio termodinâmico e por

isso o mais estável entre os vários óxidos. O óxido nativo de Ta, Ta_2O_5 , apresenta tipicamente uma estrutura cristalina ortorrômbica e revela elevada constante dielétrica, alto índice de reflexão, grande estabilidade química e térmica. Por estes motivos é largamente utilizado em barreiras de difusão, condensadores e em outros dispositivos da microeletrônica. Também para aplicações biomédicas, nomeadamente na área das próteses, este é o óxido de Ta mais utilizado [19]. A Figura 1.4 mostra o diagrama de fases de equilíbrio do sistema (Ta + O). Até aproximadamente 5% atômico (at.) de O a fase Ta é estável. A fase de equilíbrio, Ta_2O_5 , só é alcançada quando se está perante um teor de O igual ou superior a 71% at. No intermédio entre as duas fases estáveis do diagrama, há uma mistura de fases, tanto mais rica em Ta_2O_5 quanto mais desviada para direita.

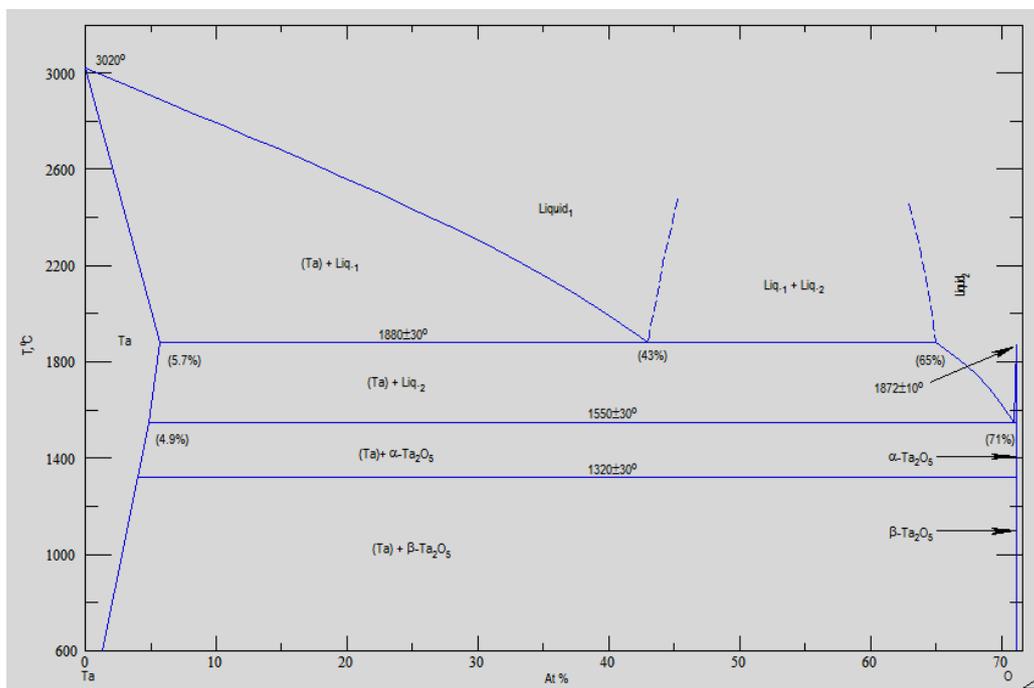


Figura 1.4: Diagrama de fases de equilíbrio do sistema Ta + O [19].

No que concerne aos aspetos biológicos associados ao Ta e ao Ta_2O_5 , várias são as referências das suas boas propriedades e perspetivas promissoras para este campo de aplicação.

De acordo com Vamsi Krishna Balla *et al.* [16], o crescimento celular é mais intenso em superfícies de Ta do que em Ti. O estudo realizado comparou a resposta biológica de revestimentos de Ta produzidos por LENSTM (do inglês *Laser Engineered Net Shaping*) depositado em substratos de Ti com o padrão de Ti. Foram efetuados testes de viabilidade celular pela medição da atividade celular enzimática (*MTT assay*) com hFOB (do inglês *human Fetal Osteoblast*). O Ta mostrou ser significativamente melhor no que diz respeito à adesão,

crescimento e proliferação celular, em prol do Ti. Foi clara a superior biocompatibilidade do Ta associada à maior energia superficial do Ta comparativamente com a do Ti, pois o aumento da energia superficial promove interações celulares, que por sua vez fomentam a fixação biológica através da adesão e proliferação celular [16, 21].

Para Y. X. Leng *et al* [22] a utilização de Ta e Ta₂O₅ em *stents* cardíacos é a melhor alternativa. De facto, a bioatividade destes materiais foi clara quando foram realizados testes *in vitro* por cultura de células endoteliais HUVEC (do inglês *Human Umbilical Vein Endothelial Cells*), comparando o comportamento do aço inoxidável 316L, Ti-cp com Ta e Ta₂O₅. O Ta foi depositado por imersão em plasma com implantação de iões e o Ta₂O₅ é obtido através de um recozimento em atmosfera não controlada. Após os testes *in vitro* na superfície de Ta e Ta₂O₅ foi visível a formação de uma camada celular regular e distribuída. Em oposição, a superfície do aço 316L e do Ti-cp dificilmente é coberta por células. Foi inequívoca a maior densidade de células endoteliais na superfície de Ta e Ta₂O₅ quando comparado com o aço 316L e com o Ti-cp.

De igual modo, W. M. Yang *et al*. [23] estudou a resposta biológica dos filmes de óxido de tântalo depositados por pulverização catódica em magnetron. O fluxo de oxigénio, para as deposições, foi variável, com uma razão de O₂/Ar entre 0,4 – 1,2. Os revestimentos apresentaram uma estrutura tipicamente amorfa e com o aumento do teor de O₂ tornaram-se visíveis os picos de difração correspondentes à fase Ta₂O₅ tetragonal. A resposta biológica foi avaliada através de testes de adesão de plaquetas e os resultados revelaram uma maior concentração de agregados com o aumento do teor de O₂ incorporado.

1.2.4.1.1. Mecanismo de crescimento de hidroxiapatite

A bioatividade é uma propriedade determinante durante todo o ciclo de vida de um implante dentário. Por um lado é essencial para diminuir o período de tempo não funcional, melhorando a ligação primária estabelecida entre a superfície a implantar e o tecido ósseo. Além disso é responsável por garantir uma ligação forte e duradoura, evitando problemas de saúde e reduzindo a existência de micro-movimentação, devido aos esforços mecânicos a que está sujeito o implante. Esta ligação melhorada vai favorecer o comportamento à corrosão do implante, diminuindo a área em contacto com o fluido bucal, a saliva.

Segundo Miyazaki *et al*. [24] o crescimento de hidroxiapatite na superfície do implante de Ta depende essencialmente do estado de oxidação da superfície. O estudo realizado comparou o crescimento celular em superfícies de Ta com e sem tratamento químico. O tratamento químico consistiu em imergir a amostra numa solução de 0,5M NaOH a 60°C durante 24h. De acordo com os autores, nas amostras tratadas verificou-se a incorporação de iões de sódio (Na⁺) no material.

Após imersão das amostras controlo e tratadas em fluido corporal simulado (SBF do inglês *simulated body fluid*), constatou-se que os iões de Na^+ têm um papel fundamental na ativação da troca de iões com o fluido para oxidar parcialmente a superfície, como apresentado na Figura 1.5. Os resultados demonstraram que é o grupo Ta-OH que estabelece ligação química com os iões de cálcio (Ca^{2+}) e fósforo (P^{5+}), formando uma camada de hidroxiapatite sobre o implante, quando imersos em fluido corporal.

De acordo com estes autores, o mecanismo de crescimento ósseo inicia-se com a formação de grupos Ta-OH à superfície do implante. Esta etapa pode ser favorecida com o tratamento químico prévio. Primeiro dá-se a combinação dos grupos Ta-OH com iões Ca^{2+} , formando-se tantalato de cálcio. Posteriormente este composto liga-se aos iões P^{5+} . Ao longo do tempo os iões Ca^{2+} e P^{5+} são adsorvidos pela superfície de Ta, formando uma camada de hidroxiapatite. A nucleação de hidroxiapatite é mais rápida nas amostras tratadas do que nas amostras controlo [24].

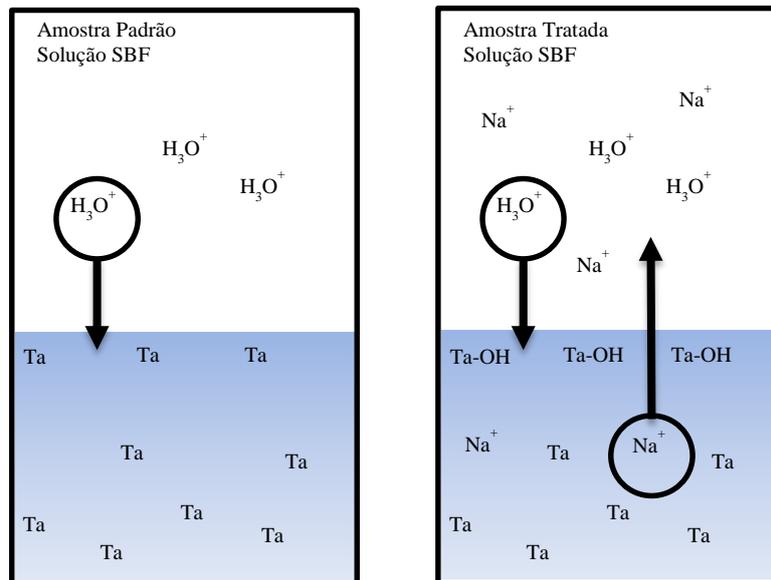


Figura 1.5: Esquema ilustrativo da troca de iões em amostras de Ta (controlo e tratada quimicamente) imersas em SBF.

Em suma, será devido à presença de grupos OH^- na superfície do implante, carregada negativamente, que ocorrem ligações dos iões do meio biológico com o implante, por atração destes com o oxigénio. A concentração superficial destes grupos é de diretamente proporcional à adesão e atividade celular [5].

1.2.5. Funcionalização superficial do implante dentário

A modificação da superfície a implantar visa promover a resposta óssea favorecendo a osteointegração. A natureza química e a rugosidade da superfície do implante são fatores determinantes neste processo. A modificação superficial tem como meta melhorar a estabilidade primária, obter uma maior área de contacto e osteointegração, acelerar o crescimento e maturação óssea bem como reduzir o tempo de cura e garantir o sucesso da implantação em regiões com osso hospedeiro de menor qualidade. Isto pode ser conseguido através de dois métodos principais: modificação da topografia e/ou modificação da composição química da superfície.

A topografia superficial está relacionada com o grau de rugosidade e a orientação das asperidades. De facto, vários autores afirmam que a rugosidade favorece a osteointegração, revelando uma resposta biológica melhor. Acrescenta-se ainda que é reconhecido que a rugosidade favorece as etapas iniciais de adesão celular durante a cicatrização. O aumento da rugosidade promove um aumento da área de contacto entre o implante e o tecido vivo, resultando numa osteointegração mais rápida e com uma resistência biomecânica superior, quando comparado com implantes cuja superfície é menos rugosa. Todavia ainda não existe consenso acerca de qual o valor de rugosidade ótimo para a aplicação em causa, sendo que a discussão encontra-se vulgarmente na ordem dos micrómetros (μm). Segundo T. Albrektsson and A. Wennerberg [25], rugosidades baixas ($0,5\text{-}1\mu\text{m}$) não tem um efeito significativo na osteointegração. Por outro lado, a longo prazo superfície rugosas ($>2\mu\text{m}$) podem favorecer a incidência da inflamação dos tecidos e consequentemente o aparecimento de doenças. Existem estudos que sugerem que superfícies muito rugosas potencializam o aparecimento da doença peri-implantar [26]. Uma rugosidade moderada ($1\text{-}2\mu\text{m}$) permite uma rápida cicatrização, devido à retenção de células sanguíneas na superfície do implante na fase inicial e não prejudica em grande escala a osteointegração a longo prazo. Porém os valores ótimos de rugosidade moderada variam de autor para autor [5].

Vários estudos *in vivo* [27, 28] demonstram que o aumento da área superficial aumenta o contacto implante-osso melhorando a ligação entre os dois. Comercialmente, estruturas porosas com dimensões na ordem de grandeza dos micrómetros são aceites e associadas a uma forte osteointegração, devido ao facto de promoverem uma maior retenção mecânica que favorece o crescimento ósseo. Todavia poros com dimensões nanométricas são capazes de biomimetizar o tecido ósseo uma vez que este é constituído por células de tamanho nanométrico [29], como apresentado pela Figura 1.6. A modificação da topografia da superfície do implante à escala nano resulta numa maior interação entre a superfície e as proteínas, iões, biomoléculas e células, o que vai influenciar a adesão, proliferação e diferenciação de osteoblastos, acelerando a osteointegração [30]. Este comportamento encontra-se ilustrado na Figura 1.7, onde é feita uma

comparação entre os biomateriais convencionais e nanoestruturados [31]. O controlo da nanorugosidade é capaz de regular o crescimento ósseo diferenciado [5].

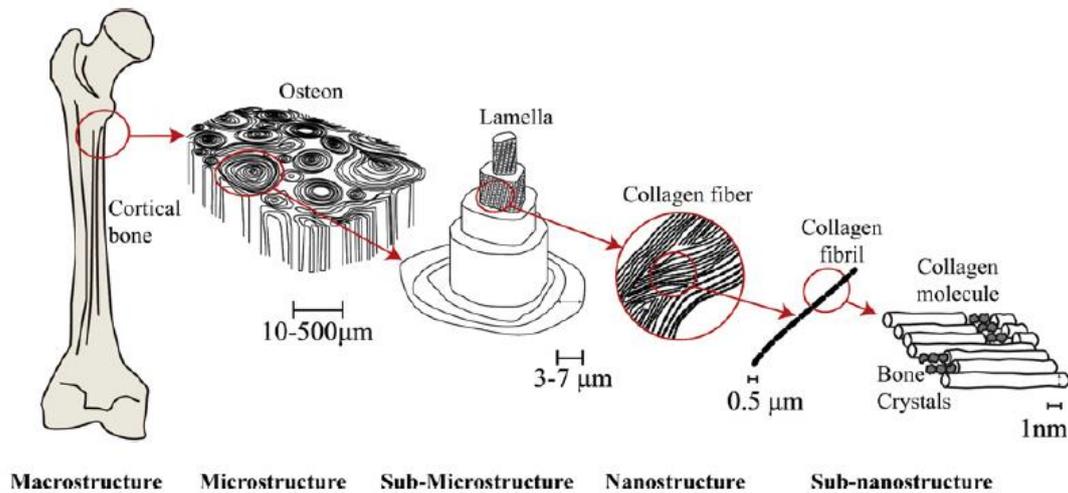


Figura 1.6: Esquema ilustrativo da hierarquia estrutural do osso, adaptado de [29].

De acordo com L. Meirelles [30] estruturas nanométricas à superfície dos implantes fomentam a ativação celular e o crescimento ósseo. Vários estudos *in vitro* revelam que a atividade celular pode ser controlada pelas estruturas nanométricas distribuídas pela superfície. Contudo, em estudos *in vivo* não existe evidência da resposta celular ocorrer apenas devido às estruturas nanométricas, mas sim devido a um compromisso entre uma configuração superficial micro+nano [30]. Segundo a literatura, matrizes porosas ordenadas favorecem a formação de uma matriz biológica ordenada [32].

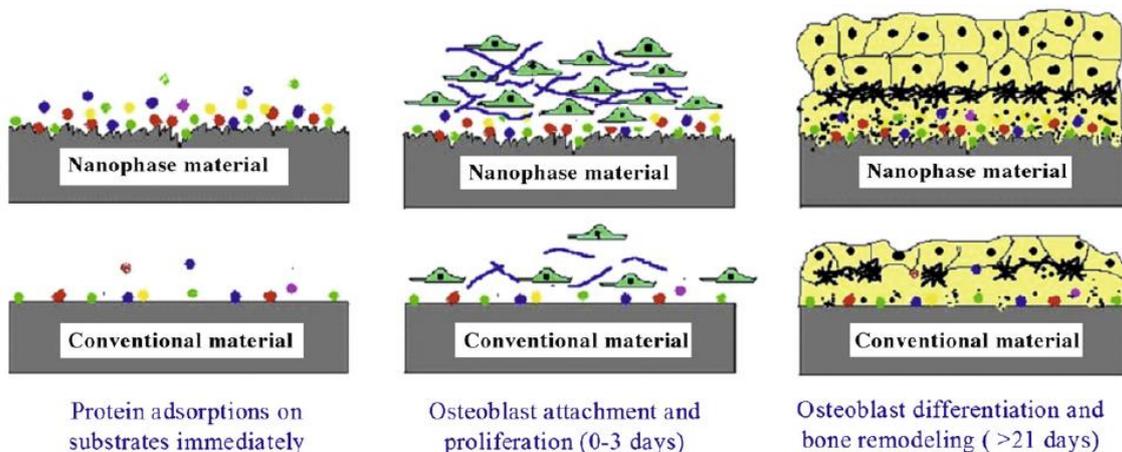


Figura 1.7: Esquema comparativo do crescimento ósseo ao longo do tempo entre uma superfície convencional e uma superfície nanoestruturada [29].

Certos autores [18, 24] afirmam que implantes com superfícies oxidadas constituem uma inovação para a implantologia. A interação química entre o implante e o osso é determinado pelas propriedades químicas da superfície implantar. A interação bioquímica, de acordo com a literatura, é determinada pelas propriedades dos óxidos metálicos e não pelas propriedades do metal. As células progenitoras ósseas interagem melhor com a camada de óxido, formando uma zona de difusão que promove uma ligação química mais forte. Os óxidos superficiais além de alterar a energia superficial modificam a cinética de atração, o tipo de íons adsorvidos e conseqüentemente a conformação dos mesmos íons no espaço. Todos estes fatores afetam a capacidade que a superfície tem para se ligar às células vizinhas.

No que respeita ao Ti para aplicações dentárias, de acordo com a literatura [33, 34], a molhabilidade e a energia superficial são os fatores mais importantes relativamente à adesão e crescimento de matriz óssea. As características químicas da superfície dizem respeito à energia de superfície e à sua carga. Uma elevada energia de superfície reflete-se numa maior molhabilidade o que por sua vez resulta num aumento da afinidade para a adsorção de íons. Teoricamente, prevê-se que a maior energia de superfície deve exponenciar a osteointegração nos estágios iniciais da implantação, acelerando o processo, devido à maior adsorção de íons. No caso dos cerâmicos (TiO_2 , Ta_2O_5) estas interações ocorrem provavelmente devido às forças eletrostáticas entre os grupos aminoácido de carga positiva do fluido corporal com a superfície do implante carregada negativamente ou entre grupos aminoácido negativos do fluido com íons (por exemplo de Ca^+) previamente adsorvidos pela superfície do implante.

Genericamente a rugosidade aumenta a molhabilidade [35]. Também a composição química afeta a molhabilidade e conseqüentemente a energia superficial [5, 34]. A conjugação favorável das várias características físico-químicas tais como a rugosidade, a composição química e por conseqüência a energia da superfície podem revelar resultados excepcionais para a terapia odontológica [5].

Podem ser efetuados vários tipos de tratamentos superficiais para modificar a superfície dos implantes dentários. Estes dividem-se em dois grandes grupos: subtração ou adição. No caso da subtração existem inúmeras possibilidades tais como grenalhagem, ataque químico, eletropolimento ou anodização para a formação de porosidades [36].

A anodização é um processo químico e além de barato é reproduzível. Este caracteriza-se pela aplicação de uma diferença de potencial entre o ânodo (implante) e o cátodo (chumbo, carbono, platina, entre outros), que gera a transferência de carga e íons e conseqüentemente dá-se o crescimento de um óxido superficial no implante. Tipicamente a este processo está associado a um aumento da rugosidade microscópica e possível formação de poros [26, 32].

A modificação por adição regra geral consiste em depositar na superfície do implante um material tipicamente bioativo, como é exemplo a deposição de materiais cerâmicos bioativos, que têm resposta biológica característica de tecidos vivos, promovendo um melhor crescimento ósseo. Dentro desses materiais destaca-se a hidroxiapatite (HA) e os compostos à base de fosfato de cálcio ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) que são os principais constituintes do osso natural.

As principais dificuldades encontradas nos tratamentos de superfície por adição é o risco de delaminação do material adicionado e consequente movimentação do implante como resultado da ruptura da interface implante-tecido ósseo, culminando com a perda do implante. O exemplo mais crítico é a adição de nanopartículas que se possam libertar. No caso dos métodos de subtração esse risco é mínimo, uma vez que em geral, qualquer que seja o tratamento efetuado está apenas a criar pontos de ancoragem para promover a retenção mecânica. Em alguns estudos, a implementação de nanoestruturas na superfície, quer por adição de Ca ou P ou subtração com porosidade, aumenta a resposta óssea devido à configuração superficial micro + nano.

É possível conjugar a anodização e a deposição de HA e potencializar a resposta biológica, através da anodização com adição de elementos químicos como Ca e/ou P no eletrólito. Com o aumento da área de contacto e adição de iões Ca^{2+} e P^{5+} é possível obter uma resposta do hospedeiro com sucesso para a implantologia [30].

1.3. Referências bibliográficas

- [1] C. Alves and A. Correia, "Caracterização à fadiga de próteses de restauro dentário," Universidade do Minho, Guimarães, Portugal, 2012.
- [2] R. C. Page and H. E. Schroeder, "Pathogenesis of inflammatory periodontal disease. A summary of current work," *Journal of Technical Methods and Pathology*, vol. 34, pp. 235-249, 1976.
- [3] Z. H. Baqain, W. Y. Moqbel, and F. A. Sawair, "Early dental implant failure: risk factors," *British Journal of Oral and Maxillofacial Surgery*, vol. 50, pp. 239-243, 2012.
- [4] R. Dimitriou and G. Babis, "Biomaterial osseointegration enhancement with biophysical stimulation," *J Musculoskelet Neuronal Interact*, vol. 7, pp. 253-265, 2007.
- [5] L. E. S. C. Pinto, "Tratamento químico da superfície de implantes de Titânio," Mestrado em Ciência dos Materiais, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, Brasil, 2006.
- [6] J. C. M. Junior, "Considerações atuais sobre aspectos importantes relacionados à osseointegração," Mestrado em Odontologia, Universidade Veiga de Almeida, Rio de Janeiro, Brasil, 2009.
- [7] A. F. Plácido, "Carga imediata sobre implantes osseointegráveis na região anterior da mandíbula," Pós-Graduação em Odontologia, Academia de Odontologia, Rio de Janeiro, Brasil, 2007.
- [8] P. Branemark, G. Zarb, and T. Albrektsson, "Tissue integrated prostheses," *Surgical procedures*, pp. 211-232, 1985.
- [9] A. Mavrogenis, R. Dimitriou, J. Parvizi, and G. Babis, "Biology of implant osseointegration," *J Musculoskelet Neuronal Interact*, vol. 9, pp. 61-71, 2009.

- [10] M. Plecko, C. Sievert, D. Andermatt, R. Frigg, P. Kronen, K. Klein, S. Stübinger, K. Nuss, A. Bürki, and S. Ferguson, "Osseointegration and biocompatibility of different metal implants - a comparative experimental investigation in sheep," *BMC Musculoskeletal Disorders*, vol. 13, p. 32, 2012.
- [11] M. Gutierrez, M. A. Lopes, N. S. Hussain, A. T. Cabral, L. Almeida, and J. D. Santos, "Substitutos Ósseos: conceitos gerais e estado actual," *Arquivos de Medicina*, vol. 19, pp. 153-162, 2005.
- [12] E. Rigo, L. Oliveira, L. Santos, R. Carrodéguas, and A. Boschi, "Implantes metálicos recobertos com hidroxiapatita," *Revista Brasileira de Engenharia Biomédica*, vol. 15, pp. 21-29, 1999.
- [13] E. M. N. Carneiro, "Desenvolvimento de revestimentos de Ag-DLC para instrumentação média," Dissertação de Mestrado em Engenharia de Materiais, Universidade do Minho, Guimarães, Portugal, 2010.
- [14] M. Oliveira, L. Pereira, and C. Cairo, "Porous structure characterization in titanium coating for surgical implants," *Materials Research*, vol. 5, pp. 269-273, 2002.
- [15] S. E. Kim, J. H. Lim, S. C. Lee, S.-C. Nam, H.-G. Kang, and J. Choi, "Anodically nanostructured titanium oxides for implant applications," *Electrochimica Acta*, vol. 53, pp. 4846-4851, 2008.
- [16] V. K. Balla, S. Bodhak, S. Bose, and A. Bandyopadhyay, "Porous tantalum structures for bone implants: fabrication, mechanical and in vitro biological properties," *Acta biomaterialia*, vol. 6, pp. 3349-3359, 2010.
- [17] Y. Leng, H. Sun, P. Yang, J. Chen, J. Wang, G. Wan, N. Huang, X. Tian, L. Wang, and P. Chu, "Biomedical properties of tantalum nitride films synthesized by reactive magnetron sputtering," *Thin Solid Films*, vol. 398, pp. 471-475, 2001.
- [18] B. R. Levine, S. Sporer, R. A. Poggie, C. J. Della Valle, and J. J. Jacobs, "Experimental and clinical performance of porous tantalum in orthopedic surgery," *Biomaterials*, vol. 27, pp. 4671-4681, 2006.
- [19] D. Manzani, "Preparação por rota química de filmes finos e pós nanoparticulados de Ta₂O₅ para aplicação como sensor de umidade," Mestrado em Engenharia e Tecnologia Espaciais, Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, Brasil, 2007.
- [20] L. Gladczyk, A. Patel, C. Singh Paur, and M. Sosnowski, "Tantalum films for protective coatings of steel," *Thin Solid Films*, vol. 467, pp. 150-157, 2004.
- [21] V. K. Balla, S. Banerjee, S. Bose, and A. Bandyopadhyay, "Direct laser processing of a tantalum coating on titanium for bone replacement structures," *Acta biomaterialia*, vol. 6, pp. 2329-2334, 2010.
- [22] Y. Leng, J. Chen, P. Yang, H. Sun, J. Wang, and N. Huang, "The biocompatibility of the tantalum and tantalum oxide films synthesized by pulse metal vacuum arc source deposition," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 242, pp. 30-32, 2006.
- [23] W. Yang, Y. Liu, Q. Zhang, Y. Leng, H. Zhou, P. Yang, J. Chen, and N. Huang, "Biomedical response of tantalum oxide films deposited by DC reactive unbalanced magnetron sputtering," *Surface and Coatings Technology*, vol. 201, pp. 8062-8065, 2007.
- [24] T. Miyazaki, H.-M. Kim, T. Kokubo, C. Ohtsuki, H. Kato, and T. Nakamura, "Mechanism of bonelike apatite formation on bioactive tantalum metal in a simulated body fluid," *Biomaterials*, vol. 23, pp. 827-832, 2002.
- [25] T. Albrektsson and A. Wennerberg, "Oral implant surfaces: Part 1--review focusing on topographic and chemical properties of different surfaces and in vivo responses to them," *The International journal of prosthodontics*, vol. 17, p. 536, 2004.
- [26] M. L. d. Brandão, T. B. D. Esposti, E. D. Bisognin, N. D. Harari, G. M. Vidigal Jr, and M. B. Conz, "Superfície dos implantes osseointegrados X resposta biológica; Dental implants surface X biological response: a literature review," *ImplantNews*, vol. 7, pp. 95-101, 2010.
- [27] J. T. Filho, "Modificação superficial de Titânio para a produção de implantes," Mestrado em Ciências em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil, 2007.

- [28] E. S. Júnior, "Anodização de Titânio comercialmente puro para aplicações biomédicas," Mestrado em Ciências em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil, 2005.
- [29] L. Zhang and T. J. Webster, "Nanotechnology and nanomaterials: promises for improved tissue regeneration," *Nano Today*, vol. 4, pp. 66-80, 2009.
- [30] L. Meirelles, "Nanoestruturas e a resposta óssea. Uma alternativa segura para a reabilitação com implantes osseointegráveis?," *Implantnews*, vol. 7, 2010.
- [31] H. Hu, Y. Qiao, F. Meng, X. Liu, and C. Ding, "Enhanced apatite-forming ability and cytocompatibility of porous and nanostructured TiO₂/CaSiO₃ coating on titanium," *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2012.
- [32] T. T. T. Thuy, "Fabrication and characterization of nanoporous anodic Aluminium oxide," Projeto Individual do Mestrado Integrado em Engenharia de Materiais, Universidade do Minho, Guimarães, Portugal, 2011.
- [33] C. Eriksson, H. Nygren, and K. Ohlson, "Implantation of hydrophilic and hydrophobic titanium discs in rat tibia: cellular reactions on the surfaces during the first 3 weeks in bone," *Biomaterials*, vol. 25, pp. 4759-4766, 2004.
- [34] G. Zhao, Z. Schwartz, M. Wieland, F. Rupp, J. Geis Gerstorfer, D. Cochran, and B. Boyan, "High surface energy enhances cell response to titanium substrate microstructure," *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, vol. 74, pp. 49-58, 2005.
- [35] C. L. B. Guerra Neto, "Avaliação da osseointegração de implantes de Ti nitretados em plasma," presented at the 17º CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Foz do Iguaçu, PR, Brasil, 2006.
- [36] R. K. Alla, K. Ginjupalli, N. Upadhya, M. Shamma, R. K. Ravi, and R. Sekhar, "Surface Roughness of Implants: A Review," *Trends Biomater. Artif. Organs*, vol. 25, pp. 112-8, 2011.

2

Anodização

O presente capítulo aborda a anodização como técnica de modificação superficial. É realizada uma revisão detalhada da técnica e de todos os parâmetros de anodização, bem como dos fenômenos associados que permitem a funcionalização da superfície. Este capítulo culmina nos aspectos relacionados com a anodização de Tântalo.

2.1. Generalidades sobre anodização

A anodização é um processo eletroquímico que se baseia na passagem de corrente elétrica devido à aplicação de uma diferença de potencial entre um cátodo e um ânodo. Como resultado há a formação de uma camada de óxido na superfície do ânodo, tipicamente protetora.

O processo de anodização, induzido pela condução iônica em sólidos, remonta ao século XIX por Sluginov [1] e tem vindo a ser explorado há vários anos. Todavia o seu estudo foi intensificado sobretudo nos últimos 20 anos em simultâneo com os avanços da nanotecnologia.

Nos dias de hoje, a anodização é aplicada em larga escala para diferentes aplicações, tais como polimento eletroquímico, revestimentos decorativos, óxidos protetores ou até para a obtenção de nanoporos ou nanotubos. Os últimos são utilizados por exemplo em sensores, processos de fotocatalise ou revestimentos bioativos e biomiméticos. Matrizes porosas altamente ordenadas de Alumínio (Al) têm vindo a ser reproduzidas por anodização com alguma facilidade, sendo até possível obter membranas para a engenharia de tecidos [2].

A anodização é um método eletroquímico aplicado em superfícies geralmente metálicas. Este processo baseia-se nas reações químicas que ocorrem em simultâneo, a oxidação do ânodo (geralmente o metal) e a redução no cátodo (platina, carbono, ouro, entre outros), num meio eletrolítico devido á passagem de corrente elétrica, como apresentado na Figura 2.1. Devido ao potencial aplicado existe um campo elétrico entre os elétrodos induzindo o movimento dos iões de oxigénio desde o eletrólito até à superfície do ânodo onde ocorrem as reações de oxidação e consequentemente o crescimento do óxido anódico [3].

