

PROJECTO DE INVESTIGAÇÃO

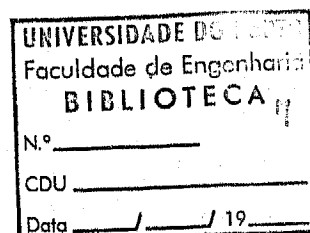
**CERÂMICOS BIOACTIVOS
PARA APLICAÇÕES
ORTOPÉDICAS**

REALIZADO POR:

MARIA PAULA ROCHA LIMA TORRES

ORIENTADOR:

PROF. MÁRIO A. BARBOSA



FEUP 1997

ÍNDICE

AGRADECIMENTOS

OBJECTIVO

PARTE TEÓRICA

1 - Biomateriais	1
1.1 - Metais e Ligas Metálicas	3
- Titânio	3
1.2 - Cerâmicos	4
- Cerâmicos de Fosfato de Cálcio	5
- Utilização dos Fosfatos de Cálcio como revestimentos	7
- Vidros de Degradação Controlada (C.R.C.)	7
2 - Anodização	8
3 - Caracterização mecânica	10
4 - Impedância electroquímica	13

PARTE EXPERIMENTAL

1 - Procedimento Experimental	16
1.1 - Materiais Utilizados	16
- Titânio	16
- Solução de Hanks	16
1.2 - Preparação da Superfície	16
1.3 - Ensaio de Anodização	17
- Anodização em Ácido Sulfúrico Diluído	18
- Anodização em β -Glicerofosfato de Sódio e Acetato de Cálcio	19
1.4 - Biovidro	20
- Ensaio de Flexão em três pontos	20
- Identação	21
- Identação seguida de ruptura por flexão	22

2 - Apresentação e discussão de resultados	23
2.1 - Ensaio de Anodização	23
- Anodização em Ácido Sulfúrico Diluído	23
- Anodização em β -Glicerofosfato de Sódio e Acetato de Cálcio	27
- Ensaio de Impedância Electroquímica	31
2.2 - Biovidro	32
- Ensaio de Flexão em três pontos	33
- Identação	33
3 - Conclusão	42

Bibliografia --

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Mário Barbosa por todo o apoio prestado ao longo do projecto de investigação;

Ao Dr. Carlos Fonseca e ao Jérôme Clement pela constante dedicação e disponibilidade;

Ao Professor Josep Planell e Doutor Javier Gil pela amabilidade demonstrada desde o primeiro dia em Terras Catalãs a par do enriquecimento pessoal daí retirado.

OBJECTIVO

O objectivo deste trabalho foi o estudo de dois materiais para aplicações ortopédicas: titânio revestido com um filme rico em cálcio e fósforo e um vidro biodegradável.

A utilização de um metal revestido com um cerâmico é um processo clássico. Estudou-se a obtenção do filme, sua caracterização química, modo de ruptura e caracterização por impedância electroquímica.

O vidro biodegradável, pelo contrário, aparece agora como uma nova hipótese para aplicações biomédicas. A sua degradação, quando implantado, evita uma nova intervenção cirúrgica o que é, sem dúvida, uma vantagem.

A caracterização mecânica foi realizada através da determinação da tenacidade à fractura por um método clássico - ensaios de flexão - e por identificação e pela observação do tipo de fissura presente.

PARTE TEÓRICA

1 - BIOMATERIAIS

A ciência está em constante revisibilidade e, ao longo do tempo a tendência dá-se no sentido de alcançar uma interdisciplinaridade em termos de conhecimentos de modo a alcançar aquele que desde sempre foi o objectivo em causa - o bem estar do ser humano. Tendo em conta esta visão sistémica vigente no ramo científico, os biomateriais começaram a ser estudados.

Na segunda conferência sobre definições em biomateriais, Chester, U.K., um biomaterial foi definido como um material cuja função é interagir com sistemas biológicos de modo a avaliar, tratar, aumentar ou substituir qualquer órgão ou função do corpo [1]. O biomaterial “ideal” para implantes seria então aquele que assumisse um comportamento equivalente ao tecido onde é inserido[2].

Nos dias de hoje, os biomateriais são elementos indispensáveis na prática da actividade ortopédica. Características relevantes como sejam a estabilidade física e química, resistência mecânica e biocompatibilidade tornaram estes elementos de interesse para fins de implantes. Estando representados nos quatro grandes grupos de materiais (metais, cerâmicos, polímeros e compósitos), as ligas metálicas sobressaem pelo seu largo campo de aplicação. Os biomateriais, no que diz respeito à sua interacção com a tecido ósseo, podem dividir-se em três grandes grupos[1,3]:

- Biotolerante - interactuam com os tecidos através de efeitos electroestáticos e iónicos ou através da migração ou da formação de compostos de baixo peso molecular. Fazem parte deste grupo o aço inoxidável austenítico, os cimentos ósseos “acrílicos”, o polietileno e sistemas compostos à base de polietileno e ligas de cobalto;
- Bioinertes - são assim denominados uma vez que não provocam uma reacção apreciável no tecido receptor. O titânio e os cerâmicos à base de alumina são alguns exemplos deste grupo;
- Bioactivos - este grupo é constituído por sistemas que, de uma maneira geral, desencadeiam uma reacção no tecido em que são implantados. Em aplicações ortopédicas o objectivo é conseguir-se uma ligação com o osso o mais perfeita possível. Ligação ao osso foi definida como o estabelecimento por processos fisico-químicos de continuidade entre o implante e a matriz óssea. Dentro deste grupo incluem-se todos os compostos que contém cerâmicos de fosfato de cálcio, aos quais é atribuído um carácter osteogénico apreciável.

Biocompatibilidade já não se pode definir como antigamente se fazia, como sendo a falta de interacção entre o material implantado e os tecidos que o envolvem. Deve ser definida hoje de outra forma, como o controlo das reacções do organismo à implantação de um biomaterial, durante todo o tempo de contacto com este, de tal forma que estas reacções não sejam desfavoráveis nem ao organismo nem ao implante.

Desta definição decorre o conceito de corrosão, aplicável sobretudo aos metais, mas que também pode afectar outras substâncias. Tem por efeito a libertação de partículas de iões metálicos, que são transportados à distância e vão originar fenómenos de toxicidade e de alergias no organismo implantado. Na prática, os tecidos vão interagir com os metais implantados e estes iões libertados sob diversas formas, de óxidos ou de hidróxidos, são transportados por difusão no organismo, produzindo diferentes tipos de reacções celulares [4].

As propriedades exigidas aos materiais de implante são:

- Biocompatibilidade - refere-se à capacidade do material para desempenhar determinada função originando uma resposta apropriada dos tecidos
- Resistência mecânica