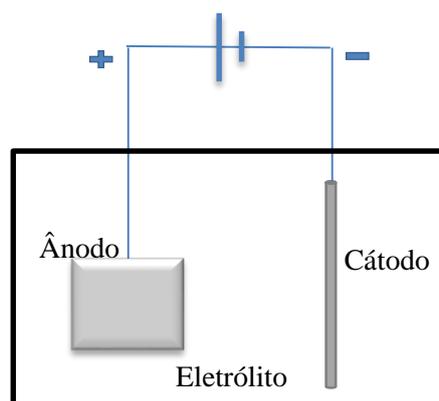


Figura 2.1: Esquema do processo de anodização.

A anodização pode ocorrer em dois modos: galvanostático, por aplicação de uma corrente contínua; ou potenciostato, por aplicação de um potencial contínuo. A morfologia e as

propriedades químicas da superfície oxidada podem ser alteradas pelo ajuste dos parâmetros de anodização. O crescimento do óxido anódico em modo potenciostato depende diretamente dos seguintes parâmetros:

- a) Eletrólito;
- b) Concentração do eletrólito;
- c) Temperatura;
- d) Voltagem;
- e) Tempo de anodização;

O eletrólito é uma das variáveis mais importantes. A natureza do eletrólito irá influenciar todo o processo. De facto, sabendo à partida que a anodização baseia-se na oxidação de uma superfície, é necessário que o eletrólito, além de condutor, tenha iões com capacidade para interagir e movimentar espécies O^{2-} e OH^- responsáveis pela formação do óxido. Os eletrólitos são, regra geral, ácidos fortes, usualmente H_2SO_4 e/ou H_3PO_4 . Associado à escolha do eletrólito está a concentração deste, que regula a eficiência e velocidade da anodização. A escolha do eletrólito afeta a formação das porosidades e é específica para cada material [4].

A temperatura, em conjunto com o eletrólito, é uma variável importante pois permite controlar o tamanho dos poros formados. Com temperaturas elevadas ($\approx 85^\circ C$) consegue-se aumentar o diâmetro do poro formado [5].

O tempo de anodização e a voltagem aplicada influenciam diretamente a espessura do óxido produzido [6]. Com o aumento do potencial, aumenta-se o número de eletrões a passar no material o que irá aumentar a taxa de anodização. Não obstante, quanto maior for a voltagem aplicada maior é a velocidade da anodização [1]. Com o aumento do tempo de anodização, a um potencial constante, aumenta-se o tempo de crescimento do óxido, o que por sua vez levará ao aumento da espessura anodizada [6].

A principal característica dos óxidos formados por anodização, sem ocorrer a formação de porosidade, é a exibição de cores vivas. As diferentes cores estão relacionadas com a espessura anodizada uma vez que a última afeta a interferência de luz refletida pelo sistema, devido à alteração do índice de refração do óxido. Associado ao aumento da espessura, dá-se um aumento da rugosidade da superfície oxidada [2, 7].

A anodização pode ser realizada num único passo ou em dois passos de anodização. A anodização em dois passos permite ter um elevado controlo sobre a morfologia conferida à superfície. No primeiro passo é induzida a formação de alguma rugosidade. Sendo que no segundo passo, é previsto que haja um crescimento controlado de poros, que irá resultar numa superfície com rugosidade e porosidade controlada e uniforme. Este processo de anodização tem vindo a ser mais

utilizado, principalmente no que diz respeito a aplicações biomédicas devido à uniformidade e controlo da topografia obtida [8].

2.1.1. Transporte de iões no processo de anodização

O crescimento de um óxido anódico é resultado de dois tipos de movimento, um das espécies iónicas presentes no eletrólito até à superfície do metal e outro das espécies do metal ionizado para o eletrólito. Deste movimento resulta a formação de um filme com 2 camadas distintas. A camada adjacente ao metal é composta pelo óxido puro resultante da migração das espécies O^{2-} e OH^- do eletrólito para a superfície do metal e a segunda camada resulta da incorporação de iões do eletrólito na camada anódica. As duas camadas têm propriedades distintas e sugerem que a anodização ocorre em 3 interfaces: metal/óxido puro, óxido puro/óxido contaminado e óxido contaminado/eletrólito, como apresentado na Figura 2.2. Inicialmente, com a passagem de corrente elétrica, os iões O^{2-} e OH^- têm maior mobilidade e por isso fomentam o crescimento do filme de óxido puro. Todavia ao longo do tempo os iões do eletrólito começam a penetrar na camada externa do óxido formado, comumente amorfo [3, 5].

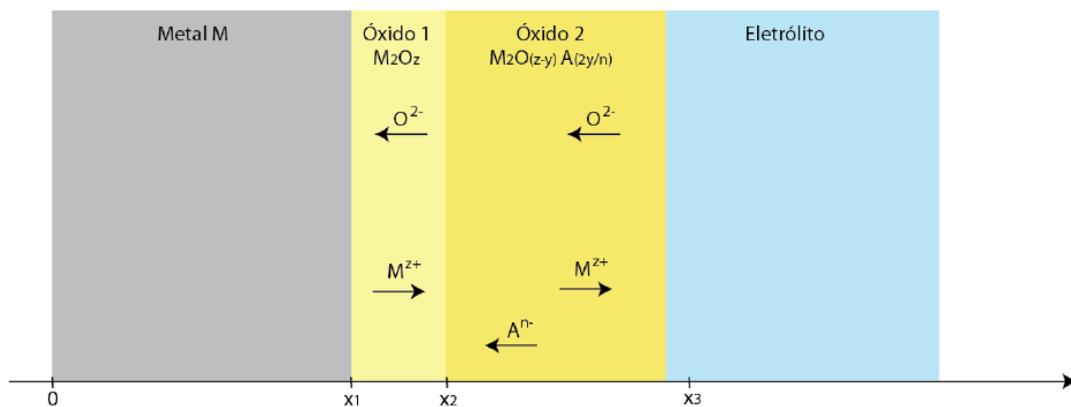


Figura 2.2: Esquema ilustrativo do movimento dos iões durante o crescimento da camada anódica [3].

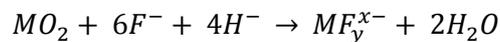
Quanto maior a concentração do eletrólito utilizado, maior será a incorporação de espécies iónicas do eletrólito na camada anódica. A incorporação destas espécies pode ser prejudicial para a anodização podendo resultar no desprendimento do óxido formado. Assim sendo, é imperativo controlar e ajustar os parâmetros de anodização de modo a que se possa minimizar esta contaminação [3, 9]. A redução da concentração do eletrólito e/ou a diminuição da densidade de corrente inibem a incorporação de iões do eletrólito no filme de óxido formado [5].

2.1.2. Mecanismo de crescimento de nanoporos por anodização

No que concerne à formação de poros por anodização existem dois mecanismos principais: dissolução assistida por campo elétrico e processo de *breakdown* [2, 3].

O primeiro mecanismo baseia-se na competição entre o crescimento do óxido anódico e a dissolução preferencial do óxido em crescimento. Na realidade, para haver dissolução simultânea do óxido em formação, é necessário incorporar, na solução de anodização, eletrólitos específicos capazes de dissolver localmente o material em estudo. Regra geral é utilizado ácido fluorídrico ou clorídrico. A presença dos iões de fluor no eletrólito, por exemplo, promovem a formação de complexos fluorados (MF_y^{x-}) resultantes da interação com o óxido anódico em crescimento. Com a presença do campo elétrico os iões de fluor (F^-) dissolvem o óxido, em zonas preferenciais, formando poros. As equações que regem estes processos encontram-se apresentadas em baixo.

Equação 2.1: Equações químicas da dissolução do óxido, durante a anodização, através dos iões de F^- , adaptado de [3].



O mecanismo de formação de poros através da dissolução assistida por campo elétrico divide-se em 3 fases, apresentadas na Figura 2.3. Numa fase inicial ocorre a formação de uma camada de óxido anódico compacto sobre a superfície do metal. A segunda fase começa com a dissolução localizada do óxido, pela presença de iões F^- , formando pequenos poros irregulares (“*Pits*”). Quando os poros desordenados estão formados, o campo elétrico é intensificado nessa zona. Isto vai potencializar o poder de dissolução do eletrólito, formando poros, constituindo a terceira fase. O diâmetro dos poros não é afetado pela capacidade de dissolução química assistida, sendo que a distribuição do campo elétrico apenas provoca o aumento da profundidade dos poros. Os poros obtidos com recurso a este mecanismo são tipicamente de tamanho nanométrico [3].

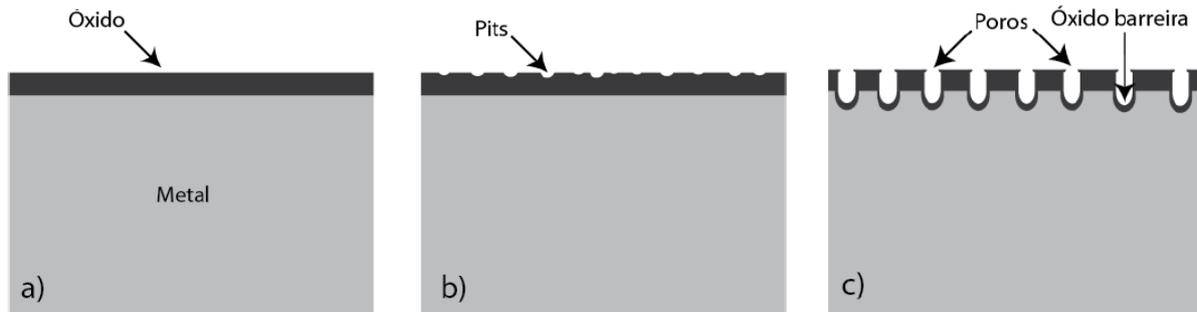


Figura 2.3: Esquema ilustrativo do mecanismo de formação de poros por anodização: a) fase 1: crescimento do óxido anódico; b) fase 2: início das picadas; c) fase 3: crescimento do nanoporo; adaptado de [3].

O segundo mecanismo de formação de poros baseia-se na anodização com um potencial acima do *breakdown limit* (limite de colapso do óxido). A partir do potencial limite o campo elétrico torna-se suficientemente elevado com capacidade para romper o óxido e a camada anodizada começa a colapsar. O elevado campo elétrico gerado na interface de óxido anódico/eletrólito origina a quebra da camada anodizada. Nesse instante a taxa de anodização é menor do que a taxa de formação do filme inicial. Os primeiros poros formados são preenchidos pelo eletrólito e conseqüentemente há passagem de corrente no interior dos mesmos, provocando a rutura do dielétrico. O potencial limite depende obviamente do material a anodizar, mas também é influenciado pela composição/concentração do eletrólito. Com o aumento da concentração deste, espera-se que diminua o potencial limite de colapso [9]. Com os elevados potenciais aplicados, ocorre um aumento da rugosidade característico de uma superfície microtopográfica com um aspeto poroso [2].

O acabamento superficial conferido durante a anodização acima do limite de colapso, apesar de não ter uma rugosidade tão áspera como a da superfície tratada por grenalhagem, não atinge a uniformidade conferida pelo processo de dissolução assistida por dissolução elétrica [1].

2.2. Anodização de Tântalo

A anodização de Ta tem sido objetivo de estudo há vários anos. O crescimento de Ta_2O_5 por via eletroquímica é algo com muito interesse para várias indústrias, uma vez que este óxido apresenta excelentes propriedades, destacando-se as excelentes propriedades dielétricas úteis à microeletrónica, bem como a grande resistência ao ataque químico. O processo de anodização de Ta é conseguido com vários eletrólitos, tal como H_2SO_4 (ácido sulfúrico) [10], H_3PO_4 (ácido fosfórico) [11], HF (ácido fluorídrico) [12], ácido oxálico [13], ácido cítrico [14], entre outros. Tipicamente a tensão a aplicar varia entre 10-200V [7, 15]. A temperatura mais comumente utilizada é a temperatura ambiente, porém, em alguns casos são utilizadas temperaturas de 85°C de forma a ajustar a morfologia obtida [5].

Dependendo dos parâmetros de anodização os óxidos de Ta, obtidos por anodização sem a formação de porosidade, caracterizam-se por apresentar diferentes cores, como por exemplo roxo ou azul. Este aspeto está essencialmente relacionado com a espessura da camada anodizada que reflete uma cor diferente, como já foi mencionado no subcapítulo anterior (2.1 Generalidades sobre anodização).

2.2.1. Crescimento de nanoporos de óxido de Tântalo

Apesar da anodização de Ta ser razoavelmente fácil, para obter nanoporos é necessário a utilização de eletrólitos extremamente fortes e concentrados. Uma vez que o óxido de equilíbrio termodinâmico é o Ta_2O_5 e que este tem uma grande resistência ao ataque químico, não é facilmente solúvel durante o processo de anodização.

Como foi abordado anteriormente, existem dois principais processos de obtenção de nanoporos por anodização. Foi igualmente discutido que o processo de obtenção de poros por tensão superior ao limite de colapso resulta numa porosidade irregular e não controlável. Não obstante, o limite de colapso para o material em estudo é superior a 200 V [16]. O que por sua vez não é o mais indicado para a aplicação em filmes finos.

Para conseguir formar poros pelo mecanismo de dissolução assistida por campo elétrico, é necessário utilizar eletrólitos puramente ácidos. Assim consegue-se dissolver localmente a camada anodizada, simultaneamente ao crescimento do óxido e por conseguinte formar nanoporos. No caso específico do Ta, o ácido tipicamente responsável por este fenómeno é o HF.

Vários são os relatos de anodização com a obtenção de nanoporosidades em Ta para várias aplicações. Todavia, nem sempre foi possível controlar e ajustar os parâmetros de anodização de encontro ao pretendido neste trabalho, nanoporos altamente ordenados.

É o caso de I. Sieber *et al.* [17] que estudou a anodização de folha de Ta num eletrólito com 1M H_2SO_4 e 2% HF (v/p), em que o potencial variou entre 10 – 20V, sempre à temperatura ambiente. Os resultados demonstraram a formação de poros. Contudo eles apresentaram-se irregulares e desordenados.

Por sua vez, W. Wei *et al.* [18] também obteve poros desordenados ao longo da superfície de Ta. O eletrólito utilizado neste caso específico foi 0,1% de glicerol em água (p/v), com diferentes teores de NH_4F (fluoreto de amónia). O potencial variou entre 10 – 20V, sempre à temperatura ambiente.

Hany A. El-Sayed *et al.* [19, 20] foi o primeiro a relatar estruturas porosas em Ta altamente ordenadas e regulares. O estudo realizado passou por anodizar folha de Ta com um eletrólito com 16,4M H₂SO₄ + 3M HF, com uma tensão de 15V, durante 5min., à temperatura ambiente. Os resultados foram bastante promissores sendo que foi alcançada uma superfície muito uniforme. Deste estudo saíram conclusões bastante interessantes, acerca de quase todos os parâmetros de anodização.

Avaliando o eletrólito, está presente o composto que tipicamente dissolve o Ta₂O₅, HF. Mas o constituinte com maior molaridade é o H₂SO₄. Isto prende-se com o facto de ser necessário um eletrólito muito concentrado para promover a mobilidade dos iões F⁻, aumentando a capacidade de dissolução destes iões na camada de anodização.

Utilizando um eletrólito tão concentrado, não é necessário aplicar tensões muito elevadas. Mas a variação do potencial revelou controlar o tamanho dos poros formados, bem como a densidade destes na superfície de anodização.

O tempo por sua vez, mostrou influenciar a rugosidade “macroscópica” impressa à superfície, sendo que quanto maior o tempo utilizado, mais suave ficou a superfície. De facto, este comportamento é expectável uma vez que com o aumento do tempo, está-se a aumentar o tempo de polimento químico da superfície.

Por último, a influência da concentração de HF também foi estudada. Molaridades abaixo de 1,5M de HF favoreceram o crescimento de nanotubos de óxido de Ta bastante compridos. Com o aumento da molaridade de HF (3M), a mobilidade dos iões F⁻ aumenta e estes penetram no óxido anódico. Este fenómeno é responsável por destacar os nanotubos formados e possibilitar a formação de uma superfície porosa altamente regular e ordenada.

O mecanismo de crescimento de nanoporos por anodização adotado por Hany A. El-Sayed *et al.* está dividido em dois grandes momentos. Numa primeira fase da anodização formam-se nanotubos de óxido de Ta. Com o aumento do tempo de anodização estes vão ficando maiores até que a elevada razão de esbeltez tal como a facilidade dos iões F⁻ penetrarem no óxido anódico promovem o destacamento dos nanotubos. A forma e a não uniformidade destes nanotubos é em parte controlada pela rugosidade inicial da superfície.

A partir do momento em que os nanotubos formados inicialmente são removidos da superfície, esta encontra-se apta e “pré-moldada” para ocorrer o crescimento dos poros ordenados. Os “buracos” deixados pela remoção dos nanotubos são agora o ponto de nucleação dos nanoporos (Figura 2.4). Ajustando o tempo de anodização é possível controlar o comprimento do poro. Importa salientar que seguramente, se o tempo for “demasiado” voltam a formar-se nanotubos que poderão ser removidos ou não da superfície. Este é um processo cíclico [19, 20, 21].

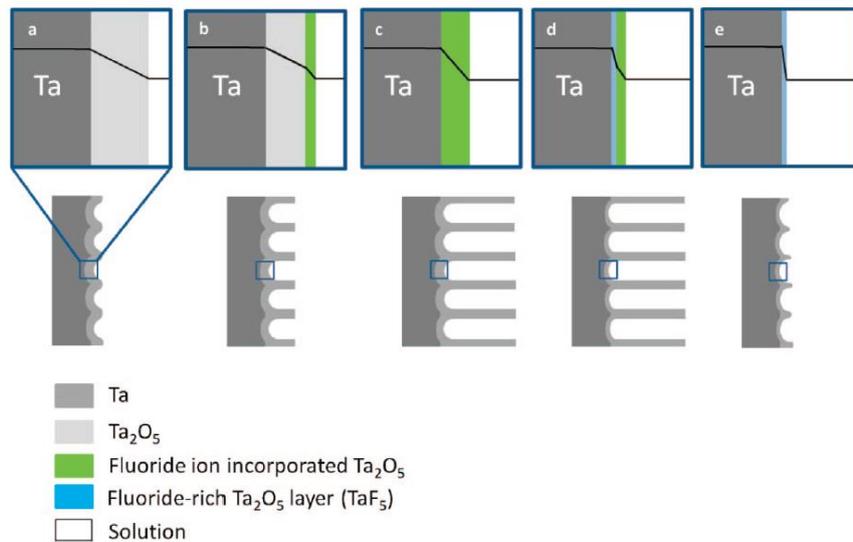


Figura 2.4: Esquema do crescimento de nanoporos em Ta pelo processo de anodização adotado por Hany A. El-Sayed *et al.* [21].

Para a obtenção de estruturas nanoporosas bastante ordenadas em outros metais de transição como o Al e o Ti, frequentemente recorre-se ao método de anodização em dois passos. Este método caracteriza-se principalmente por sujeitar a amostra a duas anodizações mais ou menos consecutivas. A primeira tem como principal objetivo a suavização da superfície a anodizar. Entre a primeira e a segunda anodização, pode existir um ataque químico. Este tem como função, formar picadas na superfície oxidada, que no segundo passo de anodização vão servir como pontos de nucleação para o crescimento ordenado de poros.

Than Thuy *et al.* [8] utilizou a anodização em dois passos para a obtenção de membranas porosas muito ordenadas de Al. O sucesso da uniformidade da estrutura porosa prendeu-se sobretudo com o facto de utilizar dois passos de anodização com 0,3M H₂SO₄, a 23V, durante 1h e a 17°C, sendo que o passo chave foi o ataque químico com uma solução de 6% H₃PO₄ + 1,8% CrO₃ (p/p), entre o primeiro e o segundo passo. O estudo da temperatura de anodização revelou que com a diminuição da temperatura à qual ocorria o processo de anodização, menor seriam as molaridades necessárias para anodizar o Al.

Xiaoyan Wang *et al.* [22] para obter nanotubos de titânio anodizou folha de Ti com etilenoglicol com adição de 0,3% NH₄F (p/v), com um potencial variável entre 15 – 30V, com diferentes tempo (1 – 3horas) e à temperatura ambiente. Entre cada passo de anodização esperou-se 5min, sem ser efetuado qualquer tipo de tratamento químico entre eles. Os resultados revelaram a formação de 2 camadas de nanotubos, aquando de cada passo de anodização: uma mais externa formada

inicialmente, caracterizada por ser desordenada; e uma camada interior formada no segundo passo mais ordenada e regular. Com a diminuição do potencial aplicado, diminui-se o diâmetro do poro formado. De igual modo é afetada a espessura anodizada quer com o potencial quer com o tempo de anodização.

2.3. Propriedades bioativas das superfícies produzidas por anodização

A anodização como processo de funcionalização de superfície promove a alteração desta em várias vertentes. Modifica a química da superfície com o crescimento do óxido de anodização e altera a rugosidade superficial com a possibilidade de formar poros. Consequentemente a energia superficial deverá ser afetada.

Alguns autores afirmam que a espessura da camada anodizada não influencia diretamente a resposta biológica. Contudo o óxido formado (subentendendo o tipo e a percentagem de ordem estrutural), bem como a modificação da rugosidade (subentendendo a existência ou não de porosidades) são aceites como os principais responsáveis pela fomentação da osteointegração [2].

Qualquer um dos parâmetros de anodização, desempenha um papel fundamental na resposta biológica, uma vez que influencia diretamente as propriedades acima mencionadas. O potencial aplicado está intimamente relacionado com a formação de porosidades. Acompanhado pela composição e concentração do eletrólito [1]. O eletrólito juntamente com a temperatura influenciam a cristalinidade e consequentemente o tipo de óxido bem como todas as propriedades químicas desta camada [19].

A adição de Ca e/ou P no eletrólito de anodização leva a que estes elementos possam ser incorporados no óxido anódico. Consequentemente, estudos *in vivo* [2] mostram que a incorporação de iões cálcio no óxido criam pontos de nucleação favorecida para o posterior crescimento ósseo, revelando, não só capacidade de melhorar a resposta óssea qualitativamente, mas também quantitativamente.

2.4. Referências Bibliográficas

- [1] J. T. Filho, "Modificação superficial de Titânio para a produção de implantes," Mestrado em Ciências em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil, 2007.
- [2] L. E. S. C. Pinto, "Tratamento químico da superfície de implantes de Titânio," Mestrado em Ciência dos Materiais, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, Brasil, 2006.
- [3] R. V. Gonçalves, "Síntese e aplicação de nanotubos de óxido de Tântalo fabricados por anodização: um promissor fotocatalisador para fotodegradação de Hidrogênio," Doutorado em Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Rio Grande do Sul, Brasil, 2012.
- [4] N. K. Allam, X. J. Feng, and C. A. Grimes, "Self-assembled fabrication of vertically oriented Ta₂O₅ nanotube arrays, and membranes thereof, by one-step tantalum anodization," *Chemistry of Materials*, vol. 20, pp. 6477-6481, 2008.
- [5] Q. Lu, S. Mato, P. Skeldon, G. Thompson, D. Masheder, H. Habazaki, and K. Shimizu, "Anodic film growth on tantalum in dilute phosphoric acid solution at 20 and 85°C," *Electrochimica Acta*, vol. 47, pp. 2761-2767, 2002.
- [6] S. E. Kim, J. H. Lim, S. C. Lee, S.-C. Nam, H.-G. Kang, and J. Choi, "Anodically nanostructured titanium oxides for implant applications," *Electrochimica Acta*, vol. 53, pp. 4846-4851, 2008.
- [7] S. Cui-Cui, C. Yun-Yu, D. En-Mei, and L. Chang-Hao, "Tunable structural color of anodic tantalum oxide films," *Chinese Physics B*, vol. 21, p. 088101, 2012.
- [8] T. T. T. Thuy, "Fabrication and characterization of nanoporous anodic Aluminium oxide," Projeto Individual do Mestrado Integrado em Engenharia de Materiais, Universidade do Minho, Guimarães, Portugal, 2011.
- [9] E. S. Júnior, "Anodização de Titânio comercialmente puro para aplicações biomédicas," Mestrado em Ciências em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil, 2005.
- [10] O. Kerrec, D. Devilliers, H. Groult, and M. Chemla, "Dielectric properties of anodic oxide films on tantalum," *Electrochimica Acta*, vol. 40, pp. 719-724, 1995.
- [11] K. Shimizu, G. Brown, H. Habazaki, K. Kobayashi, P. Skeldon, G. Thompson, and G. Wood, "Direct observation of anodic films formed on tantalum in concentrated phosphoric and sulphuric acid solutions," *Corrosion science*, vol. 40, pp. 963-973, 1998.
- [12] J. E. Barton, C. L. Stender, P. Li, and T. W. Odom, "Structural control of anodized tantalum oxide nanotubes," *J. Mater. Chem.*, vol. 19, pp. 4896-4898, 2009.
- [13] S. G. Byeon and Y. Tzeng, "High-performance tantalum oxide capacitors fabricated by a novel reoxidation scheme," *Electron Devices, IEEE Transactions on*, vol. 37, pp. 972-979, 1990.
- [14] S. Duenas, E. Castan, J. Barbolla, R. Kola, and P. Sullivan, "Tantalum pentoxide obtained from TaN_x and TaSi₂ anodisation: an inexpensive and thermally stable high k dielectric," *Solid-State Electronics*, vol. 45, pp. 1441-1450, 2001.
- [15] Q. Lu, S. Mato, P. Skeldon, G. Thompson, and D. Masheder, "Dielectric properties of anodic films formed on sputtering-deposited tantalum in phosphoric acid solution," *Thin Solid Films*, vol. 429, pp. 238-242, 2003.
- [16] J. Albella, I. Montero, M. Fernandez, C. Gomez-Aleixandre, and J. Martinez-Duart, "Double anodization experiments in tantalum," *Electrochimica Acta*, vol. 30, pp. 1361-1364, 1985.
- [17] I. Sieber, H. Hildebrand, A. Friedrich, and P. Schmuki, "Initiation of tantalum oxide pores grown on tantalum by potentiodynamic anodic oxidation," *Journal of electroceramics*, vol. 16, pp. 35-39, 2006.
- [18] W. Wei, J. Macak, and P. Schmuki, "High aspect ratio ordered nanoporous Ta₂O₅ films by anodization of Ta," *Electrochemistry Communications*, vol. 10, pp. 428-432, 2008.

- [19] H. A. El-Sayed, H. M. Molero, and V. I. Birss, "The impact of fabrication conditions on the quality of Au nanoparticle arrays on dimpled Ta templates," *Nanotechnology*, vol. 23, p. 435602, 2012.
- [20] H. El-Sayed, S. Singh, M. T. Greiner, and P. Kruse, "Formation of highly ordered arrays of dimples on tantalum at the nanoscale," *Nano letters*, vol. 6, pp. 2995-2999, 2006.
- [21] H. A. El-Sayed and V. I. Birss, "Controlled interconversion of nanoarray of Ta dimples and high aspect ratio Ta oxide nanotubes," *Nano letters*, vol. 9, pp. 1350-1355, 2009.
- [22] X. Wang, S. Zhang, and L. Sun, "A Two-step anodization to grow high-aspect-ratio TiO₂ nanotubes," *Thin Solid Films*, vol. 519, pp. 4694-4698, 2011.

3

Materiais e métodos

Este capítulo incide sobre a técnica de produção dos revestimentos e as suas principais variantes. É feita uma descrição detalhada da deposição dos filmes produzidos, bem como do procedimento de funcionalização superficial por anodização. Por último é ainda apresentada e especificada a metodologia utilizada para avaliar o comportamento biológico das diferentes amostras.

3.1. Técnicas de deposição de revestimentos

3.1.1. Deposição física em fase de vapor

A deposição física de vapores (PVD do inglês *Physical Vapour Deposition*) consiste num grupo de técnicas de processamento de revestimentos que permite a deposição, por via física, de uma fase de vapor, conseguida a partir de um alvo, que irá condensar num substrato. A fase de vapor pode ser obtida por evaporação térmica, por feixe de eletrões ou fotões ou por pulverização, através da colisão de partículas energéticas.

Nas técnicas de PVD, os átomos em fase de vapor reagem facilmente com gases reativos, tal como N₂, O₂, C, entre outros. Por este motivo, é necessário acoplar um sistema de alto vácuo capaz de atingir baixas pressões, de forma a remover as impurezas presentes no interior da câmara de deposição. Existem várias técnicas de PVD, mas a pulverização catódica é o processo mais utilizado com aplicação em inúmeras áreas, tal como em revestimentos decorativos, protetores ou termocromáticos, filmes para painéis solares ou para aplicações biomédicas. A sua versatilidade é o principal motivo da sua grande utilização [1].

3.1.1.1. Pulverização catódica

A pulverização catódica (do inglês *sputtering*) baseia-se na formação de um plasma gasoso numa atmosfera rarefeita, através da aplicação de uma diferença de potencial entre dois elétrodos: cátodo (alvo) e o ânodo (porta-substratos) [2].

Na atmosfera gasosa quando é aplicada uma diferença de potencial esta origina uma descarga elétrica entre o cátodo e o ânodo que resulta na ionização do gás inerte. Os iões gerados pela descarga são acelerados pela diferença de potencial existente e ao colidirem com o alvo vão remover átomos da superfície do mesmo. Os átomos vão sair em todas as trajetórias, entre as quais irão encontrar o substrato e condensar na sua superfície formando um filme fino. Simultaneamente à remoção dos átomos da superfície do alvo, são emitidos eletrões secundários que são imediatamente acelerados pelo campo elétrico. Desta forma os eletrões vão colidir com o gás inerte e desempenhar um papel fundamental na manutenção do plasma. Ao fenómeno de remoção de átomos da superfície do alvo, por colisão dos iões do gás inerte, dá-se o nome de pulverização, como ilustrado na Figura 3.1.

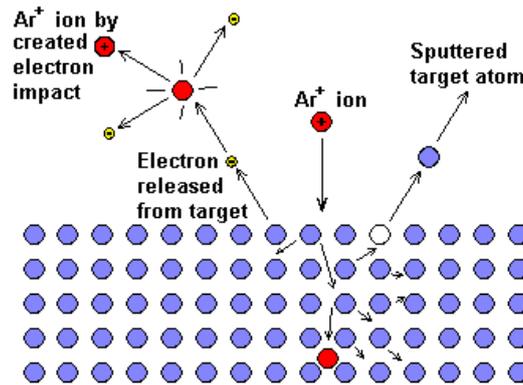


Figura 3.1: Esquema ilustrativo do fenômeno de pulverização [2].

O princípio físico desta técnica reside na transferência do momento linear entre os íons do gás neutro e os átomos do alvo. O gás inerte utilizado, na maioria dos casos, é o argônio (Ar) uma vez que é um gás com uma grande quantidade de massa e com grande capacidade de transferir momento linear, relativamente à maioria dos materiais utilizados em revestimentos. Por esta razão, o Ar permite otimizar o rendimento de pulverização.

A principal vantagem desta técnica prende-se com o facto de a pulverização ser eficiente em toda a superfície do alvo, devido à uniformidade da descarga, com ionização do gás envolvendo todo o alvo. Todavia, a baixa taxa de deposição, em comparação com outras técnicas de deposição, e o bombardeamento do porta-substrato com eletrões secundários muito energéticos, que leva ao aquecimento deste, constituem as principais desvantagens da técnica. A simples aplicação de um potencial negativo no porta-substratos reduz eficazmente o bombardeamento eletrónico no alvo. Também o bombardeamento iónico no substrato é intensificado o que promove a densificação do filme que resulta num revestimento com melhores propriedades [1].

3.1.1.1.1. Pulverização catódica em modo magnetrão

A pulverização catódica em magnetrão é uma vertente do processo anterior, que visa a deposição de revestimentos com taxas de deposição superiores. Nesta técnica aplica-se um campo magnético, perpendicular ao campo elétrico e paralelo ao alvo. Este fenómeno vai confinar os eletrões num circuito fechado na proximidade do alvo, funcionando como “armadilha” para os mesmos. A introdução de um campo magnético permite restringir a localização do plasma e o facto de os eletrões percorrerem trajetórias helicoidais provoca um aumento da probabilidade de ionização do gás naquela zona. Com este processo reduz-se o bombardeamento eletrónico do porta-substratos evitando assim o seu aquecimento. A principal desvantagem desta técnica

relaciona-se com a utilização ineficiente da superfície do alvo uma vez que os eletrões ficam restringidos a uma zona específica [3].

Existem dois tipos de configurações possíveis dos magnetrões: configuração convencional (magnetrões balanceados) e configuração com magnetrões não balanceados. A principal diferença entre ambas reside na região onde o plasma fica confinado, como se pode ver na Figura 3.2.

Na configuração convencional os magnetrões têm intensidades de campo magnético iguais, o que restringe o plasma na zona do campo. Caso a distância do porta-substratos seja pequena ($< 60\text{mm}$) os filmes em crescimento vão ser alvo de um grande bombardeamento eletrónico. Isto pode ser resolvido com a aplicação de uma polarização negativa no porta-substratos.

Na configuração com magnetrões não balanceados o bombardeamento do filme será superior devido à orientação mais alargada das linhas do campo magnético. A configuração do tipo 1 tem o polo central mais intenso que os exteriores. Na configuração do tipo 2 verifica-se o contrário. Os polos exteriores são os mais intensos. Neste caso específico a densidade de corrente iónica no porta-substratos aumenta significativamente [1].

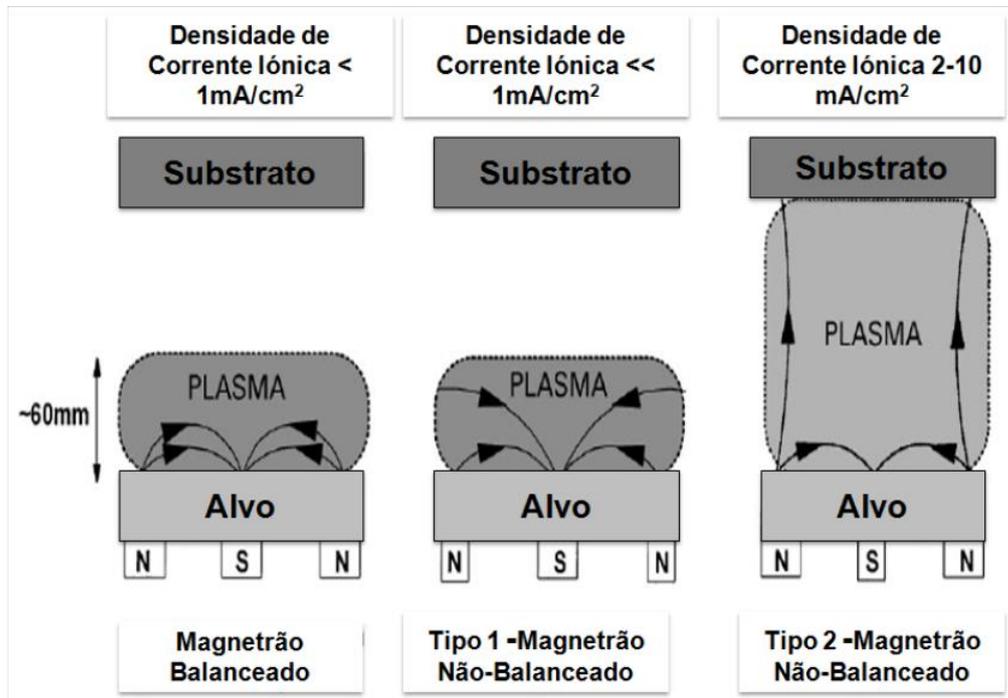


Figura 3.2: Esquema representativo dos tipos de configuração dos magnetrões, adaptado de [3].

3.1.1.1.2. Pulverização catódica reativa

A pulverização catódica reativa difere da técnica mãe pelo facto de se utilizar, além do gás inerte, um ou mais gases reativos (N_2 , O_2 , C) destinados a fazer parte da composição do revestimento [4]. Todo o princípio físico da técnica é igual (Figura 3.3), porém a introdução de gases reativos vai promover a reação química destes com os átomos pulverizados da superfície do alvo, formando compostos complexos.

Efetivamente, a grande maioria dos materiais, quando são pulverizados do alvo revelam-se altamente reativos podendo facilmente combinar-se com gases não nobres que possam existir no interior da câmara. Parte deste fenómeno, a grande necessidade de evacuar a câmara e fazer a deposição a baixa pressão, de forma a controlar a quantidade de gás existente no interior da câmara. A principal desvantagem desta modalidade da pulverização relaciona-se com o facto de, no interior da câmara de deposição, ocorrerem reações químicas complexas que não podem ser controladas. Juntamente com a possibilidade destas reações químicas poderem ocorrer na superfície do alvo, antes da pulverização. Este fenómeno reduz drasticamente o rendimento de pulverização do alvo, afetando a taxa de deposição, a morfologia e todo o crescimento do revestimento [1].

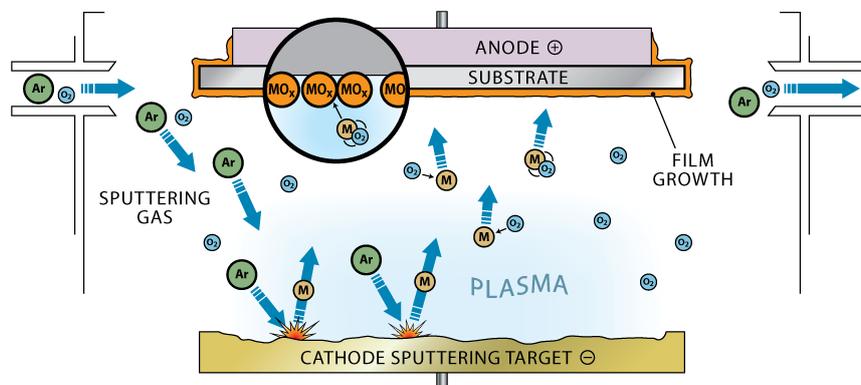


Figura 3.3: Esquema representativo da pulverização catódica reativa [4].

3.2. Produção dos revestimentos

Neste trabalho a deposição de revestimentos à base de tântalo (Ta) foi realizada pela técnica de pulverização catódica reativa em magnetron. Os filmes finos foram produzidos com recurso ao sistema de deposição existente no Laboratório de Revestimentos Funcionais II, do Departamento de Física, Campus de Azurém da Universidade do Minho.

O sistema de deposição é de aço inoxidável e é constituído por uma antecâmara, onde são colocadas as amostras, e a câmara deposição propriamente dita. Faz parte ainda do sistema de deposição o sistema de vácuo que é o responsável pelas baixas pressões de trabalho. O sistema de vácuo associado à câmara principal é constituído por uma bomba mecânica rotativa, que realiza vácuo primário (1Pa) e uma bomba turbomolecular, que realiza vácuo secundário (2E-4Pa). Elementos fundamentais para o sistema de deposição funcionar são as fontes de corrente, que são responsáveis pela descarga e manutenção do plasma. Existem ainda outros equipamentos auxiliares como os medidores de pressão, termopar, sistema de refrigeração e controladores dos fluxos de gases.

Dentro da câmara de deposição encontram-se dois magnetrões assimétricos não balanceados em configuração tipo 2, o porta-substratos (com possibilidade de rotação), a resistência de aquecimento e o *shutter*, tal como apresentado na Figura 3.4.

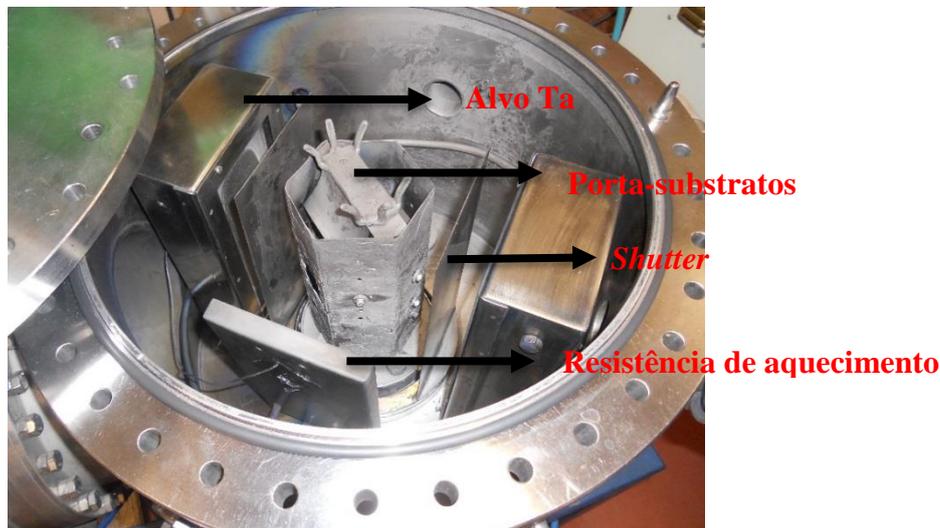


Figura 3.4: Interior da câmara de deposição.

3.2.1. Materiais

De forma a caracterizar por diferentes técnicas os revestimentos produzidos, foram utilizados diferentes substratos nas deposições. Nomeadamente, foram depositados revestimentos sobre aço inoxidável 316 L (AISI), cuja composição química encontra-se no Anexo I e silício monocristalino (Si) com orientação (100). A Tabela 3.1 faz a correspondência entre a caracterização efetuada e o tipo de substrato utilizado.

Tabela 3.1: Substratos utilizados nas diferentes caracterizações.

Substrato	Técnica de processamento/caracterização
Aço 316 L (AISI)	Anodização, testes biológicos, ângulo de contacto, SEM-EDS, e teste de adesão.
Si (100)	EPMA, XRD, SEM-EDS, AFM e Nano-indentação.

A escolha do aço inox 316L relaciona-se com um dos objetivos deste trabalho. Depositar revestimentos bioativos num substrato mais barato que o material utilizado na indústria, Ti-cp. E apesar de a sua biocompatibilidade ser discutível, com o revestimento pretende-se eliminar a libertação de compostos possivelmente tóxicos para o organismo, sendo por conseguinte a decisão economicamente mais interessante. No que diz respeito à aplicação, implantes dentários, como já foi discutido anteriormente as superfícies rugosas favorecem a osteointegração. Contudo, nesta fase inicial da investigação pretende-se estudar o comportamento do revestimento, minimizando o efeito do substrato. Pelo que todos os aços utilizados foram previamente polidos até terem um acabamento superficial final espelho, passando pelo desbaste nas lixas de 1200 e 2500mesh, seguido do polimento com pasta de diamante de 3 μm . O polimento foi sempre efetuado no dia anterior à deposição. A dimensão dos aços utilizados foi de 2x2cm².

3.2.2. Condições experimentais da deposição

No presente trabalho foram realizadas duas séries de deposição. A primeira com uma densidade de corrente de 10mA/cm² e a segunda com a densidade de corrente de 5mA/cm², com incorporação de diferentes teores de oxigénio. Esta adição visa estudar a influência do teor de oxigénio na evolução da estrutura cristalina e avaliar quais as consequências a nível de morfologia e consequentemente a nível de molhabilidade, energia superficial, etc.

O gás de trabalho foi o Árgon (Ar). Para a deposição das amostras foi utilizado um alvo de Tântalo (99,99% pureza, FHR) com as dimensões de 200x100mm². Uma vez que a câmara estava configurada para utilizar dois alvos durante a deposição, no magnetrão oposto ao do alvo de Ta, esteve um alvo de Ti, ao qual não foi aplicado qualquer tipo de corrente durante a deposição.

Antes de se iniciar as deposições propriamente ditas, foram realizadas duas curvas de histerese de modo a seleccionar as condições de deposição adequadas ao desejado. Em seguida e de um modo geral, todos os revestimentos foram produzidos seguindo as mesmas etapas experimentais:

- Limpeza do alvo e dos substratos (“*etching*”);
- Deposição de uma intercamada de Ta (para os filmes de óxido);
- Deposição do revestimento.

Mantiveram-se constantes alguns parâmetros de deposição tais como:

- Temperatura na resistência de aquecimento da câmara – 473K;
- Rotação do porta-substratos – 7rpm;
- Distância entre o alvo e os substratos – 80mm;
- Pressão de base da câmara - $\approx 7 \times 10^{-4}$ Pa.

3.2.2.1. *Limpeza do alvo e dos substratos - etching*

Antes de iniciar a deposição é primordial remover o máximo de impurezas à superfície do alvo, de forma a não contaminar os revestimentos, mas também dos substratos, de modo a reduzir os problemas de adesão do revestimento. Por estas razões, a primeira fase da deposição é o *etching*, que visa remover os óxidos de passivação na superfície do alvo e dos substratos. Este procedimento foi realizado simultaneamente no alvo e no porta-substratos, associado a uma fonte DC e a uma fonte DC pulsada respetivamente. Durante este processo o *shutter* estava colocado em frente dos alvos. As condições experimentais da limpeza encontram-se na Tabela 3.2.

Tabela 3.2: Parâmetros do “*etching*”.

Fluxo de Ar (sccm)	180
Densidade corrente DC no alvo (mA/cm²)	0,5
Corrente na fonte pulsada (A)	0,48
Duração do pulso (ns)	1536
Frequência na fonte pulsada (kHz)	200
Tempo (s)	900
Pressão de trabalho (Pa)	1,35

3.2.2.2. *Deposição da intercamada*

Este procedimento só foi realizado na deposição de revestimentos com incorporação de O, uma vez que tem como principal objetivo melhorar a adesão dos revestimentos de TaO_x. De facto, o

Ta revela um coeficiente de expansão térmica mais próximo ao do substrato, aço inox 316L, comparativamente aos óxidos cerâmicos de Ta.

Desta forma, após a limpeza do alvo e dos substratos, foi depositada a intercamada com aproximadamente 200nm. Neste caso o alvo de Ta continua associado a uma fonte corrente DC. Mas no porta-substratos, que está ligado a uma fonte DC pulsada, a fonte passa a trabalhar em modo contínuo de forma a aplicar continuamente uma polarização negativa. O fluxo de argon, a temperatura e a rotação do porta-substratos foram sempre mantidos constantes. As condições de deposição da intercamada estão apresentadas na Tabela 3.3.

Tabela 3.3: Parâmetros da deposição da intercamada.

Fluxo de Ar (sccm)	80
Densidade corrente DC no alvo (mA/cm²)	10
Potencial na fonte pulsada (V)	-75
Tempo (s)	360
Pressão de trabalho (Pa)	0,59

3.2.2.3. *Deposição dos revestimentos*

No que diz respeito aos revestimentos propriamente ditos, como já foi referido anteriormente foram realizadas duas séries de deposição. A primeira com uma densidade de corrente de 10mA/cm² e a segunda com a densidade de corrente de 5mA/cm², com incorporação de diferentes teores de oxigénio. Dentro dos revestimentos de TaO_x, no óxido com o maior fluxo de O₂ foi necessário diminuir para metade a densidade de corrente no alvo, de forma a ser atingido o regime reativo na deposição. Por consequência o tempo de deposição deste revestimento foi duplicado, na tentativa de manter aproximadamente constante a espessura dos revestimentos. Esta decisão teve em consideração o resultado das curvas do potencial no alvo em função do fluxo de O₂, que irão ser discutidas posteriormente. As restantes condições da deposição mantiveram-se constantes e estão apresentadas na Tabela 3.4.

Tabela 3.4: Parâmetros da deposição dos revestimentos.

Fluxo de Ar (sccm)	80
Densidade corrente DC no alvo (mA/cm ²)	10 / 5
Potencial na fonte pulsada (V)	-75
Tempo (s)	7200 / 14400
Pressão de trabalho (Pa)	0,6 – 1,3
Fluxo de O ₂ (sccm)	0-10 / 13

Na Tabela 3.5 são classificadas as amostras de acordo com as condições experimentais.

Tabela 3.5: Designação dos revestimentos produzidos associado às condições de deposição.

Série	Designação	Fluxo de O ₂ (sccm)	Densidade de corrente no alvo (mA/cm ²)	Tempo de deposição (s)
Série 1	Ta	0	10	7200
	11% at. O	2	10	7200
	17% at. O	4	10	7200
	27% at. O	6	10	7200
	35% at. O	8	10	7200
	43% at. O	10	10	7200
Série 2	70% at. O	13	5	14400

3.3. Anodização

A nanofuncionalização do Ta é um dos grandes objetivos deste trabalho. Pretende-se nanoestruturar a superfície dos revestimentos, visando obter uma superfície com porosidade controlada, de forma a melhorar a osteointegração. A metodologia selecionada para obter a porosidade desejada foi por via química, sendo esta a técnica de anodização.

A primeira fase desta tarefa foi o desenvolvimento de todo o sistema de anodização. O princípio da anodização baseia-se na aplicação de um potencial entre um cátodo (elétrodo) e um ânodo (amostra), num meio eletrólito. À partida ressalta a necessidade de uma fonte de tensão para aplicação do potencial, um cátodo e uma célula eletroquímica. O cátodo selecionado foi um elétrodo de carbono uma vez que apresenta um bom compromisso entre potencial de redução versus preço. No caso da fonte e salientando que nada havia sido feito no grupo de investigação sobre a anodização de Ta foi selecionada uma fonte DC com a possibilidade de aplicação de uma

gama alargada de potenciais, até 200V (atendendo ao potencial de limite de colapso do Ta encontrado na literatura [5]). A fonte utilizada foi uma fonte do Departamento de Física, associada ao Laboratório de Revestimentos Funcionais II, com uma gama de potenciais entre 0-240V. Uma vez que a fonte era analógica, de forma a controlar mais facilmente o potencial aplicado e a intensidade de corrente medida, foram utilizados dois multímetros, um em modo voltímetro e outro em modo amperímetro. O circuito elétrico correspondente ao sistema de anodização encontra-se esquematizado na Figura 3.5.

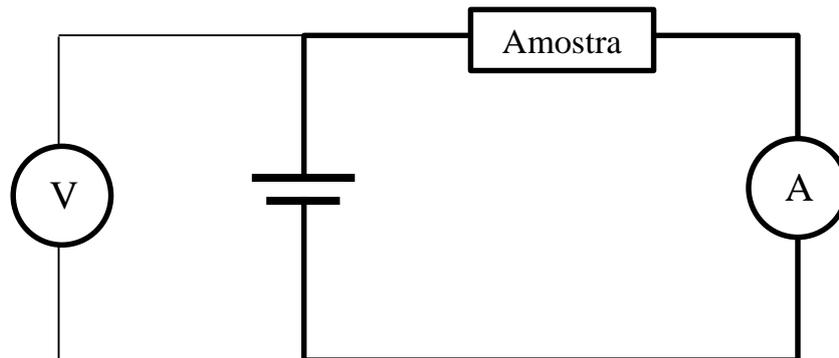


Figura 3.5: Esquema do circuito elétrico associado ao sistema de anodização utilizado.

No que diz respeito à célula eletroquímica, foi dimensionada especificamente para esta aplicação. Foram tidas em conta algumas considerações de forma a garantir o melhor decorrer do procedimento experimental. O material da célula teria de, obrigatoriamente, resistir ao ataque químico. Dentro dos vários tipos de materiais, a sua produção e o custo, os materiais poliméricos são os eleitos nestes casos. Dentro desses o polipropileno e o polietileno de alta densidade destacam-se por apresentar grande resistência ao ataque químico. O material escolhido foi o polipropileno. O tamanho da célula foi dimensionado da forma mais reduzida possível, para redução de gastos e consequentemente otimização de custos, tendo sempre em conta a facilidade de utilização. A Figura 3.6 apresenta o modelo da célula dimensionada. A ficha técnica dos dois componentes, caixa de anodização e tampa, encontram-se no Anexo II.

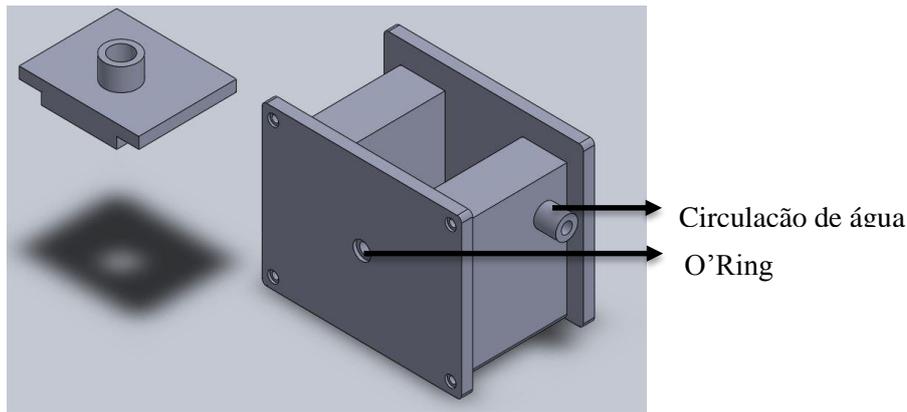


Figura 3.6: Modelo 3D da célula eletroquímica dimensionada.

Pela Figura 3.6 é visível que a tampa tem um orifício, destinado a colocar o cátodo. Também se pode observar que existe uma saída lateral na caixa que visa a possibilidade de circulação de água, para ajuste de temperatura. Existe ainda uma posição própria para ser colocada a superfície da amostra a anodizar. A reentrância visível nessa posição destina-se à colocação de um O'ring para vedar completamente o sistema e não haver fugas do eletrólito de anodização. Também o material deste O'ring foi selecionado tendo em conta a utilização de ácidos fortes. Mais uma vez os materiais poliméricos foram os eleitos. Neste caso foi selecionado o Viton um elastómero visto que deve ser deformável. A amostra é fixada e pressionada por uma contrachapa do mesmo material da caixa e presa por parafusos nas extremidades da célula. O contacto elétrico é garantido por um fio de cobre. A montagem da célula de anodização encontra-se apresentada na Figura 3.7, tal como o sistema de anodização. Foi ainda acoplado ao sistema uma placa de agitação magnética de maneira ao eletrólito de anodização estar em constante movimento, uniformizando a composição do eletrólito bem como a temperatura em contacto com a superfície da amostra.



Figura 3.7: Montagem do sistema de anodização utilizado neste trabalho.

3.3.1. Condições experimentais da anodização

Para a realização dos ensaios, em primeiro lugar foi necessário limpar a superfície das amostras, pelo que foi efetuada uma limpeza em ultrassons de 10min em água destilada, mais 10min em etanol e por último 10min em acetona.

Posteriormente é montada a célula eletroquímica (Figura 3.7). Junto à amostra (elétrodo de trabalho) é colocado um fio de cobre (condutor) de modo ser possível aplicar uma diferença de potencial ao circuito. Finalmente é adicionado o eletrólito de modo a cobrir totalmente a superfície em estudo ($\approx 50\text{ml}$). A distância entre o elétrodo de carbono e a amostra é $\approx 30\text{mm}$, sendo que o eletrólito está em constante agitação.

O eletrólito escolhido foi uma mistura de $\text{H}_2\text{SO}_4(95-98\%)$ com $\text{HF}(48\%)$. Quer a composição quer a concentração do eletrólito foram alvos de estudo no presente trabalho. Outros parâmetros de anodização como o potencial, o tempo e o procedimento de anodização (número de passos utilizados) foram igualmente estudados. Este estudo visou avaliar a influência de cada parâmetro de anodização na morfologia/topografia obtida. Sendo que principal objetivo é a obtenção de uma matriz porosa muito ordenada.

Depois de otimizados todos os parâmetros acima mencionados, foram preparadas amostras para os testes biológicos. Ao procedimento otimizado foi, numa segunda fase, adicionado ao eletrólito de anodização hidróxido de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) de forma a estudar a influência da incorporação de iões de Ca^{2+} no óxido anódico na osteointegração. Na realidade, seria expectável que fosse adicionado fosfato de cálcio ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) ao eletrólito. Porém, devido ao seu elevado produto de solubilidade, traduzido por baixa solubilidade em fluidos, não foi possível a sua utilização. Embora o $\text{Ca}(\text{OH})_2$ apresente um produto de solubilidade baixo, é superior ao do $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. De acordo com a literatura, molaridades de $0,0013\text{M}$ de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ não revelaram benefícios na osteointegração. Por esta razão, hidróxido de sódio adicionado foi em $0,01\text{M}$ o que causou um pouco de turbidez ao eletrólito, devido à baixa solubilidade. Não se adicionou uma quantidade maior para também não alterar em grande escala a dinâmica da anodização, em consequência da modificação das reações químicas [6].

Os ensaios foram realizados à temperatura ambiente, em agitação constante. A Tabela 3.6 apresenta a nomenclatura das amostras anodizadas e respetivos parâmetros de anodização em estudo.

Tabela 3.6: Nomenclatura das amostras associada aos parâmetros de anodização.

Amostra	N.º passos	Tempo (min)	Potencial (V)	Eletrólito	Pré-tratamento	Ataque químico
1	1	15	20	0,3M H ₂ SO ₄	--	--
2	1	30	20	0,3M H ₂ SO ₄	--	--
3	1	45	20	0,3M H ₂ SO ₄	--	--
4	1	60	20	0,3M H ₂ SO ₄	--	--
5	1	15	10	0,3M H ₂ SO ₄	--	--
6	1	15	15	0,3M H ₂ SO ₄	--	--
7	1	15	25	0,3M H ₂ SO ₄	--	--
8	1	15	30	0,3M H ₂ SO ₄	--	--
9	1	5	25	0,5M H ₂ SO ₄	--	--
10	1	5	25	1M H ₂ SO ₄	--	--
11	1	5	25	0,5M H ₂ SO ₄ + 0,1M HF	--	--
12	1	5	25	0,5M H ₂ SO ₄ + 0,5M HF	--	--
13	1	5	25	1MH ₂ SO ₄ + 0,5M HF	--	--
14	1	5	15	16,4M H ₂ SO ₄ + 3M HF	--	--
15	2	5+5	25+15	“13+15”	16,4M H ₂ SO ₄ + 3M HF	--

16	2	5+5	25+15	“13+15”	3M HF	--
17	2	5+5	25+15	“13+15”	0,3M NaOH	--
18		5+5	25+15	“13+15”	0,3M NaOH	16,4M H ₂ SO ₄ + 3M HF
19	2	5+5	25+15	“13+15”	0,3M NaOH	3M HF
20	2	5+5	25+15	“13+15”	0,3M NaOH	8% H ₃ PO ₄ + 1,8% CrO ₃ (p/p)
21	2	5+5	25+15	“13+15”	0,3M NaOH	8% H ₃ PO ₄ + 1,8% CrO ₃ (p/p)
22	2	5+5	25+15	“13”+ 10M H ₂ SO ₄ + 3M HF	0,3M NaOH	8% H ₃ PO ₄ + 1,8% CrO ₃ (p/p)
23	2	5+2	25+15	“13 + 15”		8% H ₃ PO ₄ + 1,8% CrO ₃ (p/p)

3.4. Testes *in vitro*

A validação do trabalho foi efetuada através de testes biológicos preliminares. Para a realização dos ensaios, em primeiro lugar é necessário limpar a superfície das amostras. Sobre este ponto, nas amostras selecionadas foi efetuada uma limpeza de 10min imersas em etanol (70% vol.) e 10min imersas em água destilada e secas com ar quente.

De seguida as amostras foram imersas em SBF (\approx 25ml), à temperatura de 37°C, durante 14 dias, em agitação para não haver deposição de iões no fundo. Para cada amostra diferente foram imersas 4 amostras e houve sempre uma amostra controlo, isto significa sem imersão em SBF. Ao fim de 2 e 24 horas, 7 e 14 dias cada uma das anteriores foi retirada [7, 8]. No final foram armazenadas em caixas de poços e foram postas a secar num exsiccador. Todo este procedimento foi repetido 2 vezes para cada amostra, em diferentes dias para despistar influências esporádicas relacionadas com o meio ambiente e para validar estatisticamente os resultados. Assim foi possível estudar a tendência para a osteointegração ao longo do tempo. A composição do SBF

encontra-se no Anexo III, sendo que a preparação da solução seguiu o protocolo descrito por T. Kokubo e H. Takadama [9].

O estudo do comportamento biológico foi realizado através da técnica de difração de energias dispersivas de raios X (EDS). A técnica permite quantificar a composição química superficial, onde se teve por objetivo principal observar a evolução dos iões Ca^{2+} e P^{5+} , que dará uma ideia da aptidão da superfície para trocar iões com o fluido corporal. O Ti – cp grau 2 foi utilizado como grupo de controlo. As amostras estudadas foram:

- Ti – cp como grupo de controlo;
- Ta padrão (como depositada) (Ta);
- Ta anodizado (Ta A);
- Ta anodizado com $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (Ta A $\text{Ca}(\text{OH})_2$);
- 70% at. O padrão (como depositado) (70% at. O);

3.5. Referências Bibliográficas

- [1] S. Carvalho, "Propriedades mecânicas e características microestruturais de filmes finos nanocompósitos de (Ti,Al,Si)N preparados por pulverização catódica em magnetron," Doutoramento em Física, Universidade do Minho, Braga, Portugal, 2004.
- [2] (20-04-2013). *Sputter deposition*. Available: http://www.oxford-vacuum.com/background/thin_film/sputtering.htm
- [3] F. A. D. Oliveira, "Influência dos fluidos corporais no desgaste de próteses ortopédicas revestidas com filmes de Ag-TiCN e Ag,Au-TiCN," Dissertação de Mestrado em Engenharia de Materiais Universidade do Minho, Guimarães, 2011.
- [4] (20-04-2013). *Technology*. Available: <http://clearmetalsinc.com/technology/>
- [5] J. Albella, I. Montero, M. Fernandez, C. Gomez-Aleixandre, and J. Martinez-Duart, "Double anodization experiments in tantalum," *Electrochimica Acta*, vol. 30, pp. 1361-1364, 1985.
- [6] E. S. Júnior, "Anodização de Titânio comercialmente puro para aplicações biomédicas," Mestrado em Ciências em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil, 2005.
- [7] S.-J. Ding, "Properties and immersion behavior of magnetron-sputtered multi-layered hydroxyapatite/titanium composite coatings," *Biomaterials*, vol. 24, pp. 4233-4238, 2003.
- [8] E. v. d. Wal, J. Wolke, J. Jansen, and A. Vredenberg, "Initial reactivity of rf magnetron sputtered calcium phosphate thin films in simulated body fluids," *Applied surface science*, vol. 246, pp. 183-192, 2005.
- [9] T. Kokubo and H. Takadama, "How useful is SBF in predicting in vivo bone bioactivity?," *Biomaterials*, vol. 27, pp. 2907-2915, 2006.

4

Descrição das técnicas de caracterização

Neste capítulo é feita uma descrição sumária das técnicas de caracterização utilizadas. Entre as quais Microanálise por sonda eletrónica (EPMA do inglês *Electron Probe Micro-analyzer*), difração de raios X (XRD do inglês *X-Ray Diffraction*), microscopia eletrónica de varrimento (SEM do inglês *Scanning Electron Microscope*) e espectroscopia de energias dispersivas de raios X (EDS do inglês *Energy Dispersive X-Ray spectroscopy*), microscopia de força atómica (AFM do inglês *Atomic Force Microscope*), teste da gota séssil, teste de adesão e nano-indentação.

De modo conhecer e compreender o comportamento dos revestimentos, foram realizadas várias técnicas para a caracterização dos mesmos. A Tabela 4.1 apresenta sumariamente a correspondência entre a caracterização obtida e a técnica experimental utilizada.

Tabela 4.1: Técnicas experimentais para a caracterização dos revestimentos.

Caracterização do revestimento	Técnica
Composição química	EPMA e EDS
Estrutura	XRD
Espessura	SEM
Morfologia	SEM
Topografia e rugosidade	AFM
Molhabilidade	Teste da gota séssil
Adesão	Teste de adesão
Dureza	Nano-indentação
Módulo Young	Nano-indentação

4.1. Microanálise por sonda eletrónica (EPMA)

A microanálise por sonda eletrónica é uma técnica utilizada para avaliar qualitativamente e quantitativamente a composição elementar presente numa área de análise específica, tipicamente entre $1 - 9\mu\text{m}^2$, de uma amostra.

Nesta técnica, um feixe de eletrões é acelerado através do efeito de Joule e mediante um sistema de lentes eletromagnéticas, o feixe é focado numa zona específica da amostra. Da incidência do feixe de eletrões na superfície da amostra, resultam vários fenómenos, entre as quais a emissão de um conjunto de raios X, com uma energia específica para cada elemento da tabela periódica. A intensidade dos raios X emitidos está diretamente relacionada com a quantidade do elemento associado. A profundidade de análise pode ir de algumas centenas de nanómetros até alguns micrómetros. Esta técnica é realizada por um microscópio eletrónico com um espectrómetro de raios X associado.

As principais vantagens desta técnica passam por não ser destrutiva, possuir uma elevada resolução espacial e revelar alta sensibilidade química (todos os elementos exceto hidrogénio e hélio podem ser detetados). Além de que não exige uma preparação específica das amostras para realizar a análise [1].

No presente trabalho, a composição química elementar foi avaliada no Centro de Engenharia Mecânica da Universidade de Coimbra (CEMUC), por EPMA da marca Cameca, modelo Camebax SX50, equipado com dois espectrómetros de dispersão de comprimento de onda (WDS do inglês Wave Dispersive X ray Spectrometer). A energia do feixe foi de 10keV e 40nA de corrente para todos os elementos. Os resultados refletem a média de 5 medições pontuais.

4.2. Difração de Raios X (XRD)

A difração de raios X é na atualidade uma técnica muito utilizada para caracterizar a microestrutura dos materiais cristalinos. É uma técnica não destrutiva e amplamente utilizada na ciência dos filmes finos pois permite identificar e quantificar a composição física do material em estudo.

Os raios X são ondas eletromagnéticas e por isso têm uma dimensão na ordem de grandeza do Å. Por este motivo, esta técnica baseia-se na forma como a estrutura cristalina difrata ondas eletromagnéticas (raios X), cujo comprimento de onda é da mesma ordem de grandeza das distâncias interatómicas. Quando os raios X incidem numa substância estruturalmente aleatória são dispersos em todas as direções. No entanto, em planos cristalinos relativamente ordenados, verificam-se direções de difração preferenciais sobre as quais se dá interferência construtiva dos raios X. Ao conjunto das ondas refletidas pelos vários planos designa-se feixe difratado e este faz um ângulo 2θ com o feixe incidente, como apresentado na Figura 4.1.

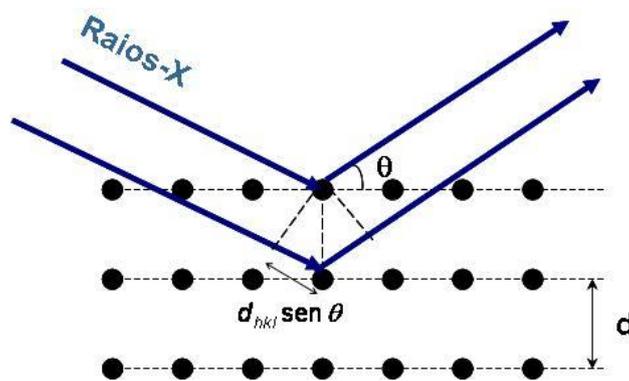


Figura 4.1: Esquema representativo da difração de raios X de uma amostra cristalina, adaptado de [2].

A superfície do cristal não interfere com a difração. O ângulo 2θ com que o feixe é difratado depende do comprimento de onda da radiação e da distância interplanar. Estas condicionantes geométricas definem a Lei de Bragg, apresentada na Equação 4.1.

Equação 4.1: Lei de Bragg, adaptado de [2].

$$n \lambda = 2d \sin \theta$$

Onde:

n – Ordem de difração;

λ – Comprimento de onda dos raios X;

d- distância interplanar;

θ – Ângulo de Bragg.

Através da posição, da intensidade e da forma do pico é possível obter uma variada informação acerca do material em estudo. A posição do pico relaciona-se com a natureza do material e a estrutura cristalina associada, é possível também determinar através da posição do pico a distância interplanar entre os planos cristalográficos, tal como visto na lei de Bragg. A intensidade do pico está diretamente relacionada com a fração volúmica do material que está a difratar, sendo que é afetada pela orientação dos cristais. A forma do pico infere acerca das dimensões, deformações e heterogeneidades do cristal específico.

Esta técnica permite a realização das análises em várias geometrias da difração tal como em modo simétrico Bragg-Brentano (θ - 2θ), modo assimétrico rasante (α - 2θ), entre outros. De um modo geral, as metodologias enunciadas diferenciam-se pelo ângulo de incidência dos raios X na amostra [2].

No decorrer deste trabalho utilizaram-se os dois modos de difração de raios X mencionados em cima. As análises de raios X em modo Bragg-Brentano foram realizadas no Departamento de Ciências da Terra da Universidade do Minho no equipamento modelo *Philips Geiger Counter Diffractometer (PW1710)*. A radiação utilizada foi a $\text{Cu}_{k\alpha}$ ($\lambda = 1,5418\text{\AA}$), com θ - 2θ de 10 - 80° , passo de $0,02\text{nm}$ e tempo por passo de $1,25\text{s}$. Os espectros de raios X em modo rasante foram efetuados no Laboratório SEMAT-UM da Universidade do Minho com um equipamento *Bruker D8 Discover*, a radiação foi $\text{Cu}_{k\alpha}$ ($\lambda = 1,5418\text{\AA}$), com incidência rasante (1°), com θ - 2θ de 10 - 80° , passo de $0,025\text{nm}$ e tempo por passo de 2s .

4.3. Microscopia eletrónica de varrimento (SEM) e espectroscopia de energia dispersiva de Raios X (EDS)

A microscopia eletrónica de varrimento é uma das técnicas mais utilizadas atualmente, pois fornece informação não só sobre a topografia das amostras, como também pode fornecer informação sobre a composição química através da técnica de espectroscopia de energias dispersivas de raios X, acoplada ao mesmo equipamento.

As duas técnicas baseiam-se na incidência de um feixe de eletrões sobre a superfície da amostra e da interação entre ambos resulta a emissão de eletrões/fotões que permitem a obtenção da topografia/composição química da superfície em estudo. A interação do feixe de eletrões com a amostra atinge profundidades relativamente grandes ($\approx 50 - 2000\text{nm}$) dependendo da energia do feixe. Pelo que a análise, aparentemente superficial, pode ser influenciada pelos fotões de camadas mais internas da amostra. A técnica de EDS permite detetar todos os elementos da tabela periódica com número atómico superior a 4 (após o Berílio), sendo que a sua precisão não é muito elevada.

As principais vantagens desta técnica relacionam-se com o facto de se obter informação morfológica/topografia e/ou composição com elevada resolução espacial, numa gama de ampliações e profundidade de campo bastante elevadas. Contudo, para se observar amostras em SEM/EDS é necessário cumprir alguns requisitos. Nomeadamente ter estabilidade em alto vácuo, estabilidade física e química nas condições de observação com um feixe eletrónico. Além da necessidade de condutividade elétrica superficial de forma a haver passagem de eletrões para formar a imagem.

A análise SEM e EDS foi efetuada no SEMAT-UM, Laboratório de Caracterização Avançada em Materiais, da Universidade do Minho, Campus de Azurém, com recurso ao equipamento NanoSEM – FEI Nova 200 (FEG/SEM) e EDAX – Pegasus X4M (EDS/EBSD). Também foi utilizado o microscópico modelo LEICA S360 pertencente ao LabMAT da Universidade do Minho

4.4. Microscopia de força atómica (AFM)

A microscopia de força atómica tem vindo a ser cada vez mais utilizada nos últimos tempos, devido à sua versatilidade e resolução. De facto esta técnica permite avaliar topográficas e medir rugosidades, ou ainda fazer impressão de padrões nos materiais.

O AFM tem por princípio físico o varrimento da superfície da amostra em estudo com recurso a uma ponta fina (*tip*) com dimensões na ordem de grandeza dos micrómetros, com raio de curvatura entre 5 e 10nm.

Esta técnica pode operar em três modos: contacto, toque ou não-contacto. O modo contacto gera uma imagem através das forças de repulsão entre a ponta e a amostra. No modo não-contacto a imagem é efetuada a alguns angströms de distância. No modo toque, através de um elemento piezoelétrico sob a amostra, que ajusta a posição relativa da amostra em relação à ponta de modo a manter a força constante, é feito um mapeamento da superfície em estudo. A ponta percorre a amostra formando uma imagem topográfica da mesma, como apresentado na Figura 4.2.

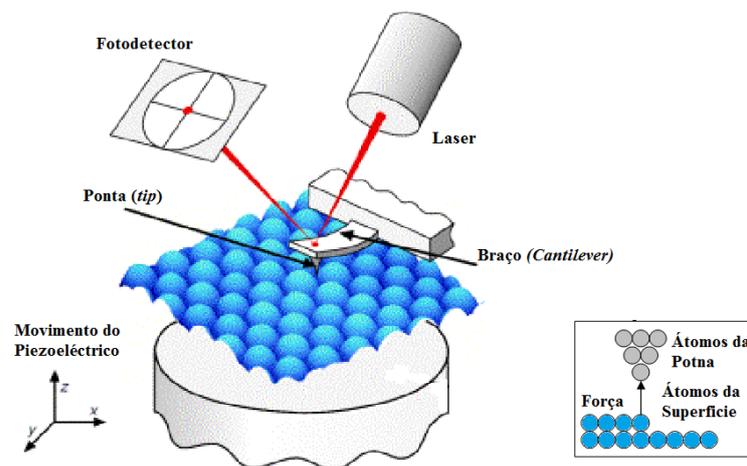


Figura 4.2: Esquema do princípio de funcionamento do AFM, adaptado de [1].

Os valores de rugosidade mais utilizados para estudar a topografia dos materiais em estudo são a rugosidade média (S_a) que resulta da média aritmética da rugosidade da amostra e o desvio médio quadrático (S_p) que deduz, por comparação com o S_a , dentro de um grupo de amostras, a presença de irregularidades acompanhado do seu aumento [1].

O equipamento utilizado foi o microscópio *MultiMode SPM*, controlado pelo sistema *NanoScope III* da *Digital Instruments*, pertencente ao LabMAT da Universidade do Minho. Os resultados derivam de três medições efetuadas para cada amostra. As imagens foram retiradas em modo toque, com uma ponta de Si numa área de $5\mu\text{m}^2$.

4.5. Teste da gota séssil

A energia superficial e molhabilidade dos biomateriais são de extrema importância, pois influencia o seu desempenho biológico sendo determinante na biocompatibilidade. O seu conhecimento permite prever o comportamento do material em estudo, quando inserido no organismo. Nesse sentido a sua avaliação é fulcral para este trabalho. Do contacto entre um sólido e um líquido resultam forças intermoleculares na interface que se manifestam através do ângulo de contacto formado entre as duas fases. O teste da gota séssil consiste em colocar uma gota de líquido na superfície do material sólido e determinar o ângulo de contacto entre as duas fases.

Quando a gota de líquido é pousada em cima da superfície sólida, forma-se uma interface tripla entre o sólido, o líquido e o vapor, sendo que as três tensões superficiais determinam a posição de equilíbrio. O estado de equilíbrio entre as três tensões é atingido quando a relação de Young definida pela Equação 4.2 é verificada.

Equação 4.2: Equilíbrio de Young, adaptado de [3].

$$\gamma_{SV} - \gamma_{SL} = \gamma_{LV} \cos \theta$$

Onde:

γ_{SV} – Tensão entre sólido e vapor;

γ_{SL} – Tensão entre sólido e líquido;

γ_{LV} - Tensão entre líquido e vapor;

θ – Ângulo de contacto.

O ângulo de contacto é formado pela tangente no ponto de interseção entre a tensão liquido-vapor e a tensão sólido vapor e o plano da superfície sólida, como ilustrado na Figura 4.3.

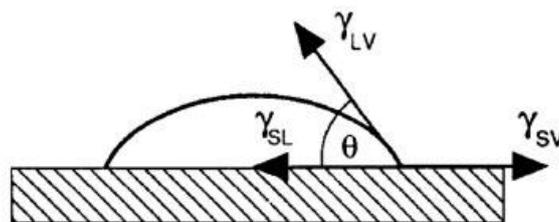


Figura 4.3: Esquema das tensões superficiais formadas entre uma superfície sólida e um líquido, adaptado de [1].

Se o ângulo de contacto for superior a zero $\theta > 0^\circ$, o líquido não se espalha completamente na superfície, mais ainda, oferece alguma resistência a ser espalhado. Quanto maior for o ângulo de contacto, maior será a resistência oferecida pela superfície para espalhar o líquido. Porém, de acordo com a literatura, se $\theta < 65^\circ$ está-se perante uma superfície que é molhada parcialmente pelo líquido. A relação entre as tensões é $\gamma_{SV} > \gamma_{SL} > \gamma_{LV}$. Se $\theta > 65^\circ$ a superfície não é molhada pelo líquido, como se pode observar na Figura 4.3. Neste caso a relação entre as tensões é $\gamma_{SV} < \gamma_{SL} < \gamma_{LV}$ [1]. O valor crítico destes ângulos de contacto não são de todo consensuais na literatura e dependem de autor para autor.

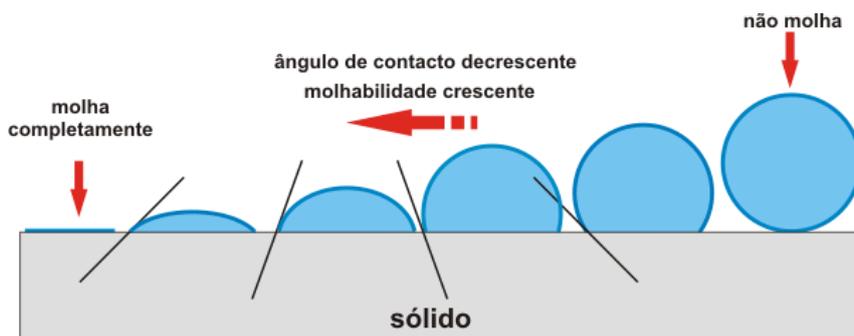


Figura 4.4: Esquema da relação entre o ângulo de contacto e a molhabilidade, adaptado de [1].

Neste trabalho, a medida dos ângulos de contacto foi feita pelo ângulo de contacto estático, com recurso a um goniómetro, através do equipamento OCA 15 Plus, Dataphysics, Germany. Todas as medições foram feitas à temperatura ambiente, com $3\mu\text{l}$ de três líquidos distintos, água ultra pura, formamida e α -bromonaftaleno (cuja energia superficial é perfeitamente conhecida), para todas as amostras. Todos os ensaios foram repetidos oito vezes de modo a validar estatisticamente os resultados. O cálculo da energia superficial teve em consideração a aproximação de Van Oss [3].

4.6. Teste de adesão

A adesão do revestimento é essencial para o desempenho deste qualquer que seja a aplicação final. Dessa forma é importante avaliar a adesão ao substrato que o mesmo exhibe. O teste de adesão consiste em fazer deslizar um indentedor de diamante sobre a superfície revestida e determinar quais as cargas críticas, sejam para as falhas coesivas ou falhas adesivas. O teste de indentação deslizante permite identificar os principais tipos de falhas de um revestimento, bem como a carga crítica a que essas falhas ocorrem, representadas na Figura 4.5.

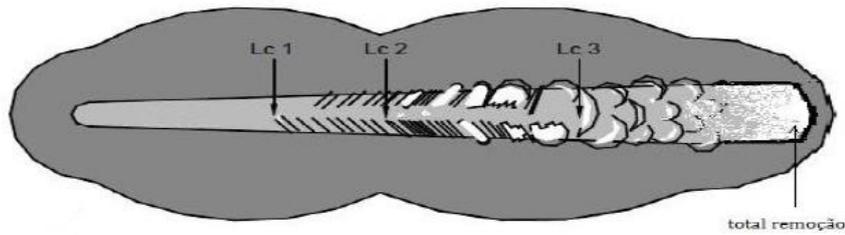


Figura 4.5: Representação esquemática das falhas verificadas por um revestimento, adaptado de [2].

A falha Lc1 é uma falha coesiva e é caracterizada pela ocorrência de deformação plástica resultando na fissuração do filme. A falha Lc2 é uma falha do tipo adesivo mas em pequena escala, esta é caracterizada pela delaminação parcial do revestimento. Finalmente, a falha Lc3 é uma falha do tipo adesivo onde ocorre destruição/delaminação total do filme. O levantamento do filme é repentino e superior a 50%, ficando o substrato exposto devido à carga aplicada [2].

Para testar a carga crítica do revestimento foi realizado teste de adesão deslizante no equipamento *Mikron VCE 500*, com ajuste em três eixos, da Universidade de Coimbra. Os parâmetros do ensaio foram carga de 2-90N, taxa de aplicação de carga de 100N/min e velocidade de deslizamento de 10mm/min.

4.7. Nano-indentação

A caracterização mecânica tem por objetivo estimar algumas propriedades mecânicas fulcrais para o sucesso da aplicação que se pretende. A nano-indentação é uma técnica de medição da dureza e módulo de Young cujo princípio de funcionamento baseia-se na atuação de um indentador sobre a superfície do material. O indentador (neste caso pirâmide de Vickers) vai aplicar uma carga crescente e simultaneamente é feito o registo da profundidade de indentação (h) em função da carga aplicada (P). O valor da dureza (H) pode ser obtido através da relação entre a carga máxima e a área projetada pela indentação no início da descarga, apresentado na Equação 4.3.

Equação 4.3: Relação entre a dureza e a carga da indentação, adaptado de [2].

$$H = \frac{P_{m\acute{a}x}}{A}$$

Onde:

P_{máx} – Carga máxima;

A – Área projetada da indentação.

O módulo de elasticidade é obtido através da relação entre os coeficientes de *Poisson* do revestimento (ν_r) e do indentador (ν_i) com o módulo de elasticidade do indentador (E_i) e o declive da curva de descarga (dh/dP), apresentada na Equação 4.4 [2].

Equação 4.4: Relação para o cálculo do módulo de elasticidade do revestimento, adaptado de [2].

$$E_r = \frac{(1 - \nu_r^2) \sqrt{\pi/24,5}}{2h_p \frac{\partial h}{\partial P} - \frac{(1 - \nu_i^2)}{E_i} \sqrt{\pi/24,5}}$$

Onde:

E_r – módulo Young do revestimento;

ν_r – coeficiente de *Poisson* do revestimento;

E_i – módulo Young do indentador;

ν_i – coeficiente de *Poisson* do indentador;

dh/dP – declive da curva de descarga;

h_p – penetração correspondente a dh/dP .

4.8. Referências bibliográficas

- [1] F. A. D. Oliveira, "Influência dos fluidos corporais no desgaste de próteses ortopédicas revestidas com filmes de Ag-TiCN e Ag,Au-TiCN," Dissertação de Mestrado em Engenharia de Materiais Universidade do Minho, Guimarães, 2011.
- [2] S. Carvalho, "Propriedades mecânicas e características microestruturais de filmes finos nanocompósitos de (Ti,Al,Si)N preparados por pulverização catódica em magnetrão," Doutoramento em Física, Universidade do Minho, Braga, Portugal, 2004.
- [3] C. Van Oss, R. Good, and M. Chaudhury, "The role of van der Waals forces and hydrogen bonds in "hydrophobic interactions" between biopolymers and low energy surfaces," *Journal of colloid and Interface Science*, vol. 111, pp. 378-390, 1986.

5

Apresentação e discussão dos resultados

Este capítulo é dedicado à apresentação, interpretação e discussão dos resultados experimentais obtidos no decorrer desta dissertação. Desde a caracterização elementar dos revestimentos, como a composição química, composição física, morfologia e topografia, à análise da otimização do processo de anodização. A validação do trabalho relaciona-se com a tendência à osteointegração na medida em que este avalia qual a amostra com melhor propensão para a bioatividade.

5.1. Caracterização elementar dos revestimentos

5.1.1. Caracterização física e química

As propriedades dos revestimentos produzidos por pulverização catódica são significativamente influenciadas pelos parâmetros de deposição. Dentre os quais a temperatura, a polarização e a taxa de deposição são os que mais afetam o crescimento do filme, o que por sua vez irá influenciar as propriedades. Neste trabalho quer a temperatura na resistência de aquecimento, quer a polarização aplicada no porta-substratos foram mantidas constante. De acordo com M. Chandrasekhar *et al.* [1], a vantagem de aplicar polarização negativa durante a deposição reside no facto de se conseguir depositar α -Ta, com baixas temperaturas (T_{amb}). Além de que, promove a densificação dos filmes, que crescem livres de defeitos o que irá resultar em melhores propriedades mecânicas.

Segundo Leszek Gladczuk *et al.* [2] é possível obter a fase estável de Ta (α -Ta) na deposição com temperaturas elevadas, na ordem de 673K. Apesar de na resistência de aquecimento a temperatura ser constante (473K), no porta-substratos no início da deposição a temperatura é provavelmente inferior ao valor medido. Isto acontece porque a resistência encontra-se a 80mm de distância do porta-substratos. Contudo, de acordo com a literatura [3], em modo estático do porta-substratos, foi verificado que a temperatura do mesmo durante a deposição era superior ao valor medido na resistência de aquecimento (603K e 523K, respetivamente). Este fenómeno é justificado pelo bombardeamento consecutivo de átomos no porta-substratos. Porém, caso o porta-substratos esteja em rotação, o aquecimento deste não será tão acentuado pois a taxa de deposição reduz significativamente. Em suma, no sistema de deposição utilizado neste trabalho, durante a deposição, a temperatura é governada pela taxa de deposição.

Por sua vez a taxa de deposição (quociente entre a espessura do filme e o tempo de deposição) relaciona-se em parte com o rendimento de pulverização do alvo. Este depende obviamente do material base do alvo mas também da densidade de corrente aplicada ao mesmo. Considerando sempre o mesmo alvo, quanto maior for a densidade de corrente aplicada, maior será tendencialmente o rendimento de pulverização do alvo. Isto acontece porque com o aumento da corrente ocorre um aumento da intensidade do campo elétrico na zona envolvente do alvo. Este aumento da intensidade do campo elétrico vai provocar um aumento do bombardeamento do alvo com partículas energéticas, o que irá intensificar o fenómeno de pulverização do alvo.

A maioria dos materiais metálicos, quando são pulverizados do alvo revelam-se muito reativos, podendo facilmente combinar-se com gases não nobres que possam existir no interior da câmara. Este fenómeno pode ser deliberadamente utilizado em pulverização catódica, para depositar compostos baseados no metal. O gás reativo pode ser introduzido com um fluxo constante, de forma a ser consumido e repostado continuamente.

As reações químicas entre o gás reativo (neste trabalho o gás reativo utilizado foi o oxigénio) e os átomos do alvo ocorrem geralmente em superfícies. Dependendo da pressão parcial do gás reativo em relação ao rendimento de pulverização do alvo, as reações químicas podem ocorrer na superfície do substrato ou do alvo, denominando-se deposição em regime metálico ou reativo, respetivamente. Para baixas pressões parciais de gás e elevado rendimento de pulverização do alvo, todas as interações químicas ocorrem na superfície do substrato. O composto forma-se preferencialmente na superfície do substrato e a sua formação é mais lenta que a pulverização do alvo. Este regime de funcionamento é denominado regime metálico. Com o aumento da pressão parcial do gás reativo, ocorre uma transição desde o regime metálico até ao regime reativo, em que são atingidos compostos estequiométricos. No regime reativo as reações químicas ocorrem na superfície do alvo e a taxa formação do composto é superior ao rendimento de pulverização do metal. Nesta fase, diz-se que o alvo está envenenado, pois a sua superfície deixa de ser metálica. Com a oxidação da superfície do alvo (considerando que o gás reativo é o oxigénio) dá-se um aumento da resistência do mesmo à passagem de corrente elétrica e por consequência o potencial no alvo também aumenta. O regime reativo é atingido quando o potencial no alvo se mantém aproximadamente constante mesmo com o aumento do fluxo de O_2 , porque a resistência à passagem de corrente elétrica é máxima.

Traçando um gráfico do fluxo do gás reativo em função do potencial no alvo é possível identificar quando a deposição está a realizar-se em regime metálico ou reativo. A esta curva dá-se o nome de histerese. Um dos objetivos deste trabalho é depositar Ta mas também depositar filmes com diferentes teores de O e atingir o óxido de equilíbrio, Ta_2O_5 . Nesse sentido foram realizadas duas curvas do potencial no alvo em função do fluxo de O_2 , apresentadas na Figura 5.1, de modo a identificar qual a corrente que se deve aplicar para atingir estes objetivos preliminares. As curvas de potencial no alvo em função do fluxo gasoso foram realizadas à temperatura de 473K, com polarização de -75V, fluxo de Ar de 80sccm, com 1 ou 2A aplicados no alvo de Ta.

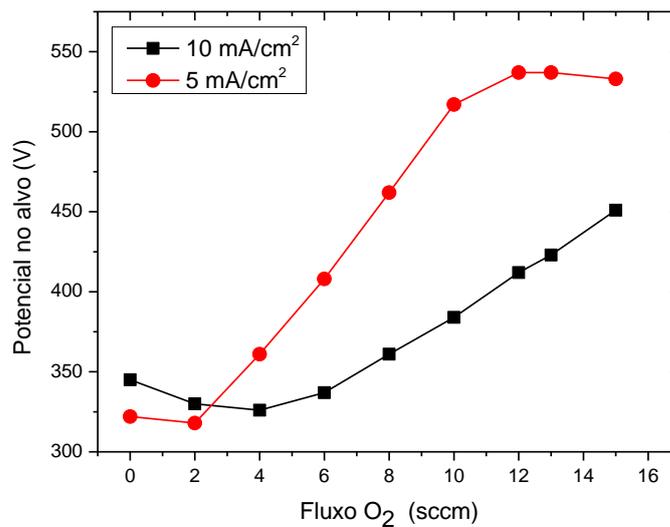


Figura 5.1: Curva do potencial no alvo em função do fluxo de O₂.

Ressalta-se que o fluxo máximo de O₂ é 15sccm. Através da Figura 5.1 é possível verificar que quando a densidade de corrente é 10mA/cm², mesmo com o fluxo máximo de O₂ não é possível atingir o regime reativo. Ao diminuir a densidade de corrente para 5mA/cm², uma vez que o rendimento de pulverização de Ta diminui, a partir de um fluxo de 12sccm de O₂ já é atingido o regime reativo. As mesmas tendências foram observadas por D. Cristea *et. al* [4] em filmes de TaNO (oxinitreto de Ta) depositados por pulverização catódica reativa. Neste caso específico, o estudo do potencial foi em função da pressão parcial do somatório dos dois gases reativos (N₂ e O₂) e permitiu verificar que o aumento do mesmo leva a um aumento do potencial associado ao envenenamento gradual da superfície do alvo. Uma vez que são utilizados dois gases reativos (N₂ e O₂), ambos contribuem para o efeito de envenenamento.

Após fazer as deposições, as amostras foram sujeitas a uma modificação de superfície por anodização. Nesse sentido foi necessário depositar filmes espessos de modo a garantir que a anodização não consumisse o filme na totalidade. Por este motivo, decidiu-se fazer deposição de 0-10sccm de O₂ com 10mA/cm² garantindo maior taxa de deposição e uma deposição em regime reativo com 13sccm de O₂ com 5mA/cm². Porém esta última deposição realizou-se com o dobro do tempo de deposição em relação às anteriores na perspectiva de manter aproximadamente constante a espessura dos filmes produzidos.

A taxa de deposição, tal como já foi referenciado, representa a velocidade de deposição e é obtida através do quociente entre a espessura do filme depositado (medida por SEM) e o tempo de deposição. A corrente aplicada no alvo por sua vez irá influenciar a taxa de deposição, uma vez

que afeta o rendimento de pulverização do alvo. A variação da taxa de deposição dos filmes, realizados à temperatura de 473K, com polarização -75V e fluxo de Ar de 80sccm, bem como o respetivo potencial no alvo em função do fluxo de O₂ são apresentados na Figura 5.2.

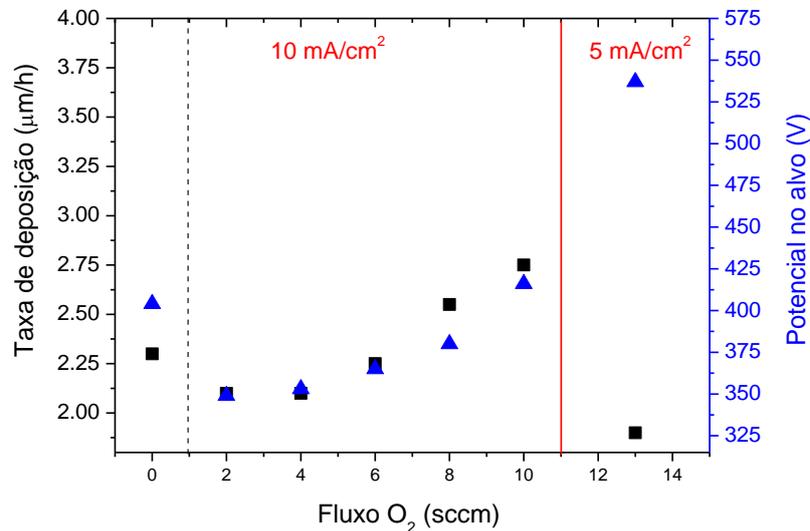


Figura 5.2: Taxa de deposição e potencial no alvo em função do fluxo de O₂.

Pela análise da Figura 5.2 é possível identificar três zonas de deposição, uma em ambiente metálico e duas numa atmosfera considerada reativa. Relativamente à pulverização catódica reativa identifica-se um regime quando no alvo está aplicado uma densidade de corrente de 10mA/cm² e outro regime quando está aplicada uma densidade de corrente de 5mA/cm² no alvo (verificar esses regimes na Figura 5.1). O filme de Ta encontra-se na zona de deposição em ambiente metálico. Os revestimentos de óxido de Ta, depositados com uma densidade de corrente de 10mA/cm², encontram-se numa zona reativa, mas a deposição não ocorre em regime reativo propriamente dito. Neste momento a deposição ocorre numa zona de transição entre o regime metálico e o regime reativo. Verifica-se que com o aumento do fluxo de O₂ há um aumento da taxa de deposição, naturalmente aumenta a quantidade de moléculas dentro da câmara o que leva ao aumento da taxa de deposição. De igual modo aumenta o potencial, devido à crescente contaminação da superfície do alvo. Todavia pelo que foi observado na Figura 5.1, com a densidade de corrente de 10mA/cm², não seria possível atingir o regime reativo. Quando a densidade de corrente muda para 5mA/cm², o potencial no alvo continua a aumentar, tal como a quantidade de moléculas de O₂ no interior da câmara, atingindo o regime reativo. Contudo a taxa de deposição diminui drasticamente. Este fenómeno resulta da diminuição acentuada do rendimento de pulverização do metal associado à diminuição da densidade de corrente mas

também ao envenenamento do alvo. De facto a adição de grandes quantidades de O₂ ao ambiente gasoso da câmara compete com a pulverização de átomos do alvo, o que leva à redução do rendimento de pulverização. Este comportamento é semelhante ao alcançado por S. V. Jgadeesh Chandra *et. al* [5] na deposição de óxidos de Ta. Como também por D. Cristea *et. al* [4] em revestimento de TaON depositados por pulverização catódica reativa. Ou ainda por P. Carvalho *et. al* [6] em revestimentos de ZrNO (oxinitreto de Zircónio) igualmente depositados por pulverização catódica reativa.

A composição elementar dos filmes, resultado da média de 5 análises pontuais e aleatórias sobre a superfície dos revestimentos, bem como alguns parâmetros de deposição, são apresentados na Tabela 5.1 O desvio padrão da média aritmética das medições é inferior a 5% pelo que se pode inferir que a composição química é constante em toda a superfície.

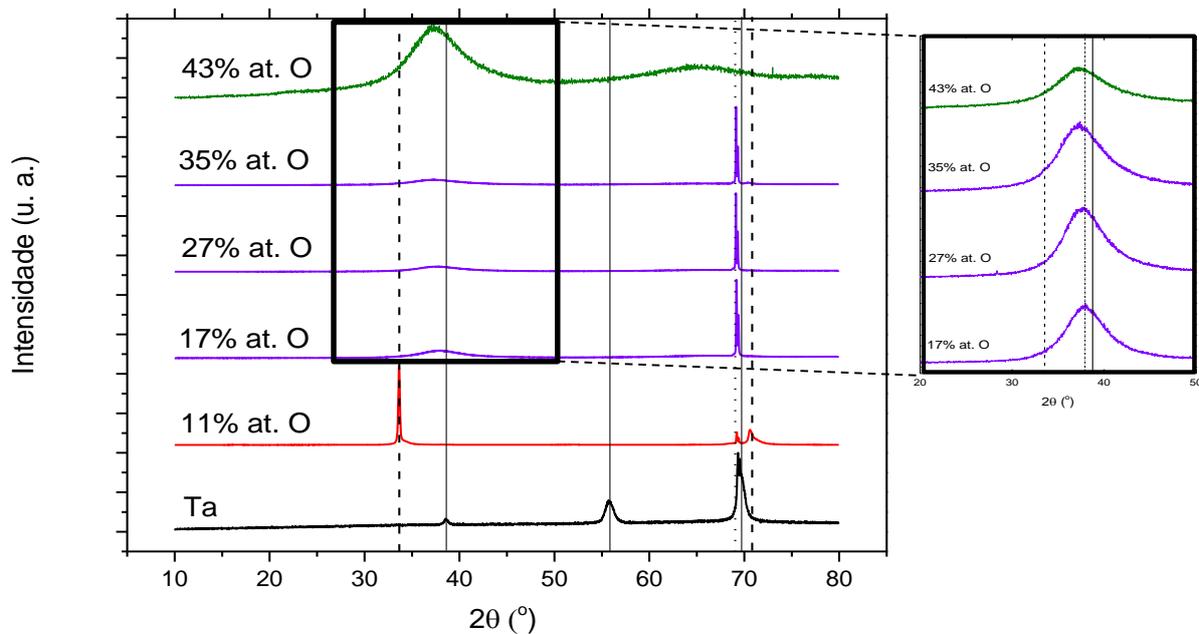
Tabela 5.1: Composição química, fluxo de O₂, densidade de corrente e taxa de deposição experimentais dos revestimentos.

Amostra	Composição química (% at.)		Fluxo de O ₂ (sccm)	Densidade de corrente (mA/cm ²)	Taxa deposição (µm/h)
	Ta	O			
Ta	95 ± 0,3	5 ± 0,3	0	10	2,3
11% at. O	89 ± 1	11 ± 1	2	10	2,1
17% at. O	83 ± 0,4	17 ± 0,4	4	10	2,1
27% at. O	73 ± 0,2	27 ± 0,2	6	10	2,3
35% at. O	65 ± 0,3	35 ± 0,3	8	10	2,6
43% at. O	57 ± 0,2	43 ± 0,2	10	10	2,8
70% at. O	30 ± 0,4	70 ± 0,4	13	5	1,9

Tal como seria expectável, de acordo com a Tabela 5.1, com o aumento do fluxo de O₂, há um aumento gradual do teor de O incorporado no revestimento e conseqüentemente uma diminuição do teor de Ta. Destaca-se que o oxigénio presente na deposição com fluxo 0sccm de O dever-se-á a algum O₂ residual que possa ter ficado na câmara antes da deposição.

5.1.2. Caracterização estrutural

A evolução da estrutura dos revestimentos em função do teor de O incorporado no filme foi avaliada por XRD. Espera-se que o oxigénio entre na rede, uma vez que é solúvel em Ta. Tendo em conta a composição química apresentada anteriormente, para as amostras produzidas com uma densidade de corrente aplicada ao alvo de Ta de $10\text{mA}/\text{cm}^2$, que revelaram que o teor de O está em défice comparativamente ao teor de Ta, é previsível que se formem compostos subestequiométricos em O. Na Figura 5.3 são apresentados os difratogramas de XRD modo Bragg-Brentano ($\theta/2\theta$), destas amostras em função do teor de O. Para a indexação dos picos foram utilizadas as seguintes fichas: Ta – cúbica de corpo centrado (ICDD n.º 00-004-0788), Ta₆O - ortorrômbica de corpo centrado (ICDD n.º 01-071-5369), Ta₄O - ortorrômbica (ICDD 03-065-6450) e Si - Cúbico (ICDD 00-027-1402).



- α -Ta Cúbico corpo centrado (ICDD 00-004-0788)
- Ta₆O Ortorrômbico base centrada (ICDD 01-071-5369)
- Ta₄O - Ortorrômbica (ICDD 03-065-6450)
- Si Cúbico (ICDD 00-027-1402)

Figura 5.3: Difratograma XRD em modo $\theta/2\theta$, dos revestimentos da 1ª série em função do teor de O.

Pela observação dos difratogramas, apresentados na Figura 5.3, notam-se características distintas entre os revestimentos, que resultam sobretudo da composição química. O filme de Ta revelou uma fase com estrutura cristalina cúbica de corpo centrado, típica de uma estrutura de α -Ta. De acordo com M. Chandrasekhar *et al.* [1], o aparecimento desta fase a temperaturas de deposição relativamente baixas (comparativamente às utilizadas por Leszek Gladczuk *et. al* [2]), relaciona-se com a aplicação da polarização negativa durante a deposição. Os mesmos resultados foram alcançados pelo autor em revestimentos de óxido de Ta.

Quando o teor de oxigénio aumentou ligeiramente, até cerca de 11% at., a estrutura cristalina alterou. De facto, considerando a composição química, está-se perante um revestimento oxidado, mas com um défice muito grande em O relativamente aos óxidos estequiométricos. Este comportamento foi visto por Y.M. Zhou *et. al* [7], que detetou que a deposição de óxidos de Ta por pulverização catódica reativa, uma vez que o Ta é muito reativo com o oxigénio, forma tipicamente óxidos sub-estequiométricos devido ao baixo ratio O_2/Ar . Ambos os filmes anteriores são cristalinos. O mesmo não se pode aferir acerca dos restantes revestimentos. O pico de difração na casa dos 69° induz a discussão em erro. Um pico tão intenso e definido num difratograma com uma boça inicial localizada a 37° é contraditório. De facto este pico pertence ao substrato, Si, e revela-se tão intenso e definido porque se trata de um material monocristalino. O revestimento com maior teor de O desta série, 43% at., revelou um difratograma semelhante aos anteriores, mas neste caso o pico de Si não apareceu. Este fenómeno deve-se à espessura superior deste revestimento comparativamente aos anteriores. Para os filmes com 17, 27 e 35% at. de O, o difratograma é muito semelhante e poderá ser associado a um material amorfo, porém, observando o *insert* do lado direito do XRD na Figura 5.3, a banda apresentada na ordem de 37° sugere que este material será nanocristalino e corresponde à fase Ta_4O ortorrômbica, ou mistura de fases de óxido de Ta sub-estequiométricos. O mesmo comportamento foi visto por W. M. Yang *et. al* [8] que aferiu que esta boça é típica em revestimentos à base de Ta depositados por pulverização catódica reativa. Além disso, com o aumento do teor de O incorporado, aparentemente há um deslocamento da banda para a esquerda que estará relacionado com o aumento da distância interatómica, resultante do aumento de O incorporado (com menor raio iónica/covalente) [9]. Porém estes resultados não são conclusivos. De facto, muito provavelmente o tamanho dos nanocristais não permitem que a difração de planos com elevada intensidade. Além de que poderão também estar mascarados pelo pico de Si.

De modo a eliminar da análise a influência do substrato, estudaram-se os revestimentos em XRD em modo rasante (α -2 θ). Uma vez que os filmes com 17, 27 e 35% at. O são muito semelhantes, deste grupo só a amostra com 27% at. de oxigénio será estudada doravante. A Figura 5.4 apresenta os difratogramas XRD dos revestimentos estudados em função do teor de O.

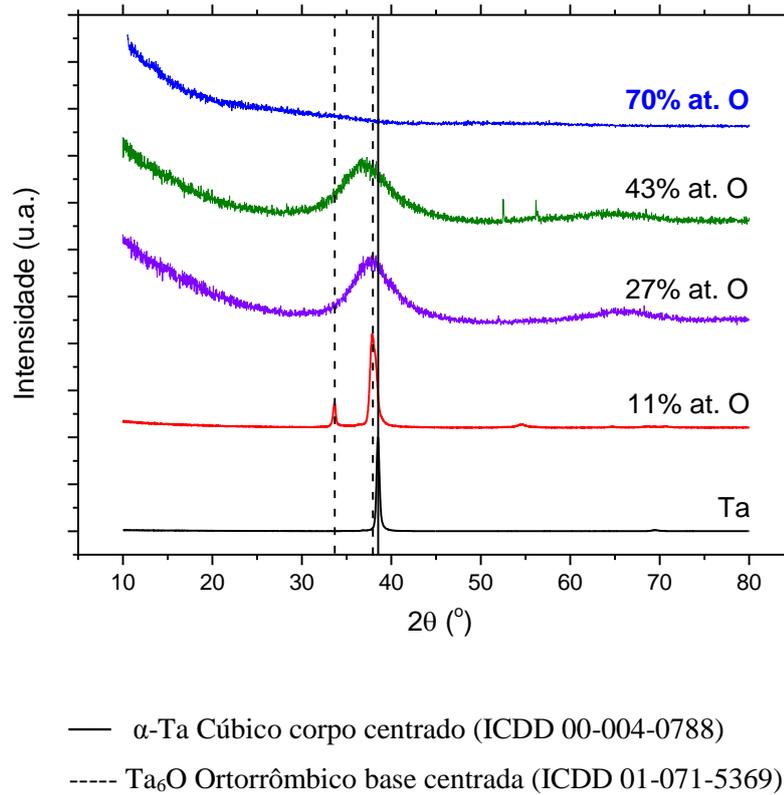


Figura 5.4: Difratograma XRD em modo α -2 θ , dos revestimentos em função do teor de O.

Como se pode ver na Figura 5.4, confirma-se que o pico anteriormente apresentado nos revestimentos com 17, 27 e 35% at. O, por volta dos 69°, corresponde efetivamente ao substrato, uma vez que neste difratograma esse pico desaparece. É agora mais perceptível que os filmes com 27 e 43% atômico de O são semelhantes. Os revestimentos com menores teores de O continuam a revelar picos de difração definidos correspondentes às mesmas estruturas cristalinas supracitadas. O filme com 70% at. de O revelou-se completamente amorfo, sem apresentação de qualquer banda de difração. F. Guimarães *et. al* [10] encontrou o mesmo comportamento em filmes de Ti-Si-C-ON, sendo que com o aumento do teor de oxigénio incorporado observou a amorfização dos revestimentos.

5.1.3. Caracterização morfológica e topográfica

O crescimento dos revestimentos é determinado pelos parâmetros de deposição. Mais ainda, a morfologia desenvolvida afeta as propriedades. Nesse sentido, é imperativo compreender e

discutir alguns aspetos referentes ao desenvolvimento morfológico dos filmes. Existem alguns modelos teóricos que tentam relacionar os parâmetros de deposição com a morfologia final. É o caso do modelo proposto por J. A. Thornton [11]. Este modelo relaciona o coeficiente entre a temperatura do substrato e a temperatura de fusão do alvo, usado para descrever a mobilidade atômica induzida termicamente, com a pressão de trabalho para prever o desenvolvimento morfológico durante a deposição, como apresentado na Figura 5.5.

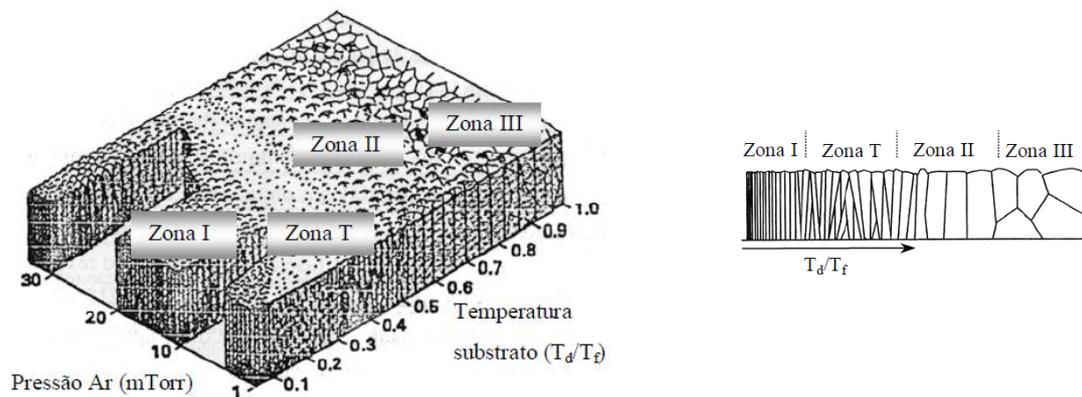


Figura 5.5: Representação esquemática do modelo proposto por J. A. Thornton (1974), adaptado de [11].

J. A. Thornton considerou que das condições de deposição poderiam resultar quatro tipos de morfologias diferentes (Zona I, T, II e III). A morfologia da zona I é caracterizada por ser colunar e porosa, que geralmente resulta em substratos com superfícies muito rugosas e com baixas temperaturas de deposição. A morfologia apresentada na Zona T é uma morfologia colunar densa, que é caracterizada por ser uma zona de transição entre a morfologia da Zona I e II e é obtida quando a pressão de trabalho é reduzida o que faz com que o bombardeamento iónico no substrato seja intensificado promovendo a densificação do filme. Os revestimentos com este tipo de morfologia apresentam propriedades próximas às do material base em *bulk*. As Zonas II e III são caracterizadas por uma predominância de difusão dos átomos depositados, devido às elevadas temperaturas de deposição, que resulta no crescimento de filmes densos e granulares. Esta mobilidade atômica permite um rearranjo espacial e densificação dos filmes obtidos.

As morfologias dos filmes obtidos neste trabalho foram avaliadas por SEM. As micrografias de SEM dos revestimentos depositados com uma densidade de corrente igual a $10\text{mA}/\text{cm}^2$ são apresentadas na Figura 5.6.

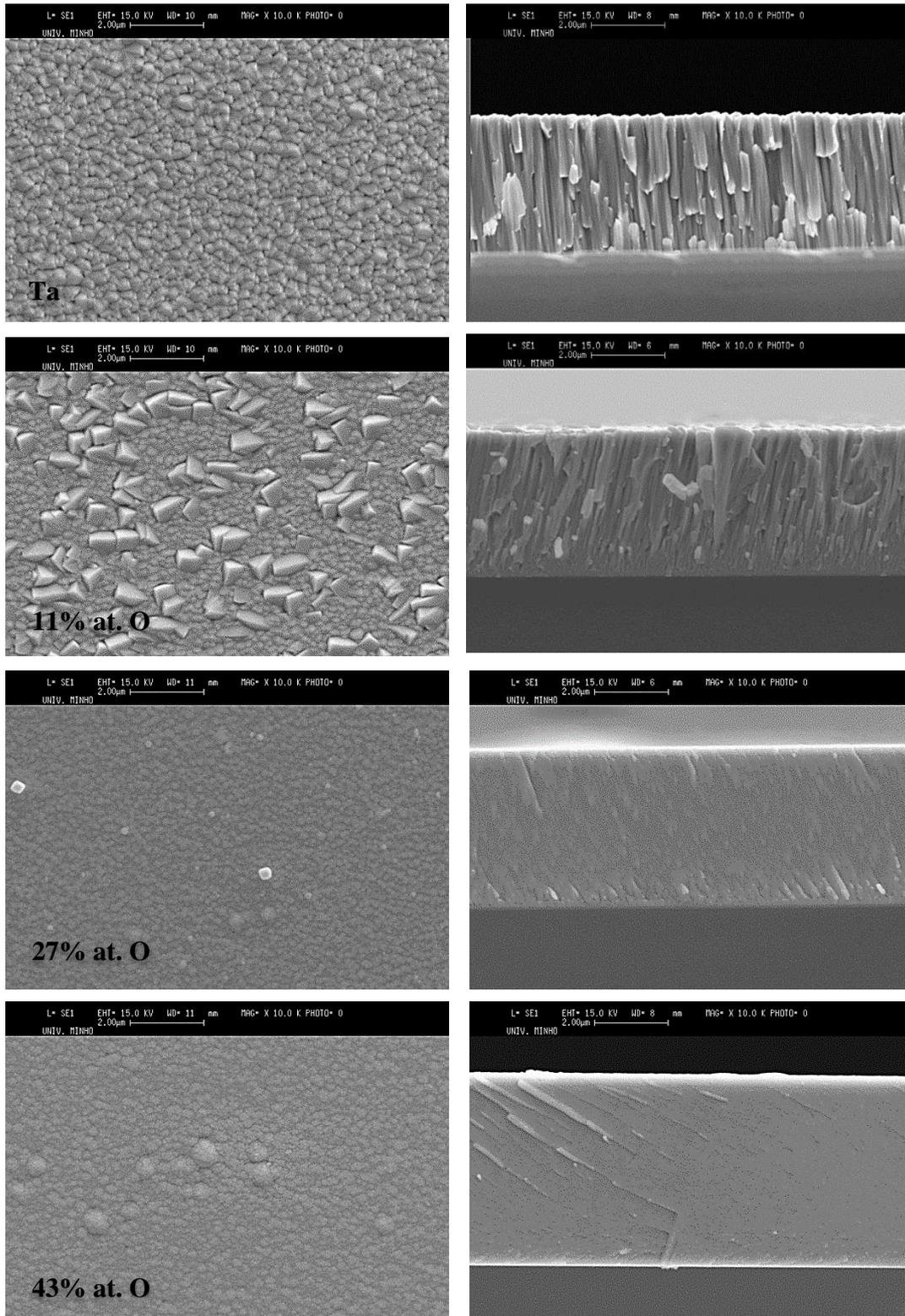


Figura 5.6: Micrografia SEM dos revestimentos produzidos com uma densidade de corrente de $10\text{mA}/\text{cm}^2$, de superfície (esquerda) e em seção de corte (direita).

Como é possível visualizar na Figura 5.6, a morfologia desenvolvida pelo filme Ta e com 11% at. O é do tipo colunar densa (Zona T). Esta morfologia seria expectável tendo em conta o modelo de Thornton, sendo que relaciona-se sobretudo com a baixa pressão de trabalho, tal como foi visto por M. Grosser e U. Schmid [12]. Os autores avaliaram a morfologia em função da pressão de trabalho e verificaram que com o aumento da anterior a morfologia passava de densa a colunar.

A observação atenta da micrografia de superfície do filme com 11% at. O sugere que a adição de O levou a uma diminuição do tamanho do topo das colunas, acompanhado por colunas mais finas. No entanto, entre as colunas mais finas sobressaíram-se colunas maiores com arestas grandes e definidas. Segundo Y. M. Zhou *et. al* [13] esta morfologia advém do excesso de O inicial suportado pela estrutura cristalina do Ta, o que leva à segregação e formação de uma fase com maior teor de oxigénio em algumas zonas, comparativamente ao restante filme. N. M. G. Parreira *et. al* [14] verificou o mesmo comportamento em revestimentos de W-O (óxido de Tungsténio) depositados por pulverização catódica reativa. Contudo, neste caso não foi possível comprovar este comportamento por XRD.

Com o aumento do teor de O incorporado no revestimento observa-se uma densificação do filme. Este efeito está relacionado com o facto de haver um maior bombardeamento do filme com partículas energéticas, o que promove a sua densificação. Esta morfologia vai de encontro aos resultados obtidos por difração de raios X, que revelaram revestimentos nanocristalinos com teor de O igual ou superior a 17% at. Uma vez mais como seria de esperar pelas elevadas pressões de trabalho, estas morfologias vão de encontro à Zona III do modelo de Thornton. O. Banakh *et. al* [15] obteve resultados similares em revestimentos de TaON depositados por pulverização catódica reativa.

Na análise anterior discutiram-se as morfologias apresentadas pelos filmes produzidos com uma densidade de corrente igual a 10mA/cm². Contudo, a morfologia desenvolvida durante a deposição com uma densidade de corrente de 5mA/cm², não pode ser diretamente comparada com as anteriores. Atendendo que a densidade de corrente é diferente, o rendimento de pulverização foi diferente e portanto o crescimento do filme é diferente. A micrografia SEM do filme com 70% at. O está apresentada pela Figura 5.7.

Aparentemente pela Figura 5.7, o desenvolvimento morfológico não é muito distinto do desenvolvido pelos filmes com maior teor de O da série anterior.

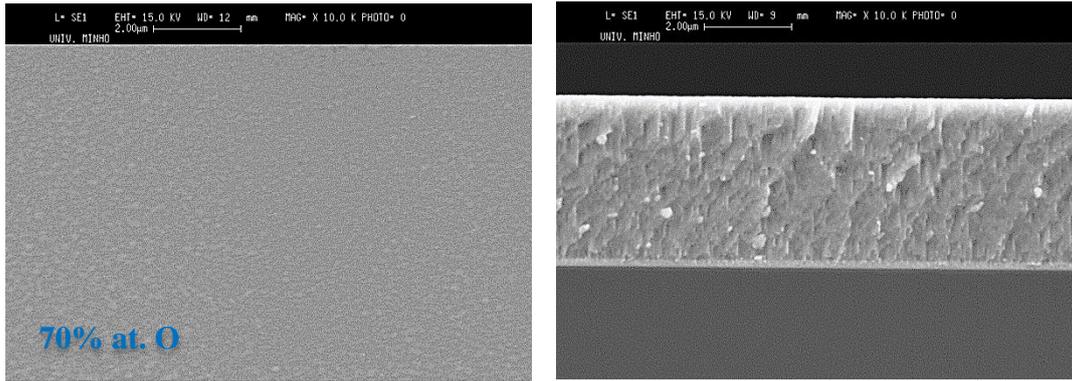


Figura 5.7: Micrografia SEM da amostra com 70% at. O com uma densidade de corrente igual a $5\text{mA}/\text{cm}^2$, de superfície (esquerda) e em seção de corte (direita).

No que diz respeito à topografia, o seu estudo é importante uma vez que poderá influenciar a energia da superfície/hidrofobicidade e conseqüentemente o comportamento biológico e as ligações químicas estabelecidas pela superfície. Segundo a literatura [16], quando maior a rugosidade, maior será a tendência para a osteointegração. A avaliação da topografia e da rugosidade dos revestimentos depositados realizou-se por AFM e são resultado de 3 medições pontuais e aleatórias sobre a superfície. As micrografias 3D obtidas por AFM dos filmes em função do teor de O estão apresentados na Figura 5.8 e 5.9.

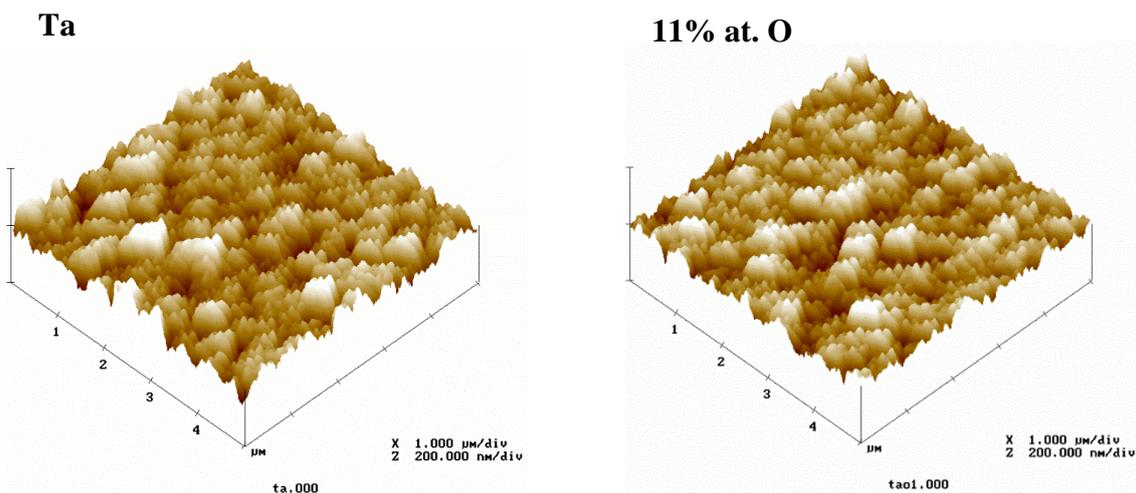


Figura 5.8: Micrografias 3D obtidas por AFM dos revestimentos depositados sobre Si, em função do teor de O.

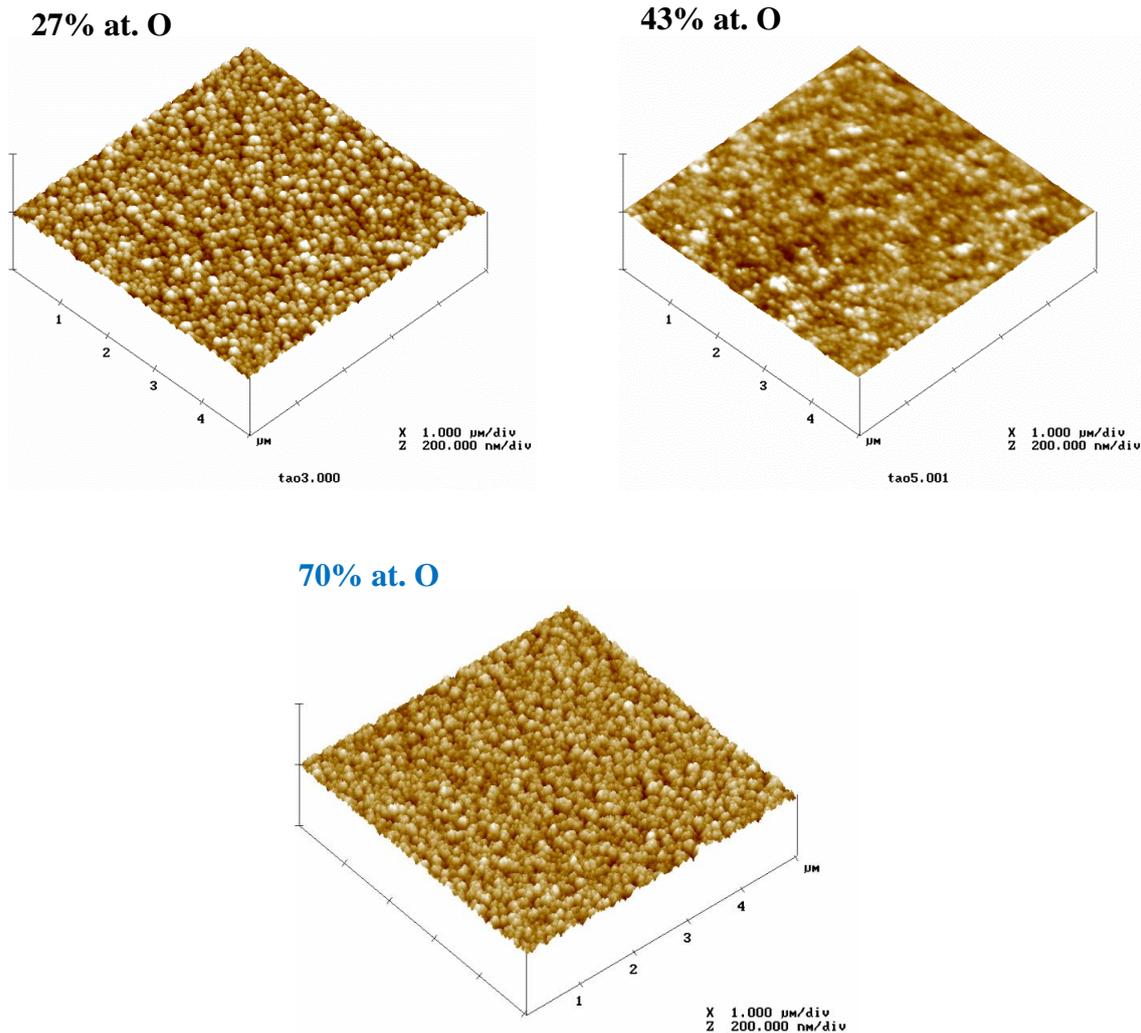


Figura 5.9 cont.: Micrografias 3D obtidas por AFM dos revestimentos depositados sobre Si, em função do teor de O.

Os resultados de AFM apresentados na Figura 5.8 e 5.9 corroboram os resultados obtidos por SEM. Com o aumento do teor de O incorporado no filme houve um aumento da taxa de deposição traduzida pela densificação dos filmes. A observação das micrografias 3D sugere que o aumento do teor de O levou a uma diminuição gradual da rugosidade relativamente à 1ª série de deposições. Não obstante, no filme Ta e 11% at. O é perceptível uma estrutura colunar bem definida. Nos revestimentos com teores mais elevados de O a topografia é mais granular e topo das colunas são mais finas, que sugerem a presença de um filme denso. Na Tabela 5.2 são apresentados os valores de rugosidade média (S_a), o desvio médio quadrático (S_q) que quando comparado ao S_a num

grupo de amostras, permite verificar se a rugosidade é uniforme em toda a superfície. É ainda apresentada a rugosidade máxima ($S_{m\acute{a}x}$) que corresponde à maior asperidade na área de análise.

Tabela 5.2: Valores de S_a , S_q e $S_{m\acute{a}x}$ para os revestimentos em estudo depositados sobre Si.

Amostra	Ta	11% at. O	27% at. O	43% at. O	70% at. O
S_a (nm)	17 ± 1	$17 \pm 0,3$	$3 \pm 0,1$	$1 \pm 0,1$	$4 \pm 0,04$
S_q (nm)	21 ± 1	$21 \pm 0,5$	$4 \pm 0,1$	$2 \pm 0,1$	$5 \pm 0,05$
$S_{m\acute{a}x}$ (nm)	172 ± 17	169 ± 7	34 ± 4	15 ± 3	$47 \pm 0,7$

Sendo a rugosidade uma consequência da morfologia desenvolvida, as diferenças de rugosidade verificadas no valor de S_a e S_q para as amostras com maior teor de O comparativamente aos filmes de Ta e 11% at. de O, dever-se-ão muito provavelmente ao aparecimento de fases nanocristalinas ou mesmo da fase amorfa, resultado da presença e aumento gradual do teor de O incorporado no revestimento. Uma vez que este aumento está relacionado com o aumento do fluxo de O_2 no interior da câmara, este fenómeno resultou, tal como já foi discutido anteriormente, na densificação dos revestimentos. No geral os filmes revelam-se bastante uniformes.

De acordo com a premissa que a rugosidade melhora a tendência à osteointegração, espera-se que o filme Ta e 11% at. O seja a que apresente melhores resultados nos testes *in vitro* uma vez que apresentaram rugosidades superiores. Contudo faltam outras características complementares e que poderão alterar estas conclusões, tal como a molhabilidade e/ou energia livre de superfície. Propriedades a discutir mais adiante neste trabalho.

5.1.4. Caracterização mecânica: dureza e módulo Young

A caracterização mecânica teve por objetivo estimar algumas propriedades mecânicas fulcrais para o sucesso da aplicação que se pretende. O módulo de Young traduz a capacidade de um material deformar elasticamente. No que se refere à dureza, esta é uma indicação da resistência à deformação plástica, associada à capacidade do material sofrer esforços. Na Tabela 5.3 são apresentados os valores de dureza e módulo de Young dos filmes em função do teor de O incorporado nos revestimentos, medidos por nano-indentação.

Tabela 5.3: Espessura, Dureza e Módulo de Young em função do teor de O incorporado nos revestimentos depositados sobre Si, obtido por nano-indentação.

Amostra	Espessura (μm)	Dureza (GPa)	Módulo Young (GPa)
Ta	4,5	$7 \pm 0,14$	$220 \pm 0,35$
11% at. O	4,2	$12 \pm 0,04$	$228 \pm 0,90$
17% at. O	4,2	$20 \pm 0,21$	$236 \pm 0,05$
27% at. O	4,5	$24 \pm 0,50$	$264 \pm 1,3$
35% at. O	5,1	$25 \pm 0,32$	$275 \pm 2,4$
43% at. O	5,5	$22 \pm 0,03$	$274 \pm 0,95$
70% at. O	3,8	$8 \pm 0,02$	$162 \pm 0,25$

Tendo em conta o filme de Ta comparativamente ao filme com menor teor de O (11% at.) verificou-se um aumento significativo da dureza e do módulo de Young. Este fenómeno está essencialmente relacionado com a natureza química da amostra, uma vez que tipicamente óxidos revelam melhores propriedades mecânicas em comparação com os metais. De facto, os revestimentos estão a evoluir de uma natureza puramente metálica para uma natureza cerâmica. Sendo que estes são caracterizados por ter elevadas durezas, resultado das fortes ligações químicas que estabelecem (ligações iónicas) relativamente às ligações metálicas.

Além disto, segundo O. Banakh *et. al* [15] em revestimentos de TaON, este comportamento foi explicado como resultado da distorção da rede cúbica de Ta para formar a rede ortorrômbica de Ta₆O no filme com 11% at. O, ou ainda de algum do oxigénio incorporado neste filme possa estar nos interstícios. O que também contribui para o aumento da dureza e módulo de Young, como consequência do aumento das tensões residuais.

Pela Tabela 5.3, no geral pode-se notar que os valores da dureza aumentam com o aumento do teor de O incorporado no revestimento. Associado ao aumento da dureza está o módulo de Young, que de igual modo aumenta com o aumento do teor de O. Este comportamento é claramente uma consequência da evolução da morfologia dos filmes em função do teor de oxigénio. O aumento do teor de O incorporado, o que provocou uma densificação dos filmes, tal como levou ao aumento da espessura destes. Estes resultados estão dentro dos encontrados na literatura [15].

O filme com maior teor de O (70% at.) da série 2 foi o que revelou piores propriedades mecânicas. Isto deve-se ao facto de ser uma estrutura amorfa que consequentemente não tem grande capacidade para suportar deformações plásticas e por isso tem piores propriedades mecânicas.

5.2. Processo de anodização

A anodização como processo de funcionalização de superfície promove a sua alteração em várias vertentes. Modifica a composição química da superfície com o crescimento do óxido anódico e altera a rugosidade superficial com a possibilidade de formar poros. Consequentemente a energia de superfície deverá ser alterada. Sendo que o óxido formado bem como a modificação da rugosidade são aceites como os principais responsáveis pela fomentação da osteointegração, que é o que o pretendido neste trabalho.

A morfologia e as propriedades químicas da superfície oxidada podem ser controladas pelo ajuste dos parâmetros de anodização. Parâmetros como o tempo, potencial, composição e concentração do eletrólito e o procedimento de anodização (número de passos utilizados) foram igualmente estudados. Este estudo visou avaliar a influência de cada parâmetro na morfologia/topografia obtida. Sendo que principal objetivo desta tarefa foi a obtenção de uma matriz porosa altamente ordenada.

Para que a camada anódica seja de qualidade e formada com sucesso é necessário que os revestimentos apresentem uma boa adesão ao substrato. É fundamental que o filme não delamine de modo a suportar os ataques químicos a que vai ser sujeito no processo de anodização.

Neste contexto realizaram-se testes de indentação deslizante para averiguar se algum dos revestimentos deveria ser eliminado por falta de adesão. Pelos resultados das cargas críticas (carga à qual ocorrem falhas coesivas ou adesivas no revestimento) pode-se aferir que no geral os revestimentos revelaram uma boa adesão. Sendo que a carga crítica Lc3 (carga à qual mais de 50% do revestimento delamina) não foi atingida pelo que se infere que é superior a 90N. Consequentemente todos os revestimentos teriam condições para serem sujeitos ao processo de anodização

5.2.1. *Influência dos parâmetros de anodização*

O processo de anodização na sua essência passa por formar um óxido através da passagem de corrente elétrica numa superfície metálica, num meio eletrolítico. Para tal, é necessário ter um revestimento total ou parcialmente metálico, com iões metálicos livres para anodizar. De acordo com a caracterização dos revestimentos, os selecionados para anodizar foram Ta, 11 e 43% at. de O. Ao longo do estudo do processo de anodização serão apresentadas Figuras representativas das três amostras, uma vez que todas tiveram um comportamento muito semelhante.

O estudo iniciou-se pelas variáveis mais fáceis de interpretar, o tempo e o potencial. O eletrólito manteve-se constante, sendo constituído por 0,3M H₂SO₄, bem como a temperatura (T_{amb}). À partida espera-se que o tempo influencie a espessura da camada anódica. Por outro lado, o potencial pode ter dois efeitos: afetar apenas a espessura; ou formar poros micrométricos. Em qualquer dos parâmetros acima mencionados, as variações resultam na alteração da morfologia superficial do revestimento base. Mais ainda, sabe-se pela literatura [17, 18, 19] que a variação da espessura do óxido anódico pode afetar a cor refletida pelo mesmo.

No que concerne ao tempo, à medida que as anodizações foram realizadas, com 0,3M H₂SO₄ e um potencial fixo de 23V, não se observou alteração significativa da cor da camada anódica. Sendo que a cor apresentada pela camada resultante da anodização com diferentes tempos (15, 30, 45 e 60min) foi sensivelmente a mesma, roxo. O mesmo não é verdade quando se trata da voltagem, com 0,3M H₂SO₄ e um tempo fixo de 15min, em que se variou o potencial entre 10-30V. Neste específico caso foi evidente a alteração de cor em função dos diferentes potenciais aplicados, imediatamente após a anodização. Sendo que para potenciais baixos o óxido formado apresenta uma cor suave e com o aumento do potencial a cor da camada anódica tende a ficar mais forte. Posto isto, é possível aferir que a variação da espessura e consequentemente a variação da cor da camada anódica é governada pelo potencial. A evolução da cor da camada anódica em função do potencial encontra-se representada na Figura 5.10. Porém, relativamente à variação da espessura nada se pode aferir uma vez que seria necessário quantificar para compreender a forma como varia.



Figura 5.10: Evolução da cor da camada anódica em função do potencial aplicado, com 0,3M H₂SO₄ durante 15min.

Apesar da variação da cor, foi necessário observar as amostras em mais detalhe de forma a selecionar as melhores condições. Nesta perspetiva as amostras foram observados por SEM e as micrografias em função da variação do potencial, com 0,3M H₂SO₄ e um tempo fixo de 15min, são apresentadas na Figura 5.11.

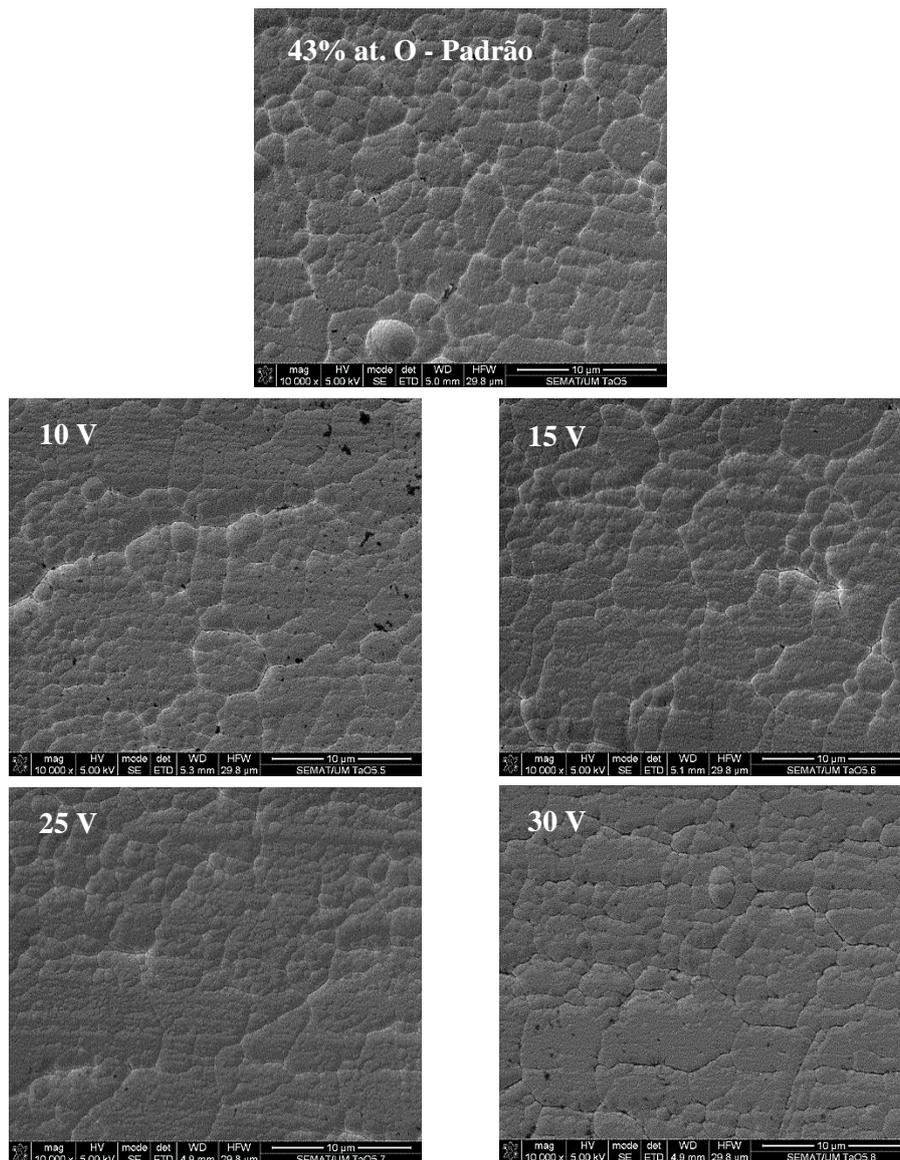


Figura 5.11: Micrografias SEM do revestimento com 43% at. de O e após anodização em função do potencial aplicado (10, 15, 25 e 30V), com 0,3M H₂SO₄ durante 15min.

Como se pode ver na Figura 5.11 a variação da topografia em função do potencial aplicado relativamente ao filme padrão não é muito significativa. Esta morfologia compacta e uniforme sem grandes alterações após anodização, relativamente à morfologia base, também foi obtida por Shen Cui-Cui et. al [17]. De acordo com a Figura 5.11 selecionou-se o tempo de 15min a 25V porque apesar das diferenças serem mínimas, estas condições pareceram ser as que promovem uma superfície mais uniforme.

Depois de avaliar o efeito do tempo e da diferença de potencial, estudou-se a concentração do eletrólito. Ressalta-se que o eletrólito até este momento do trabalho foi apenas constituído por H_2SO_4 . A concentração utilizada foi de 0,3M com base na literatura [20]. Contudo, não esquecendo uma das premissas deste trabalho, formar porosidade, e tendo por base os resultados anteriormente obtidos espera-se que seja necessário aumentar a concentração de H_2SO_4 no eletrólito ou mesmo alterar a sua composição. A adição de HF ao eletrólito de anodização pode ser a palavra-chave para o sucesso. Uma vez que no mecanismo de dissolução assistida por campo elétrico para haver formação de poros é essencial a utilização de uma mistura de ácidos fortes, um dos quais terá a capacidade de dissolver o óxido de anodização em crescimento. Por esta razão, aumentou-se a concentração de H_2SO_4 e introduziu-se HF na composição do eletrólito. As micrografias SEM das amostras após a anodização com diferentes eletrólitos (concentração e composição), com 25V durante 15min, são apresentadas na Figura 5.12 e 5.13

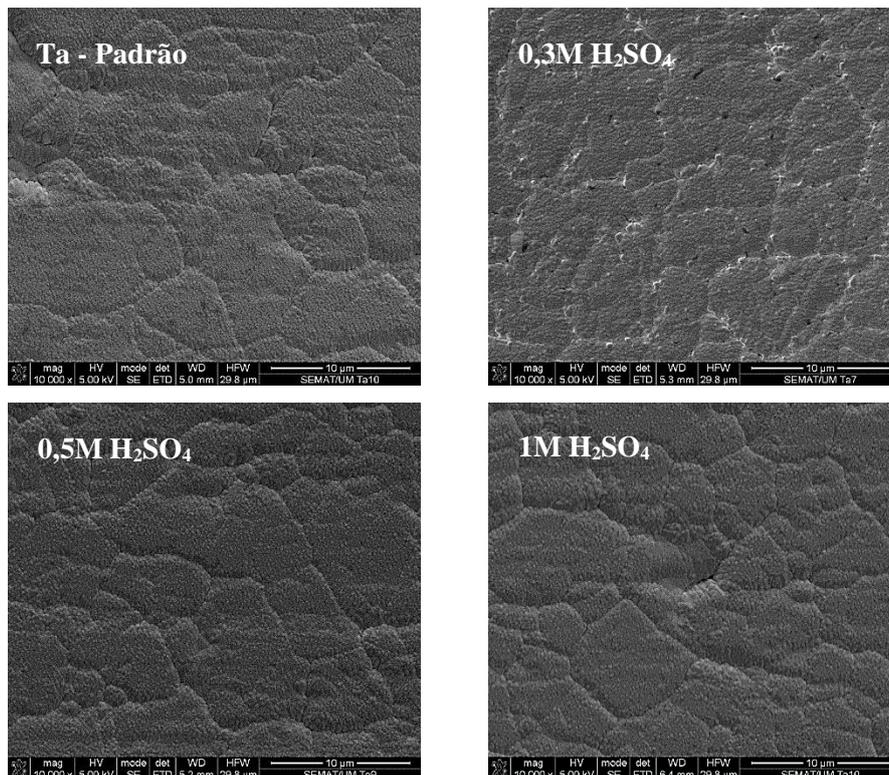


Figura 5.12: Micrografias SEM do revestimento Ta e após a anodização em função da composição e concentração do eletrólito, com 25V durante 15min.

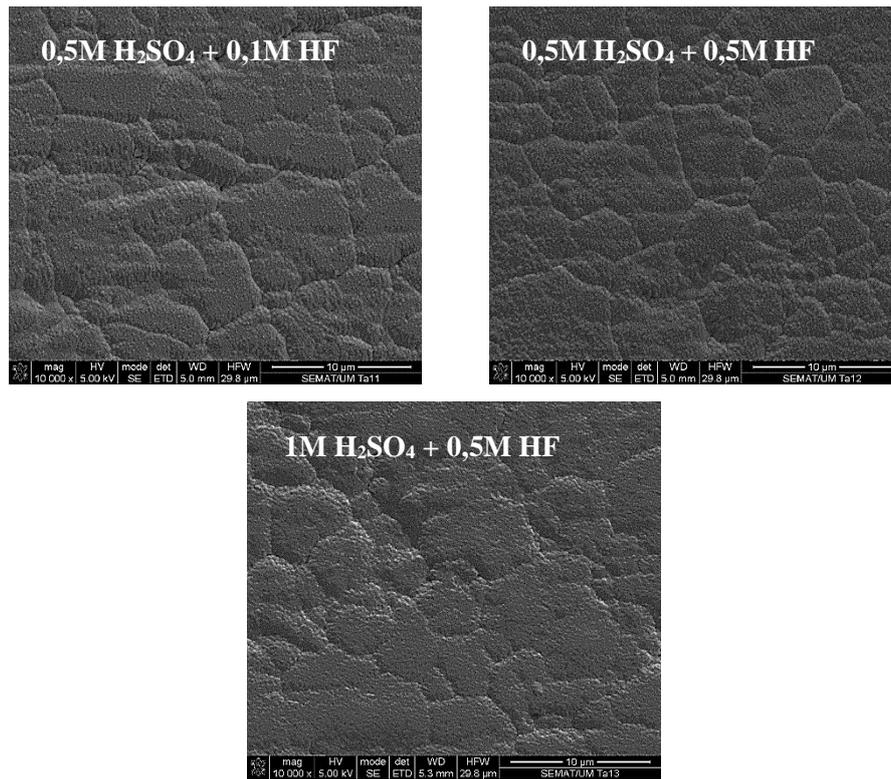


Figura 5.13 Cont.: Micrografias SEM do revestimento Ta e após a anodização em função da composição e concentração do eletrólito, com 25V durante 15min.

Uma vez mais, como se pode ver na Figura 5.12 e 5.13, as baixas concentrações ácidas utilizadas não provocaram alterações significativas na topografia. Menos ainda são os indícios da formação de poros. De facto, pela literatura, sabe-se que as soluções eleitas para anodizar Ta são tipicamente uma mistura de H_2SO_4 com HF. Contudo a concentração destas soluções é variável. De um modo geral, e segundo I. Sieber *et. al*, a concentração de HF que se deve utilizar será aproximadamente 3M. Mas a concentração de H_2SO_4 varia em função da literatura. Um dos objetivos do presente trabalho passa por obter estruturas porosas muito ordenadas. Esses resultados foram alcançados por Hany A. El-Sayed *et. al* [21] e segundo o autor é necessário utilizar uma elevada concentração de H_2SO_4 (tipicamente 16,4M). Apesar da dissolução do óxido para o crescimento de poros ser responsabilidade do HF, o crescimento do óxido é muito rápido e a capacidade de dissolução do HF com baixas concentrações de H_2SO_4 não é suficiente e de onde pode resultar a formação de desordenada de poros. Pelo contrário, utilizando eletrólitos com uma concentração elevada de H_2SO_4 , a acidez do meio eletrólito aumenta a capacidade de dissolução do HF no óxido. Na tentativa de alcançar a formação de porosidades, as condições experimentais adotadas por Hany A. El-Sayed [21] foram replicadas e são apresentadas na Figura 5.14. As condições desta anodização são um eletrólito com 16,4M H_2SO_4 + 3M HF, a 15V durante 5min à temperatura ambiente, num filme de Ta.

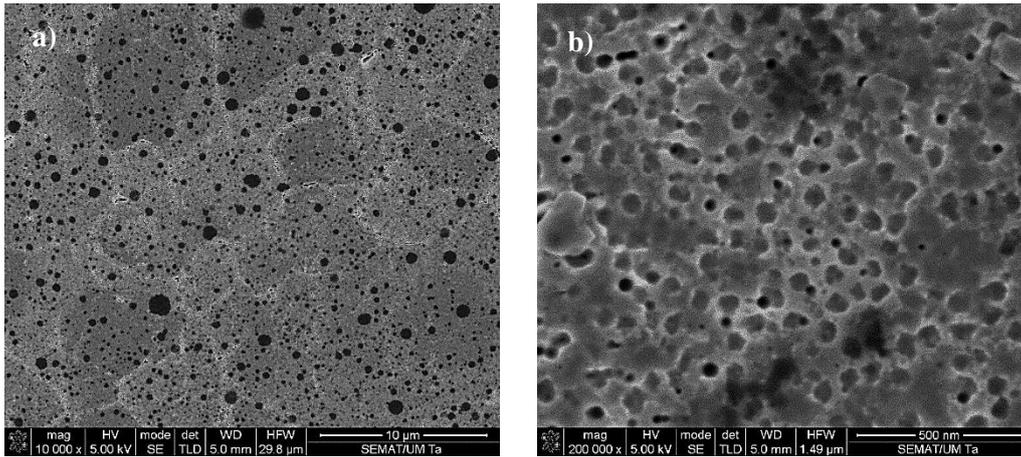


Figura 5.14: a) Micrografia SEM do filme de Ta anodizada com 16,4M H₂SO₄ + 3M HF, a 15V durante 5min à temperatura ambiente, b) ampliação de uma zona da figura a).

Pela observação da Figura 5.14, nota-se que o crescimento de poros na camada anódica foi finalmente conseguido. Todavia, o aspeto da superfície está longe do pretendido. Por conseguinte, após compreender qual a influência de cada parâmetro da anodização no filme de Ta, todo o procedimento de anodização deve ser otimizado. Desde a preparação da amostra até ao armazenamento.

5.2.2. Procedimento de anodização – Sequência de passos adotado e fundamentação

O procedimento de anodização diz muito acerca das propriedades finais do material anodizado. Neste aspeto é imperativo adotar uma metodologia precisa e consistente de maneira a ajustar ao que é desejado.

A anodização é um processo eletroquímico aplicado sobre uma superfície. Então, a preparação dessa superfície é fundamental para obter uma camada anódica de qualidade. A limpeza inicial para o simples desengorduramento da superfície é a primeira etapa que deve ser tida em conta.

Para melhorar os resultados obtidos, segundo a literatura [22, 23, 24], um processo de anodização em dois passos é a melhor aposta. O primeiro passo tem por objetivo uniformizar a superfície para que no segundo passo o crescimento de poros seja distribuído e ordenado. Atendendo aos resultados obtidos da replicação do artigo de Hany A. El-Sayed [25], foi óbvia a necessidade de se criar uma sequência de passos no processo de anodização. Por este motivo, decidiu-se avançar com o processo de anodização em dois passos. A sequência de passos tipicamente descrita na

literatura para a anodização em dois passos, engloba vários tratamentos, como apresentado na Tabela 5.4.

Tabela 5.4: Sequência de passos adotados no processo de anodização.

Etapa	Função
Pré-tratamento	Remover o óxido de passivação
1º Passo de anodização	Uniformizar a superfície
Ataque químico	Criar picadas
2º Passo de anodização	Formar nanoporos
Ataque químico final	“Abrir” o poro

Importa lembrar que durante a anodização a camada anódica cresce a partir do revestimento metálico. Uma vez que o revestimento deverá passivar imediatamente após sair da câmara de deposição e entrar em contacto com o meio ambiente, é importante retirar a camada de passivação de modo a expor o revestimento à formação do óxido de anodização que se forma deliberadamente. Então deve fazer-se um pré-tratamento à superfície antes da anodização [26]. O eletrólito utilizado neste ataque deve ser selecionado tendo em conta o material que se está a atacar. Visto que o óxido de equilíbrio de Ta tem uma grande resistência ao ataque químico devem utilizar-se no ataque químico bases ou ácidos fortes. De acordo com Albella *et. al* [27], os eletrólitos devem passar por uma dissolução de NaOH ou HF, ou ainda com uma mistura de H₂SO₄ com HF.

Após estudar o efeito de cada parâmetro de anodização na camada anódica formada, a seleção do primeiro e segundo passo é mais clara. Para o primeiro passo selecionou-se a anodização com uma solução de 1M H₂SO₄ + 0,5M HF, a 25V durante 5 min porque foi a que no geral obteve melhores resultados. No entanto, o tempo de anodização foi reduzido uma vez que a função deste passo é uniformizar a superfície, não sendo necessária a formação de uma camada muito espessa que possa dificultar o crescimento de porosidades no segundo passo. Salienta-se também que o eletrólito com a introdução de baixos teores de HF pode ser benéfico na medida em que poderá criar pequenos “*pits*” distribuídos pela superfície que possam servir de pontos de nucleação para a posterior formação dos poros. A alteração da topografia após este primeiro passo está apresentada na Figura 5.15, numa amostra com 11% at. de O anodizada com 1M H₂SO₄ + 0,5M HF, a 25V durante 5 min.

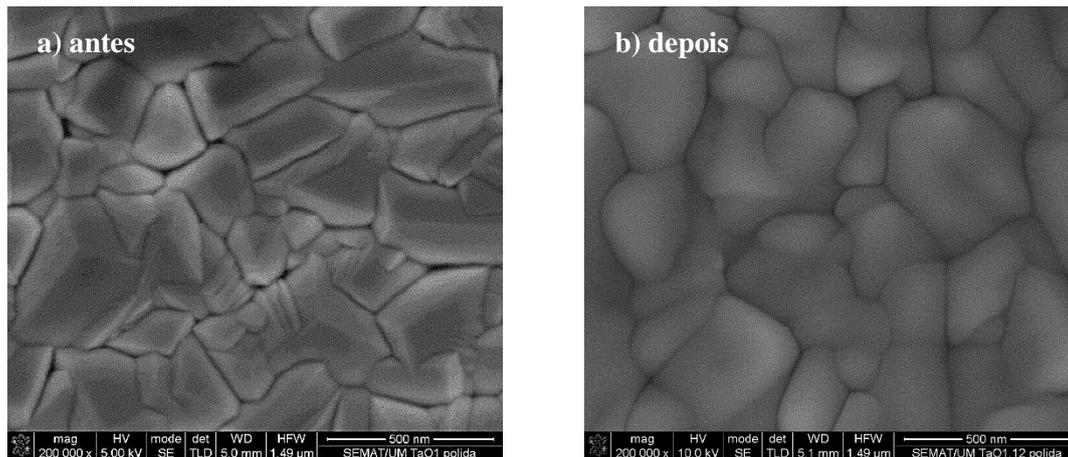


Figura 5.15: Micrografia SEM da modificação da topografia do revestimento com 11% at. O após anodização com 1M H₂SO₄ + 0,5M HF, a 25V durante 5min, a) antes; b) depois da anodização.

No que respeita à topografia, como se pode ver na Figura 5.15, esta é alterada durante o primeiro passo de anodização. A morfologia desenvolvida deste revestimento é do tipo colunar, sendo que a Figura 5.15 a) sugere que as colunas são bastante facetadas. Após a anodização a topografia é completamente alterada e todas as arestas pronunciadas e visíveis no filme após a deposição ficam mascaradas por uma camada aparentemente granular. É igualmente visível que a topografia passa a estar mais uniforme e regular. Importa referir que qualquer dos revestimentos estudados (Ta, 11 e 43% at. O) até este ponto apresentaram resultados iguais nos parâmetros avaliados. Contudo de maneira a ser mais fácil otimizar o processo doravante estudar-se-á primeiro a anodização do filme de Ta.

No que concerne ao segundo passo, uma vez que é neste passo que se pretende obter poros, selecionou-se a anodização com 16,4M H₂SO₄ + 3M HF, a 15V durante 5min. Salvaguarda-se que este passo de anodização ainda poderá ser alvo de otimização.

Por último, mas não menos importante, a utilização de um ataque químico intermédio e final entre os dois passos de anodização pode ser fulcral para o controlo do tamanho dos poros. Apesar de a formação de porosidade ser obtida no segundo passo, um ataque químico prévio com um eletrólito adequado garante a formação de “pits” que irão servir de ponto de nucleação para o crescimento do poro final. No final do segundo passo um ataque químico com o mesmo eletrólito permite abrir mais o poro [28]. Pela experiência adquirida este ataque químico poderia ser com uma dissolução de HF ou uma mistura de H₂SO₄ com HF. O mais usual na literatura é uma mistura de H₃PO₄ com CrO₃.

Neste sentido, o procedimento foi alvo de estudo, sendo que o cronograma geral encontra-se representado na Figura 5.16.

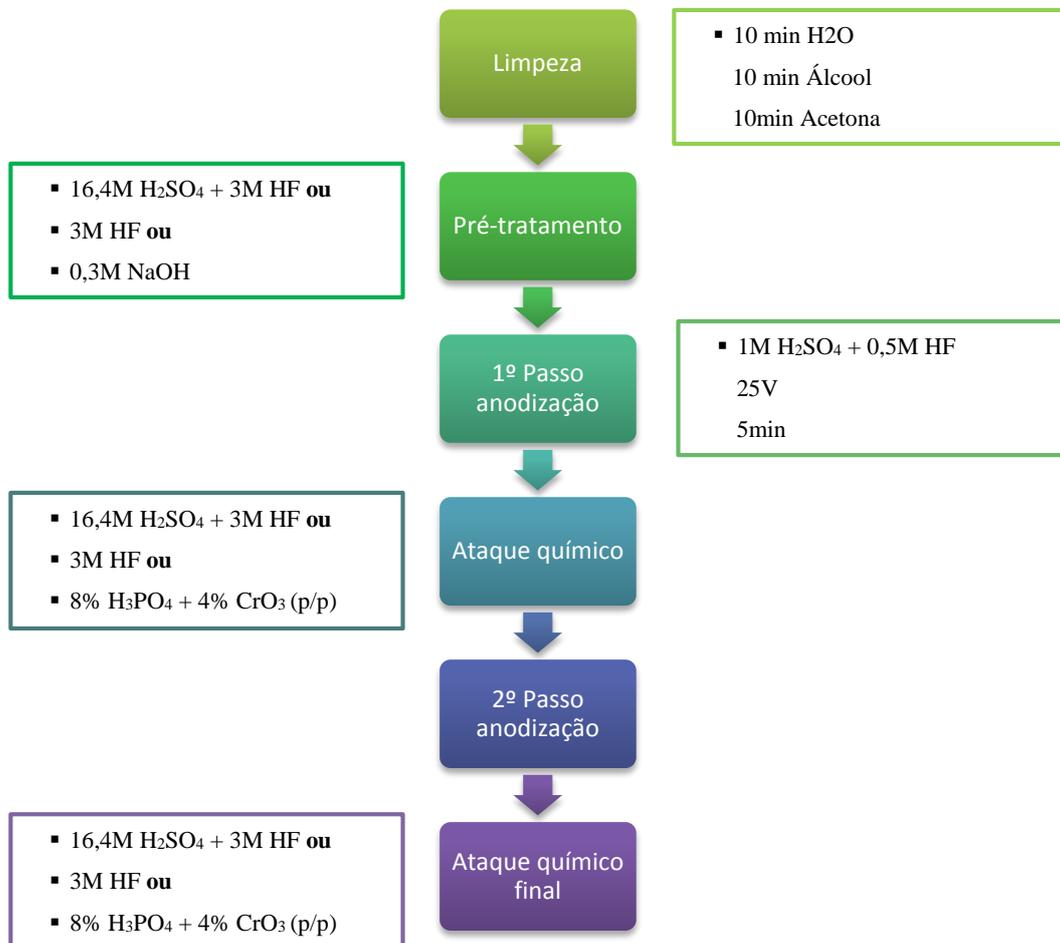


Figura 5.16: Cronograma do procedimento de anodização a estudar.

Relativamente ao pré-tratamento para a remoção da camada de passivação foram testados três eletrólitos. A utilização dos eletrólitos quer 16,4M H₂SO₄ + 3M HF, quer 3M HF revelou-se demasiado agressiva. Na verdade, após o ataque químico tão agressivo, ainda durante o primeiro passo de anodização o revestimento foi consumido completamente, ficando o substrato exposto. Por este motivo estes eletrólitos foram automaticamente excluídas do procedimento. O eletrólito com 0,3M NaOH não evidenciou qualquer problema no decorrer do procedimento, por isso foi o selecionado.

De igual modo, no primeiro ataque químico efetuado, os eletrólitos 16,4M H₂SO₄ + 3M HF e 3M HF revelaram-se muito agressivos porque no segundo passo, com as condições padrão (16,4M H₂SO₄ + 3M HF, 15V, 5min), o revestimento uma vez mais foi consumido e o ficou o substrato

metálico exposto. A utilização do eletrólito com 8% H_3PO_4 + 4% CrO_3 (p/p) não revelou qualquer problema. Por esta razão, foi selecionado para ambos os ataques químicos.

A escolha dos eletrólitos para os tratamentos intermédios nos dois passos de anodização foi razoavelmente fácil na medida em que, duas das opções se revelaram demasiado agressivas e seria insustentável a sua utilização no procedimento por dois passos.

Uma vez que o pré-tratamento, a primeiro passo de anodização e os ataques químicos estão selecionados, seguiu-se o estudo do segundo passo. A utilização das condições padrão do segundo passo (16,4M H_2SO_4 + 3M HF, 15V, 5min), em conjunto com as restantes condições já otimizadas resultaram numa topografia porosa, apresentada na Figura 5.17. As condições otimizadas até agora selecionadas são apresentadas na Tabela 5.5.

Tabela 5.5: Parâmetros de anodização otimizados.

Etapa	Condições
Pré-tratamento	0,3M NaOH
1º Passo de anodização	1M H_2SO_4 + 0,5M HF, 25V, 5min
Ataque químico	8% H_3PO_4 + 4% CrO_3 (p/p)
2º Passo de anodização	16,4M H_2SO_4 + 3M HF, 15V, 5min
Ataque químico final	8% H_3PO_4 + 4% CrO_3 (p/p)

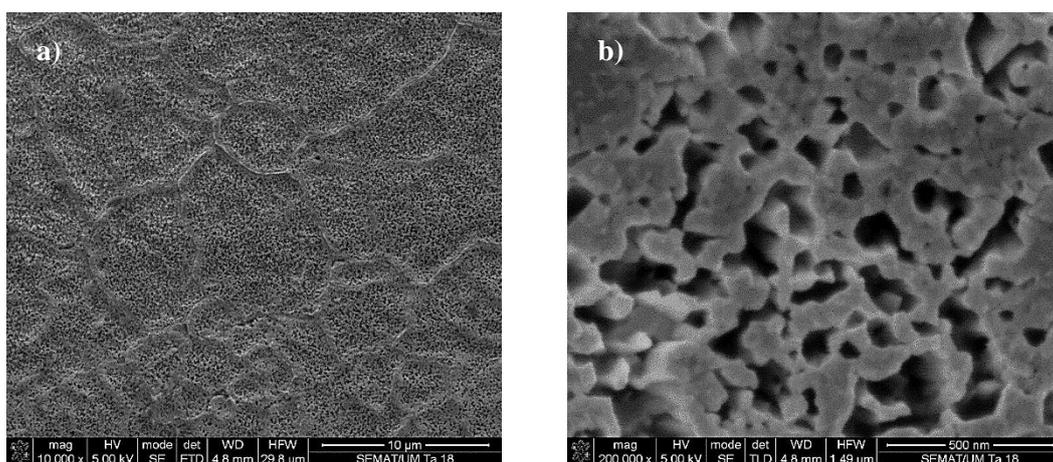


Figura 5.17: a) Micrografia SEM da anodização de Ta com os parâmetros otimizados (pré-tratamento, primeiro passo e ataques químicos) e as condições do segundo passo com 16,4M H_2SO_4 + 3M HF, 15V, 5min, b) ampliação de uma zona da figura a).

Pela análise da Figura 5.17, as condições utilizadas não foram as mais adequadas. Apesar de haver formação da porosidade, esta não se revelou uniforme e ordenada como o pretendido. Mais ainda os poros parecem ser muito profundos, sugerindo que a sua profundidade terá atingido o substrato. Assumindo a premissa de que o crescimento de poros é governado pelo segundo passo decidiu-se alterar a concentração do eletrólito. Nomeadamente diminuir a concentração de H_2SO_4 , que deverá diminuir a capacidade de dissolução do HF. A concentração de H_2SO_4 foi reduzida para 10M, as micrografias SEM desta amostra estão apresentadas na Figura 5.18.

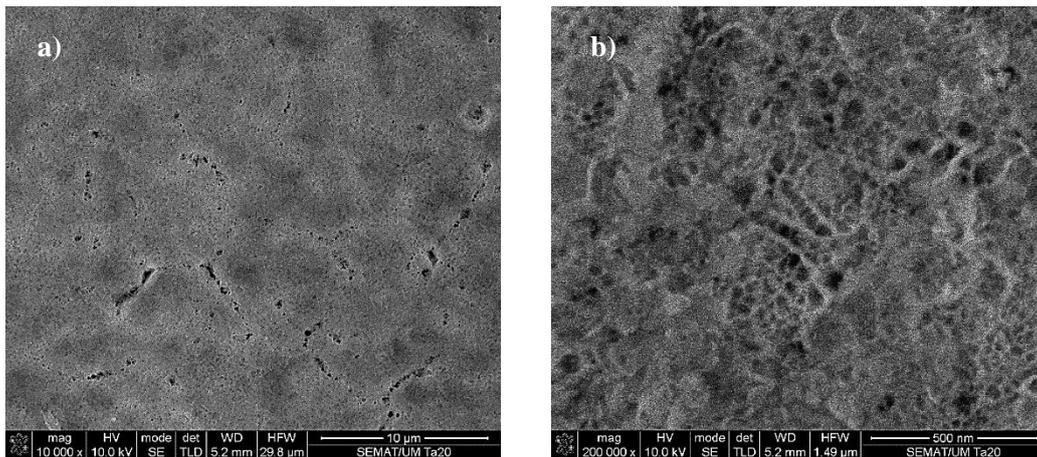


Figura 5.18: a) Micrografia SEM das amostras anodizadas com menor concentração de H_2SO_4 (10M), b) ampliação de uma zona da figura a).

A diminuição da concentração de H_2SO_4 , como se pode ver na Figura 5.18, não resultou numa topografia mais ordenada. Pelo contrário a formação de poros com 10M de H_2SO_4 revelou-se muito desordenada. Os resultados foram ainda piores que os anteriores, pelo que infere que a diminuição da concentração do segundo passo não é uma opção. Atendendo que o procedimento estudado até agora não estava a caminhar de encontro ao pretendido seria necessário modificar a abordagem. O primeiro passo foi otimizado aquando do estudo dos parâmetros de anodização. Pelo que, os tratamentos intermédios haviam sido selecionados por exclusão de partes. O mecanismo de crescimento de poros baseia-se no mecanismo de dissolução assistida por campo elétrico. E para tal, é necessário a utilização de eletrólitos muito concentrados, tal como visto por K. Shimizo *et. al* [29] e I. Sieber *et. al* [30]. Contudo, o compromisso entre o pré-tratamento e o segundo passo (passos onde há tendencialmente maior consumo de material) estariam a ser demasiado agressivos? A este nível decidiu-se anodizar sem aplicação de um pré-tratamento e diminuir o tempo de anodização do segundo passo para 2min. A micrografia SEM da amostra anodizada sem pré-tratamento encontra-se apresentada pela Figura 5.19.

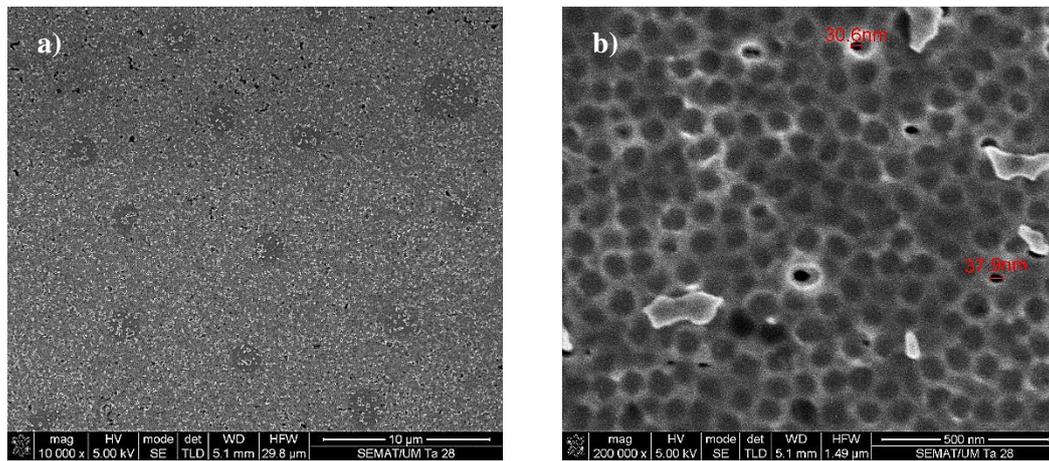


Figura 5.19: a) Micrografia SEM da anodização de Ta sem pré-tratamento e o segundo passo durante 2min, b) ampliação de uma zona da figura a).

Os resultados agora obtidos, como se pode ver na Figura 5.19, são bastante melhores. A formação de poros revelou-se uniforme, ordenada e distribuída por toda a superfície. Pela micrografia 5.19 a) notam-se umas manchas escuras que estão relacionadas com o mecanismo de crescimento dos poros, que será discutido posteriormente. No que respeita à micrografia 5.18 b) é possível ver em detalhe a forma dos poros. O diâmetro do poro encontra-se aproximadamente entre 30-40nm. São ainda visíveis uns poros mais escuros, que sugerem que nestes casos a profundidade terá atingido o substrato. De acordo com o estudo de toda a superfície da amostra estes poros são raros e aparecem junto das fronteiras de grão imprimidas no filme pelo substrato. Ou ainda podem ser resultado de algum risco residual do polimento que poderá reduzir a adesão do filme nessa zona. A este nível, ressalta a necessidade de todo um procedimento cuidado e minucioso desde a preparação do substrato para a deposição. Pequenos riscos residuais do polimento são determinantes num processo eletroquímico deste género.

Relativamente à variação da rugosidade, foi muito elevada, nomeadamente o Ra passa de 17 para 3nm. As micrografias 3D obtidas por AFM encontram-se apresentadas na Figura 5.20.

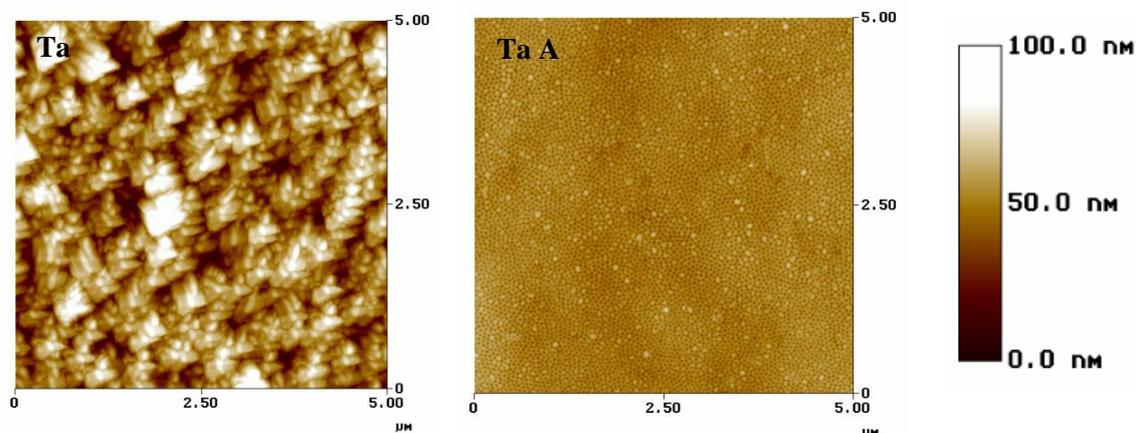


Figura 5.20: Micrografia 2D obtida por AFM do revestimento de Ta antes e depois do procedimento de anodização otimizado.

Como se pode ver pela Figura 5.20, a topografia após anodização é muito regular e ordenada. Uma vez que a topografia estava então otimizada, era importante compreender o mecanismo de crescimento dos poros. Sabe-se à partida que seria pelo mecanismo de dissolução assistida por campo elétrico, mas como afeta este mecanismo na dinâmica de um revestimento de Ta? Alguns mecanismos de crescimento de poros já foram proposto pela literatura [31], atendendo à micrografia 5.21 é possível notar fenómenos interessantes.

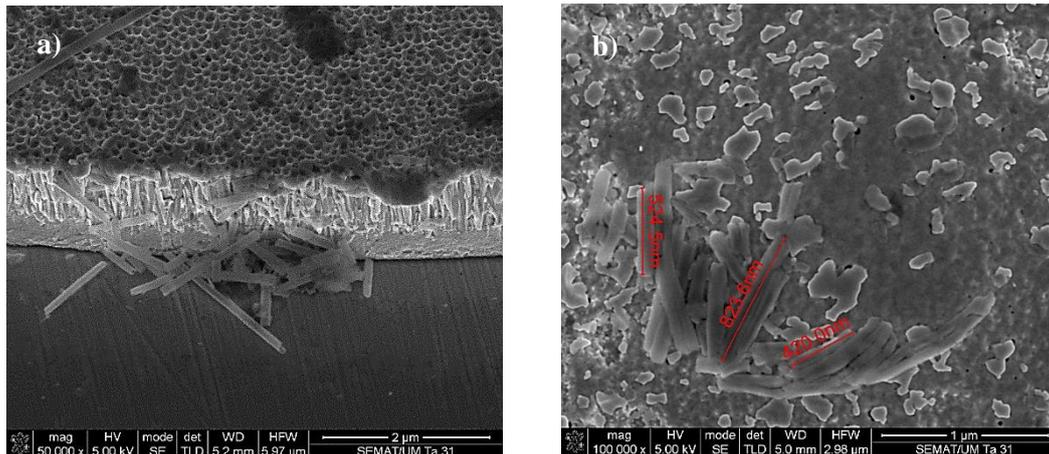


Figura 5.21: Micrografia SEM (a) em seção de corte; (b) e em superfície, da amostra anodizada com os parâmetros otimizados.

Pela análise da Figura 5.21.a), são visíveis à superfície da amostra nanotubos de óxido de Ta. O que corrobora os resultados obtidos por Hany A. El-Sayed [31]. O crescimento de poros à base de Ta é um processo cíclico que envolve vários fenómenos. Inicialmente formar-se-ão poros na superfície anodizada. Com o aumento do tempo de anodização aumenta a facilidade dos iões F^- penetrarem no óxido anódico o que promove a formação dos nanotubos. Seguidamente ocorre o crescimento desordenado de nanotubos até que se destacam da superfície. Quando os nanotubos são removidos, a superfície encontra-se apta e “pré-moldada” para ocorrer o crescimento dos poros ordenados.

O destacamento dos nanotubos depende do seu comprimento. Tendo em conta a micrografia 5.21 b), o tamanho médio dos nanotubos ainda presos à superfície está na ordem dos 500nm. O que significa que só quando os nanotubos atingem um comprimento superior é que se destacam da superfície anódica. As manchas mais escuras visíveis anteriormente na Figura 5.19 a) resultam então de zonas em que os nanotubos ainda não estão completamente destacados da superfície, como se pode comprovar pela Figura 5.21.a).

Após a otimização dos parâmetros de anodização para o revestimento de Ta, segue-se a anodização dos outros revestimentos (11 e 43% at. O). No que concerne ao revestimento com 11% at. O o seu comportamento foi muito semelhante ao obtido no revestimento de Ta. Pelo que foi descartado para as tarefas seguintes. Relativamente ao filme com 43% at. O, apesar de ter um déficit em oxigénio relativamente aos óxidos estequiométricos e consequentemente excesso de Ta, revelou-se muito difícil de anodizar com sucesso. Nem mesmo com as condições mais agressivas foi possível alcançar uma superfície porosa. Pelo que também foi descartado. Um exemplo dessas tentativas encontra-se apresentado na Figura 5.22.

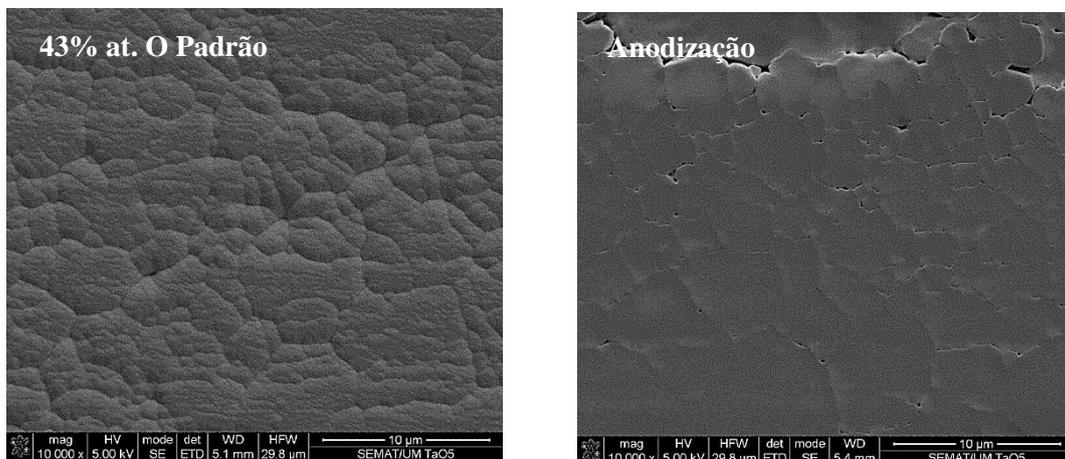


Figura 5.22: Micrografia SEM do filme com 43% at. O antes e depois da anodização. O procedimento de anodização manteve-se constante, mas neste caso foi utilizada uma mistura com 16,4M H₂SO₄ + 3M HF em todos os tratamentos químicos intermédios dos dois passos de anodização.

Uma vez que a sequência de passos de anodização estava otimizada, foram preparadas amostras de Ta para os testes *in vitro*. Ao procedimento otimizado foi, numa segunda fase, adicionado ao eletrólito de anodização hidróxido de cálcio (Ca(OH)₂) de forma a estudar a influência da incorporação de iões de Ca²⁺ no óxido anódico na osteointegração.

5.3. Estudo preliminar da tendência à osteointegração

Como já foi referido neste capítulo, a rugosidade superficial das amostras pode ser um fator determinante no desempenho biológico. Segundo Xiaobo Chen *et. al* [32] quanto maior a rugosidade maior o grau de molhabilidade que deverá traduzir-se num melhor desempenho biológico. Nesta perspetiva relembra-se que no geral com o aumento do teor de O incorporado no revestimento a rugosidade diminui. Em relação às amostras anodizadas, a rugosidade

comparativamente ao revestimento inicial (Ta) diminui drasticamente, com Sa de 17nm para 3nm respetivamente.

Relembrado, o principal objetivo deste trabalho é melhorar a osteointegração dos implantes dentários. A este nível do trabalho pretende-se validar a aplicação das amostras produzidas. Durante o trabalho adotaram-se dois tipos de funcionalização que visam melhorar a osteointegração. Primeiro a deposição de revestimentos bioativos: Ta e 70% at. O. Depois a nanofuncionalização da superfície do revestimento de Ta com a formação de nanoporosidades, através da anodização com e sem Ca(OH)_2 . A este propósito as amostras que irão ser estudas nesta fase são:

- Ti – cp grau 2 como grupo de controlo;
- Ta (Ta);
- Ta anodizado (Ta A);
- Ta anodizado com Ca(OH)_2 (Ta A Ca(OH)_2);
- **70% at. O (70% at. O);**

5.3.1. Molhabilidade e energia livre de superfície

A molhabilidade e a energia superficial dos biomateriais são de extrema importância, pois influenciam o seu desempenho biológico que é um fator determinante na sua biocompatibilidade. No presente trabalho foram realizados testes de molhabilidade do tipo gota séssil, através dos quais foram medidos ângulos de contacto estático. O ângulo de contacto representa uma medida quantitativa do processo de molhagem de uma superfície e relaciona-se com a afinidade que a superfície tem para ser molhada pelo líquido do estudo. Quando a gota cai sobre a superfície sólida vai deformar-se devido às ligações que consegue ou não estabelecer. A caracterização da deformação permite classificar a superfície como hidrofóbica ou hidrofílica. O ângulo de contacto das amostras foi medido com uma gota de 3 μl de água ultra pura. A Figura 5.23. apresenta os resultados para as diferentes amostras em estudo. Note-se que o ângulo de contacto do Ti-cp grau 2, utilizado na indústria, serve como grupo de controlo comparativamente às restantes amostras.

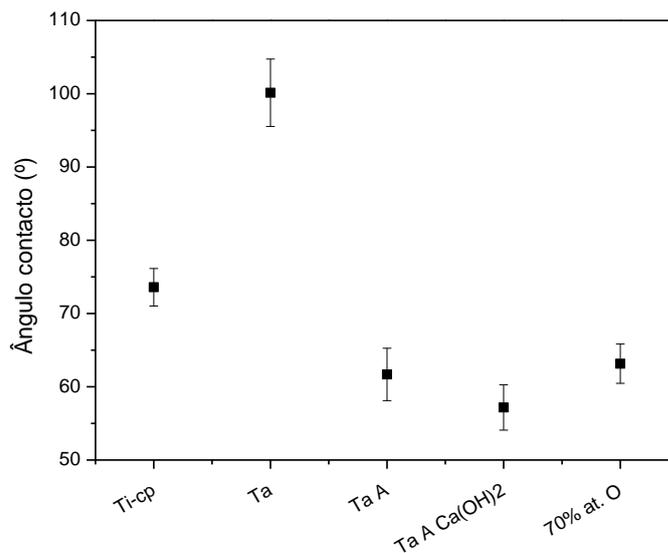


Figura 5.23: Gráfico das medidas dos ângulos de contacto estáticos das amostras em estudo.

Analisando a Figura 5.23 é perceptível que tanto a amostra com maior teor de O (70% at. de O) como as funcionalizadas (Ta A e Ta A Ca(OH)₂) apresentam ângulos de contacto muito próximos, dentro da mesma gama de valores. O grupo de controlo, Ti-cp grau2, tem um ângulo de contacto intermédio de aproximadamente 74°. O revestimento de Ta apresenta um ângulo de contacto bastante superior, sensivelmente 100° e assume-se como a amostra mais hidrofóbica ($\theta < 90^\circ$). Com a funcionalização da superfície por anodização, com e sem Ca(OH)₂, o ângulo de contacto diminui significativamente em relação à sua amostra padrão (Ta), com ângulos de contacto de 63 e 57°, respetivamente, o que sugere aparentemente um aumento do grau de molhabilidade. O ângulo de contacto do revestimento com maior teor de oxigénio (70% at. O) é de 65°. Estas últimas três amostras revelaram valores de ângulo de contacto muito próximos, sendo que se caracterizam por todas estarem oxidadas à superfície. Não obstante, estes valores de ângulo de contacto são indicativos de alguma interação polar na superfície destas amostras (tipicamente visível em superfícies mais hidrofílicas). Este comportamento foi igualmente verificado por Huang *et. al* [33] em revestimentos de TaN, mas com a introdução de Ag.

No que respeita à influência da rugosidade no grau de molhabilidade, aparentemente com a diminuição da rugosidade diminui o ângulo de contacto, o que por conseguinte aumenta a tendência para a molhagem. Pela literatura [32], esperava-se um comportamento contrário, o que permite aferir que estes níveis de rugosidade não afetam de uma forma clara a molhabilidade. Tal como foi visto por Van Oss *et. al* [34], que notou que apenas com níveis de rugosidade acima de 200nm é que o fenómeno anterior é sentido.

A medição dos ângulos de contacto permite uma visão mais qualitativa acerca da capacidade de molhagem de uma superfície. Por este motivo, a avaliação da energia livre de superfície, dada pelo método da Termodinâmica, é determinante na aferição do grau de hidrofobicidade das amostras.

A energia livre de superfície é nada mais nada menos que o trabalho necessário para expandir a gota do líquido numa unidade de área. O cálculo da energia livre de superfície teve por base a equação de Young [6], que descreve o equilíbrio termodinâmico das energias livre de superfície que coexistem na fronteira de uma gota de líquido sobre uma superfície sólida. A energia livre de superfície resulta do somatório da componente apolar com a componente polar. A última divide-se em positiva e negativa. A determinação da energia livre de superfície tem por base o teste de molhabilidade por gota séssil, contudo carece da medição dos ângulos de contacto com três líquidos distintos, neste caso a água ultra pura (líquido polar, com os momentos polares positivo e negativo iguais em módulo), α -Bromonaftaleno (um líquido polar, mas com os momentos polares positivo e negativo diferentes) e Formamida (líquido apolar). O gráfico referente à energia livre de superfície das amostras em estudo está apresentado na Figura 5.24.

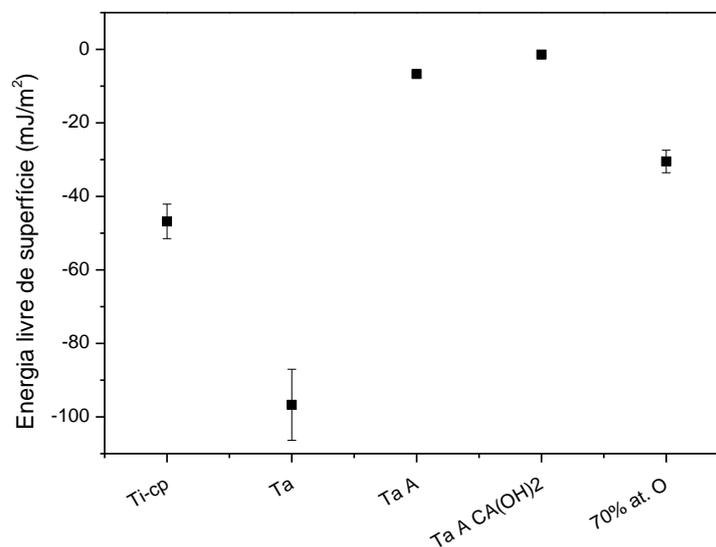


Figura 5.24: Gráfico da energia livre de superfície das amostras em estudo.

Uma superfície é considerada hidrofílica se a sua energia livre de superfície for superior a zero [35]. Na Figura 5.24 nota-se uma tendência inversa à dos ângulos de contacto. O grupo de controlo, Ti-cp, continua a apresentar um comportamento intermédio entre o revestimento Ta e

as amostras oxidadas bem como as funcionalizadas. Qualquer uma das amostras em estudo revelou um comportamento típico de superfícies hidrofóbicas. Porém, as amostras funcionalizadas (Ta A e Ta A Ca(OH)₂) têm uma energia livre de superfície muito próxima de zero, respetivamente -7 e -2 mJ/m², indicando um menor grau de hidrofobicidade, tal como verificados nos resultados do ângulo de contacto. O valor da energia livre de superfície do revestimento com maior teor de O (70% at.) é inferior ao das amostras funcionalizadas, cerca de 30mJ/m², o que mostra o seu carácter mais hidrofóbico. Este comportamento, segundo Young Jun Lim *et. al* [36] deve-se à origem do óxido superficial da amostra. Efetivamente qualquer das amostras está oxidada, contudo a origem do óxido superficial é distinta (deposição ou anodização). Relativamente ao revestimento Ta continua a assumir-se como a superfície mais hidrofóbica entre todas as analisadas.

Quanto maior o grau de molhabilidade, prevê-se que maior é a tendência da superfície para a osteointegração dos implantes dentários, e tendo em conta os resultados da energia livre de superfície, prevê-se que as amostras menos hidrofóbicas (Ta A, Ta A Ca(OH)₂ e 70% at. O) revelem melhor comportamento nos testes *in vitro*, comparativamente às restantes amostras.

5.3.2. Testes *in vitro*

A análise da tendência à osteointegração das amostras foi efetuada recorrendo a testes *in vitro* preliminares, com imersão em SBF durante 2 e 24 horas, 7 e 14 dias, com o intuito de avaliar a capacidade que a superfície das amostras tem para trocar iões com o fluido, que na realidade é um indicativo da capacidade de trocar iões com os fluidos corporais *in vivo*. O estudo da evolução da concentração de Ca e P foi realizado através da técnica de EDS. Relembrando, na Figura 5.25 estão apresentadas as amostras em estudo.

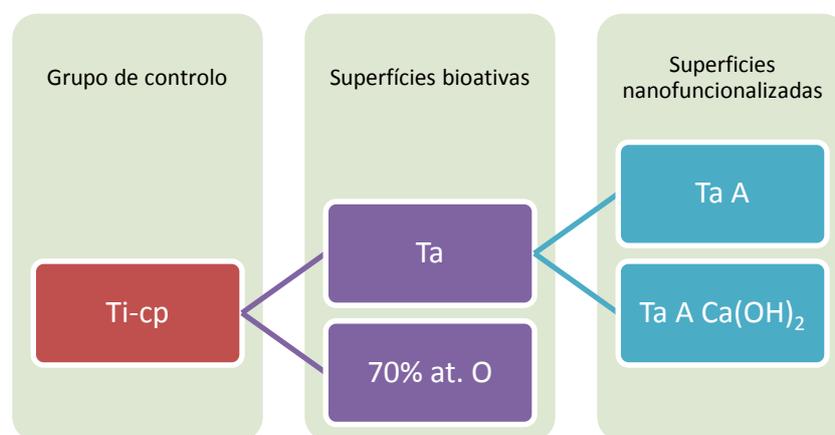


Figura 5.25: Amostras utilizadas nos testes *in vitro*.

Após o estudo da superfície em função do tempo, observou-se que ao fim de 24 horas os resultados já demonstraram diferenças significativas das amostras estudadas, no que respeita à aptidão para trocar iões com o fluido. Nesse sentido as micrografias SEM, do grupo de amostras imersas em SBF a 37°C durante 24 horas, estão apresentadas na Figura 5.26.

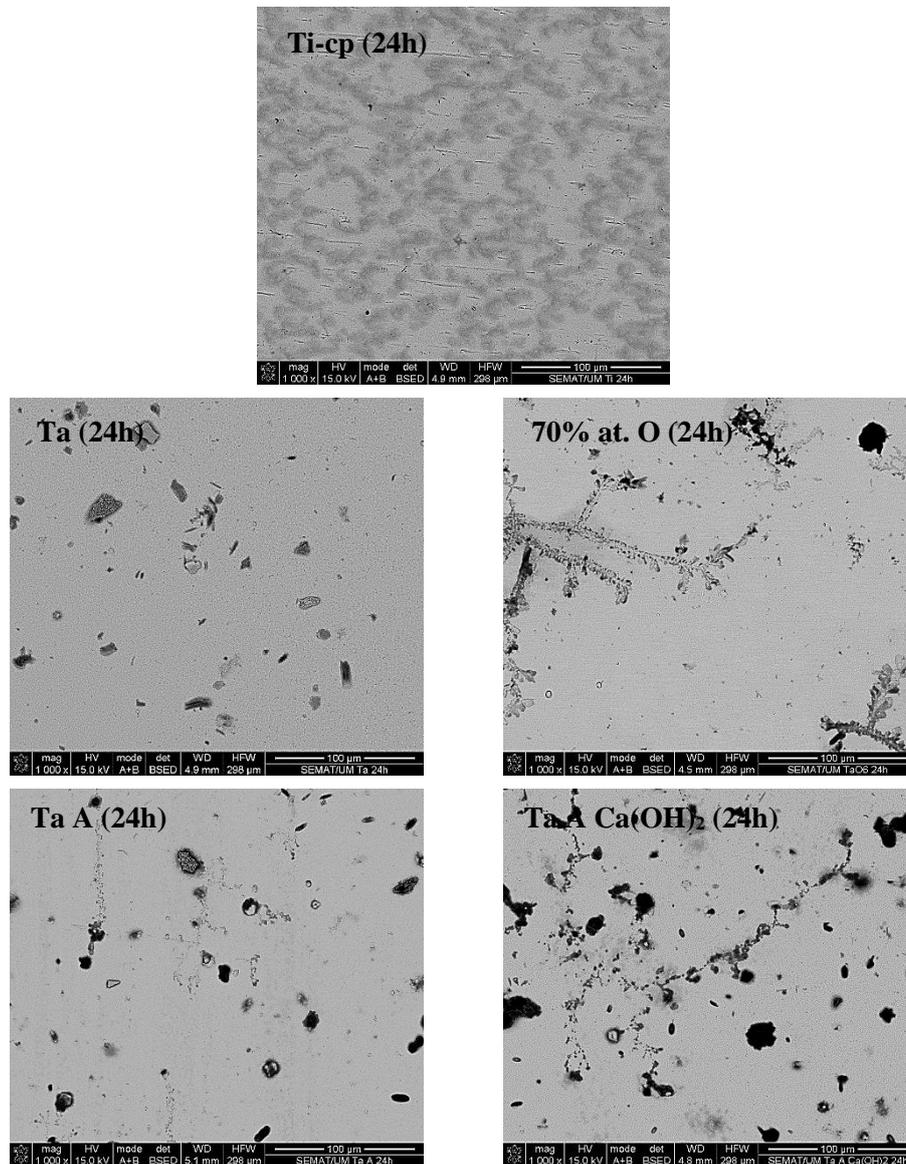


Figura 5.26: Micrografia SEM do grupo de amostras imersas em SBF a 37°C, durante 24h.

Como se pode ver pela Figura 5.26 os resultados foram bastantes promissores, isto porque se verificou que qualquer das amostras à base de Ta teve maior capacidade para trocar e adsorver iões em relação ao grupo controlo de Ti-cp. Quer-se com isto dizer que a adesão de iões às superfícies em estudo foi claramente maior nas superfícies de Ta do que em Ti-cp.

No que respeita às amostras Ta e 70% at. de O (consideradas bioativas), a adesão de iões do fluido à superfície da amostra oxidada foi significativamente superior. Este fenómeno corrobora com os resultados da energia livre de superfície. De facto, sabe-se pela literatura [37] que as superfícies oxidadas são as que têm melhor interação com os fluidos, sendo os grupos OH⁻ que promovem a ligação entre os iões do fluido com os iões metálicos do revestimento. Pelo que, à partida, a superfície do filme com 70% at. de O está em vantagem comparativamente à superfície do filme de Ta que ainda tem que adsorver O e só depois deverá ligar-se aos restantes iões. Mais ainda, também a diferente composição fásica destas amostras poderá ser a responsável por este comportamento diferenciado. Segundo Toshiki Myazaki *et. al* [37], esta diferença entre as duas superfícies pode dever-se ao facto de uma superfície ser cristalina e outra amorfa. Nomeadamente, o autor estudou a tendência à osteointegração em amostras de Ta com e sem tratamento químico. Do tratamento químico resultaram superfícies oxidadas e amorfas que revelaram ter uma aptidão superior para a adesão de iões (Ca²⁺ e P⁵⁺) relativamente à amostra de Ta que era cristalina. Pelo que, o autor infere que superfícies amorfas favorecem a osteointegração. Contudo, há uma forte dependência do estado de oxidação da superfície no que respeita à fomentação da osteointegração. No que respeita às amostras funcionalizadas, a Figura 5.25 da amostra Ta A com uma anodização simples, sugere que esta funcionalização não trás vantagens comparativamente à amostra base, filme de Ta. Porém, na amostra da anodização com Ca(OH)₂ a adesão de iões do fluido à superfície foi ligeiramente superior, comparativamente à amostra de Ta, muito provavelmente devido à incorporação de Ca(OH)₂ na camada anódica. Ainda assim, a amostra com 70% de O foi a que revelou melhores resultados para as primeiras 24horas.

Seria expectável que a tendência à osteointegração fosse fomentada pela maior energia livre de superfície. Contudo, influência da energia livre de superfície não é clara uma vez que, apesar das amostras funcionalizadas serem as que revelaram maior energia livre de superfície, foi a amostra com 70% at. de O que apresentou melhor comportamento. Não obstante, este efeito poderá estar relacionado com a origem do óxido superficial destas amostras, tal como foi sugerido por Young Jun Lim *et. al* [36].

A taxa de adesão de iões do fluido à superfície seguiu a mesma tendência ao fim de 7 e 14dias. Ao fim de 7dias já se detetou a presença de fosfatos de cálcio à superfície das amostras à base de Ta (anteriormente não detetável). Dos 7 para os 14dias de exposição a razão da concentração Ca/P passou de 1,40 para 1,52 sendo que aproxima-se do ratio da hidroxiapatite, que pela literatura se situa em 1,63 [16]. A morfologia representativa destes fosfatos encontra-se apresentada na Figura 5.27, para a amostra de Ta, ao fim de 7 e 14dias de imersão em SBF a 37°C. A alteração da morfologia, visível na Figura 5.27, relaciona-se sobretudo com a evolução da razão Ca/P. A presença do Ca e P pode ser comprovado pelo EDS da amostra Ta aos 7dias, apresentado na

Figura 5.28. Estas tendências foram mantiveram-se para todas as amostras otimizadas. No que respeita ao Ti-cp, só ao fim de 14dias é que foi detetado fosfatos de cálcio na sua superfície.

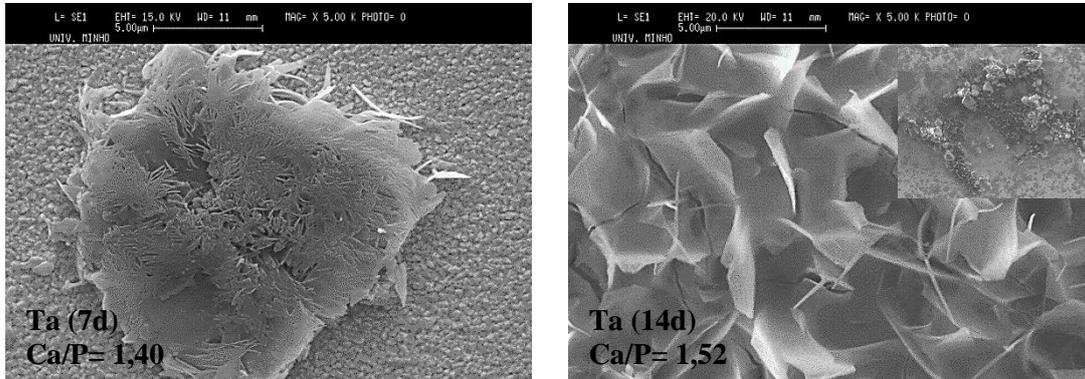


Figura 5.27: Micrografia SEM da amostra de Ta após 7 e 14d de imersão em SBF a 37°C.

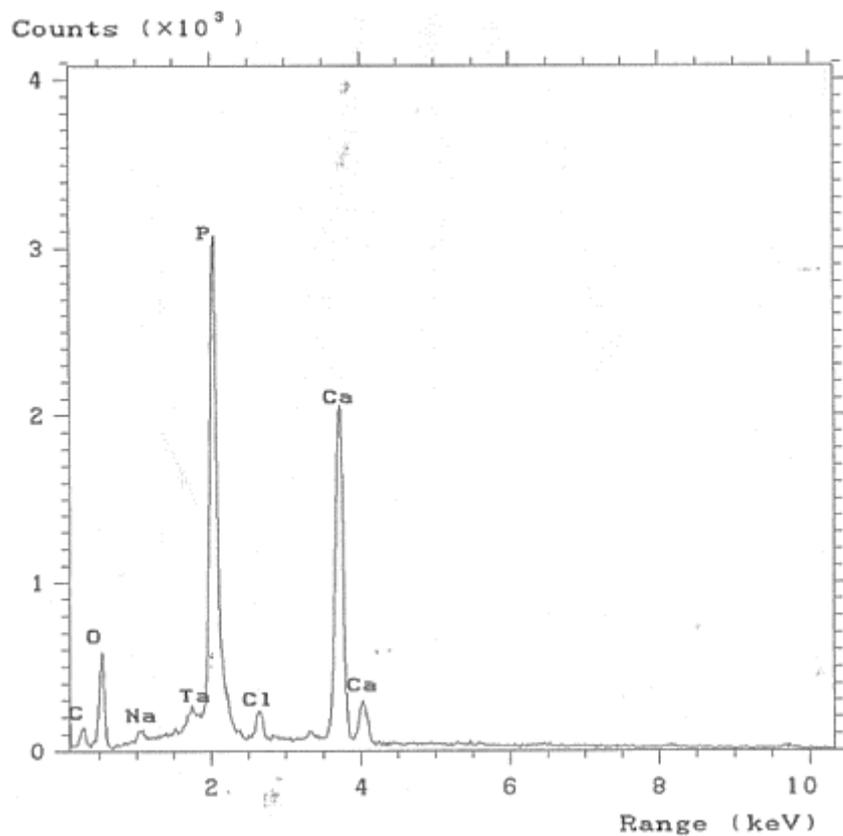


Figura 5.28: EDS correspondente à micrografia SEM da amostra de Ta, aos 7d de imersão em SBF a 37°C.

5.4. Referências bibliográficas

- [1] M. Chandrasekhar, S. J. Chandra, and S. Uthanna, "Characterization of bias magnetron sputtered tantalum oxide films for capacitors," *Indian Journal of Pure & Applied Physics*, vol. 47, p. 49, 2009.
- [2] L. Gladczuk, A. Patel, C. Singh Paur, and M. Sosnowski, "Tantalum films for protective coatings of steel," *Thin Solid Films*, vol. 467, pp. 150-157, 2004.
- [3] E. M. F. Ribeiro, "Preparação de revestimentos sobre superfícies tridimensionais," Dissertação de Mestrado em Engenharia de Materiais, Universidade do Minho, Guimarães, Portugal, 2003.
- [4] D. Cristea, D. Constantin, A. Crisan, C. Abreu, J. Gomes, N. Barradas, E. Alves, C. Moura, F. Vaz, and L. Cunha, "Properties Of Tantalum Oxynitride Thin Films Produced By Magnetron Sputtering: The Influence Of Processing Parameters," *Vacuum*, 2013.
- [5] S. Chandra, S. Uthanna, and G. M. Rao, "Effect of substrate temperature on the structural, optical and electrical properties of dc magnetron sputtered tantalum oxide films," *Applied surface science*, vol. 254, pp. 1953-1960, 2008.
- [6] F. Vaz, P. Carvalho, L. Cunha, L. Rebouta, C. Moura, E. Alves, A. R. Ramos, A. Cavaleiro, P. Goudeau, and J. P. Rivière, "Property change in ZrN_xO_y thin films: effect of the oxygen fraction and bias voltage," *Thin Solid Films*, vol. 469-470, pp. 11-17, 2004.
- [7] Y. Zhou, Z. Xie, H. Xiao, P. Hu, and J. He, "Effects of deposition parameters on tantalum films deposited by direct current magnetron sputtering in Ar-O₂ mixture," *Applied surface science*, vol. 258, pp. 1699-1703, 2011.
- [8] W. Yang, Y. Liu, Q. Zhang, Y. Leng, H. Zhou, P. Yang, J. Chen, and N. Huang, "Biomedical response of tantalum oxide films deposited by DC reactive unbalanced magnetron sputtering," *Surface and Coatings Technology*, vol. 201, pp. 8062-8065, 2007.
- [9] S. Boughaba, M. Islam, G. Sproule, and M. Graham, "Characterization of tantalum oxide films grown by pulsed laser deposition," *Surface and Coatings Technology*, vol. 120, pp. 757-764, 1999.
- [10] F. Guimarães, C. Oliveira, E. Sequeiros, M. Torres, M. Susano, M. Henriques, R. Oliveira, R. Escobar Galindo, S. Carvalho, and N. Parreira, "Structural and Mechanical properties of Ti-Si-C-ON for biomedical applications," *Surface and Coatings Technology*, vol. 202, pp. 2403-2407, 2008.
- [11] J. A. Thornton, "High rate thick film growth," *Annual review of materials science*, vol. 7, pp. 239-260, 1977.
- [12] M. Grosser and U. Schmid, "The impact of sputter conditions on the microstructure and on the resistivity of tantalum thin films," *Thin Solid Films*, vol. 517, pp. 4493-4496, 2009.
- [13] Y. Zhou, Z. Xie, H. Xiao, P. Hu, and J. He, "Effects of deposition parameters on tantalum films deposited by direct current magnetron sputtering," *Vacuum*, vol. 83, pp. 286-291, 2008.
- [14] N. M. G. Parreira, T. Polcar, and A. Cavaleiro, "Thermal stability of reactive sputtered tungsten oxide coatings," *Surface and Coatings Technology*, vol. 201, pp. 7076-7082, 2007.
- [15] O. Banakh, P.-A. Steinmann, and L. Dumitrescu-Buforn, "Optical and mechanical properties of tantalum oxynitride thin films deposited by reactive magnetron sputtering," *Thin Solid Films*, vol. 513, pp. 136-141, 2006.
- [16] L. E. S. C. Pinto, "Tratamento químico da superfície de implantes de Titânio," Mestrado em Ciência dos Materiais, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, Brasil, 2006.
- [17] S. Cui-Cui, C. Yun-Yu, D. En-Mei, and L. Chang-Hao, "Tunable structural color of anodic tantalum oxide films," *Chinese Physics B*, vol. 21, p. 088101, 2012.
- [18] N. K. Allam, X. J. Feng, and C. A. Grimes, "Self-assembled fabrication of vertically oriented Ta₂O₅ nanotube arrays, and membranes thereof, by one-step tantalum anodization," *Chemistry of Materials*, vol. 20, pp. 6477-6481, 2008.

- [19] D. Manzani, "Preparação por rota química de filmes finos e pós nanoparticulados de Ta₂O₅ para aplicação como sensor de umidade," Mestrado em Engenharia e Tecnologia Espaciais, Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, Brasil, 2007.
- [20] T. T. T. Thuy, "Fabrication and characterization of nanoporous anodic Aluminium oxide," Projeto Individual do Mestrado Integrado em Engenharia de Materiais, Universidade do Minho, Guimarães, Portugal, 2011.
- [21] H. El-Sayed, S. Singh, M. T. Greiner, and P. Kruse, "Formation of highly ordered arrays of dimples on tantalum at the nanoscale," *Nano letters*, vol. 6, pp. 2995-2999, 2006.
- [22] G. Ali, C. Chen, S. H. Yoo, J. M. Kum, and S. O. Cho, "Fabrication of complete titania nanoporous structures via electrochemical anodization of Ti," *Nanoscale research letters*, vol. 6, pp. 1-10, 2011.
- [23] A. P. Samantilleke, J. A. Carneiro, P. Alpuim, V. M. Teixeira, and T. T. T. Thuy, "Nanoporous alumina templates: anodisation and mechanical characterisation," 2012.
- [24] X. Wang, S. Zhang, and L. Sun, "A Two-step anodization to grow high-aspect-ratio TiO₂ nanotubes," *Thin Solid Films*, vol. 519, pp. 4694-4698, 2011.
- [25] H. A. El-Sayed, H. M. Molero, and V. I. Birss, "The impact of fabrication conditions on the quality of Au nanoparticle arrays on dimpled Ta templates," *Nanotechnology*, vol. 23, p. 435602, 2012.
- [26] O. Kerrec, D. Devilliers, H. Groult, and M. Chemla, "Dielectric properties of anodic oxide films on tantalum," *Electrochimica Acta*, vol. 40, pp. 719-724, 1995.
- [27] J. Albella, I. Montero, M. Fernandez, C. Gomez-Aleixandre, and J. Martinez-Duart, "Double anodization experiments in tantalum," *Electrochimica Acta*, vol. 30, pp. 1361-1364, 1985.
- [28] P. Erdogan, B. Yuksel, and Y. Birol, "Effect of chemical etching on the morphology of anodic aluminum oxides in the two-step anodization process," *Applied surface science*, vol. 258, pp. 4544-4550, 2012.
- [29] K. Shimizu, G. Brown, H. Habazaki, K. Kobayashi, P. Skeldon, G. Thompson, and G. Wood, "Direct observation of anodic films formed on tantalum in concentrated phosphoric and sulphuric acid solutions," *Corrosion science*, vol. 40, pp. 963-973, 1998.
- [30] I. Sieber, H. Hildebrand, A. Friedrich, and P. Schmuki, "Initiation of tantalum oxide pores grown on tantalum by potentiodynamic anodic oxidation," *Journal of electroceramics*, vol. 16, pp. 35-39, 2006.
- [31] H. A. El-Sayed and V. I. Birss, "Controlled interconversion of nanoarray of Ta dimples and high aspect ratio Ta oxide nanotubes," *Nano letters*, vol. 9, pp. 1350-1355, 2009.
- [32] X. Chen, A. Nouri, Y. Li, J. Lin, P. D. Hodgson, and C. e. Wen, "Effect of surface roughness of Ti, Zr, and TiZr on apatite precipitation from simulated body fluid," *Biotechnology and bioengineering*, vol. 101, pp. 378-387, 2008.
- [33] H.-L. Huang, Y.-Y. Chang, M.-C. Lai, C.-R. Lin, C.-H. Lai, and T.-M. Shieh, "Antibacterial TaN-Ag coatings on titanium dental implants," *Surface and Coatings Technology*, vol. 205, pp. 1636-1641, 2010.
- [34] C. Van Oss, R. Good, and M. Chaudhury, "The role of van der Waals forces and hydrogen bonds in "hydrophobic interactions" between biopolymers and low energy surfaces," *Journal of colloid and Interface Science*, vol. 111, pp. 378-390, 1986.
- [35] I. Carvalho, M. Henriques, J. C. Oliveira, C. F. A. Alves, A. P. Piedade, and S. Carvalho, "Influence of surface features on the adhesion of Staphylococcus epidermidis to Ag-TiCN thin films," *Science and Technology of Advanced Materials*, vol. 14, p. 035009, 2013.
- [36] Y. Lim, Y. Oshida, C. Andres, and M. Barco, "Surface characterizations of variously treated titanium materials," *International Journal of Oral and Maxillofacial Implants*, vol. 16, pp. 333-342, 2001.
- [37] T. Miyazaki, H.-M. Kim, T. Kokubo, C. Ohtsuki, H. Kato, and T. Nakamura, "Mechanism of bonelike apatite formation on bioactive tantalum metal in a simulated body fluid," *Biomaterials*, vol. 23, pp. 827-832, 2002.

Conclusão

No presente trabalho foi estudada a tendência à osteointegração de revestimentos à base de Ta com e sem nanofuncionalização de superfície, de modo a averiguar qual seria a amostra com maior bioatividade.

Revestimentos de TaO_x foram depositados por pulverização catódica reativa com um alvo de Ta, a 473K e com pressão de trabalho entre 0,5 - 1,2Pa, com fluxo de oxigénio variável entre 0 a 13sccm. A influência do teor de oxigénio incorporado nos filmes foi estudado pela caracterização elementar dos revestimentos, nomeadamente EPMA, XRD, SEM, AFM e nano-indentação. Posteriormente o filme de Ta foi submetido ao processo de anodização, sendo que este foi alvo de uma otimização. Finalmente, foi avaliada a tendência à osteointegração das amostras consideradas bioativas e das amostras nanofuncionalizadas.

Com o aumento do teor de oxigénio incorporado nos filmes, observou-se uma tendência para a amorfização dos filmes e consequente densificação. Os resultados de difração de raios X demonstraram que o filme de Ta e o filme com menor teor de oxigénio (11% at. de O) eram cristalinos, correspondente às estruturas α -Ta (ccc) e Ta₆O (ortorrômbico base centrada) respetivamente. Porém, os filmes com 17, 27, 35 e 43% at. de O revelaram-se nanocristalinos, correspondente a uma estrutura Ta₄O ou mistura de fases dos óxidos de Ta sub-estequiométricos. O filme com 70% at. de O revelou-se completamente amorfo. As propriedades mecânicas determinadas por nano-indentação acompanharam estes resultados na medida em que quer a dureza quer o módulo de Young aumentaram com o aumento do teor de O, uma consequência clara da morfologia.

Para a funcionalização da superfície recorreu-se à técnica de anodização. Superfícies porosas ordenadas foram alcançadas em revestimentos de Ta utilizando dois passos de anodização. A formação de poros foi governada pelo segundo passo de anodização (com 16,4M H₂SO₄ + 3M HF, a 15V durante 5min à temperatura ambiente), onde foi extremamente necessária altas concentrações de ácido, H₂SO₄ e HF.

Avaliou-se a energia livre da superfície das amostras, que revelaram carácter tipicamente hidrofóbico. Contudo, nas amostras funcionalizadas o valor da energia livre de superfície (-7 e -2 mJ/m²) sugere a existência de alguma interação polar.

A tendência à osteointegração, foi estudada com base nos resultados obtidos da imersão das amostras bioativas (Ta e 70% at. de O, após deposição) e funcionalizadas (Ta A e Ta A Ca(OH)₂), comparativamente ao material utilizado na indústria, Ti-cp. As amostras estudadas revelaram às 24horas uma maior adesão de iões (Ca²⁺ e P⁵⁺) comparativamente ao Ti-cp (grupo de controlo).

Dentro das amostras produzidas, aparentemente a amostra que revelou maior capacidade para a adesão de iões foi a amostra com maior teor de O. Mais ainda, ao fim de 7 dias de imersão em SBF já foi encontrado por SEM-EDS fosfato de cálcio que estará a evoluir para uma composição Ca/P aproximadamente de 1,52 muito próximo da razão característica da hidroxiapatite, 1,63.

Propostas para trabalhos futuros

Tendo em conta os resultados obtidos ao longo desta dissertação, seria importante repetir alguns ensaios e fazer outros de uma forma ligeiramente diferente, nomeadamente, na deposição de filmes e na anodização.

De facto, a utilização de aço 316L como substrato é interessante do ponto de vista económico. Contudo, do ponto de vista biológico a melhor solução passa por implantes de Ti-cp. Neste aspeto seria importante depositar os revestimentos desenvolvidos nesta dissertação em substratos de Ti e estudar o comportamento biológico de forma a averiguar qual a melhor solução.

No que respeita à anodização existem ainda algumas variáveis a estudar, que não foi possível estudar até então. Nomeadamente passar a controlar a temperatura e ver qual a influência desta na morfologia dos poros, mais especificamente no tamanho. Ainda no segundo passo seria importante estudar a influência do potencial aplicado, uma vez que pela pesquisa efetuada, esse teria um papel fundamental no controlo e ajuste do tamanho do poro.

Ainda na anodização, seria importante compreender todos os fenómenos químicos e estruturais que acompanham as transformações morfológicas em cada passo do procedimento. A este ponto seria importante caracterizar a camada anódica por técnicas como espectroscopia de fotoeletrões de raios X (XPS) para compreender as ligações químicas estabelecidas à superfície do material. Estudar também, por XRD a composição física em cada passo, uma vez que poderá estar a introduzir-se iões do eletrólito na camada anódica, que por sua vez poderá ser ou não cristalina.

No que respeita à tendência à osteointegração seria importante aprofundar mais o estudo, nomeadamente no estudo das ligações químicas superficiais ao longo do tempo por XPS e a composição química em profundidade de forma a avaliar a evolução da concentração de Ca e P. Outras variáveis como o tamanho e forma do poro devem ser introduzidas e estudadas na expectativa de otimizar o tamanho dos poros otimizado, no que respeita à osteointegração.

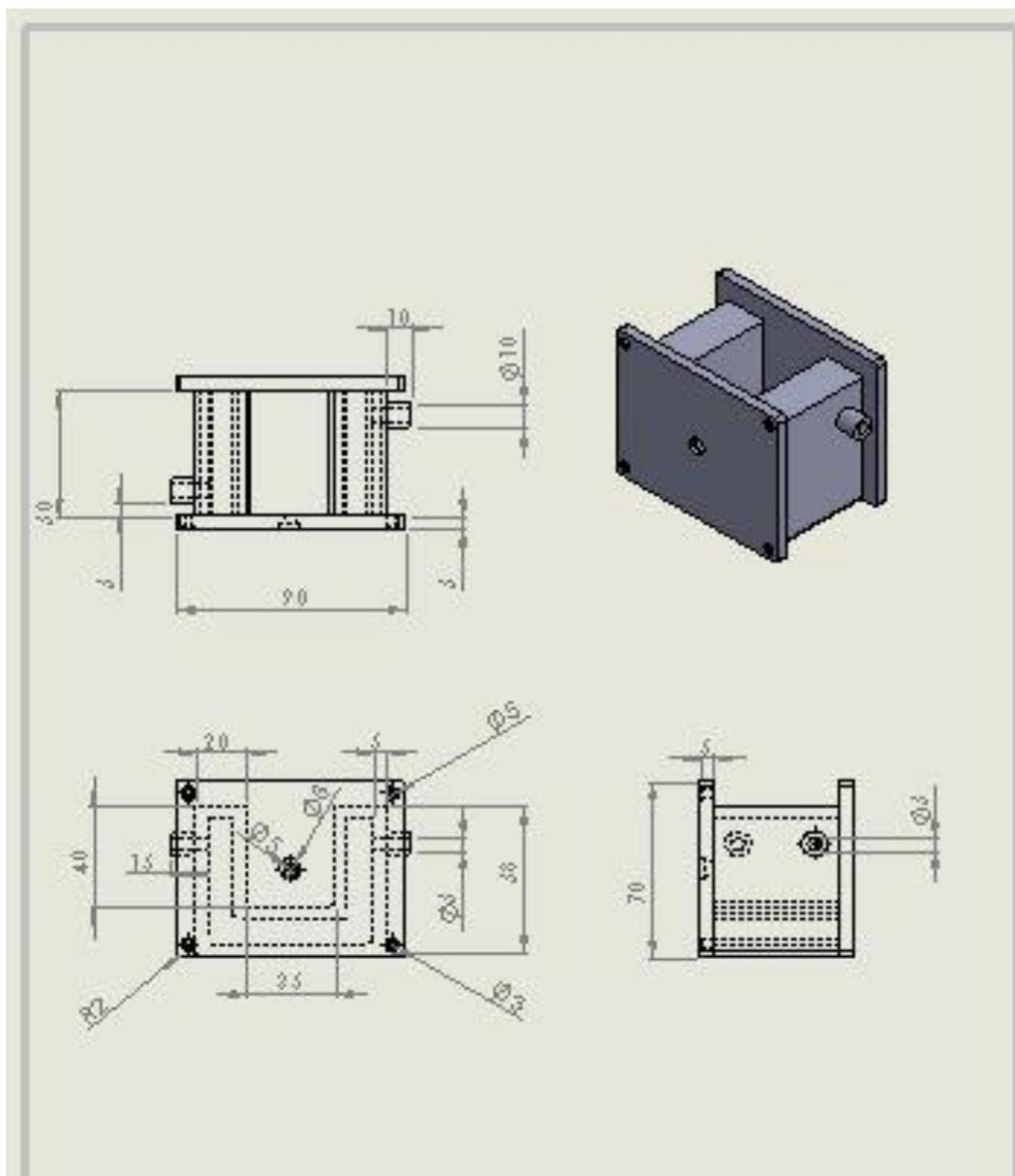
Anexo I: Composição do Aço

Composição do aço utilizado no presente trabalho

Material	Composição (% wt)	
AISI 316L	Fe	66,16
	Cr	17,98
	Ni	11
	Mo	2,49
	C	0,022
	Mn	1,1
	P	0,013
	S	0,006
	Si	0,9

Anexo II: Ficha técnica da caixa de anodização

Ficha técnica da caixa de anodização utilizada



Anexo III: Composição química do SBF

Composição química do SBF (pH: 7,25; 1L)

Componente	Quantidade (g)
NaCl	7,996
NaHCO₃	0,350
KCl	0,224
K₂HPO₄.3H₂O	0,228
MgCl₂.6H₂O	0,305
1kmol/cm³ HCl	40 cm ³
CaCl₂	0,278
Na₂SO₄	0,071
(CH₂OH)₃CNH₂	6,057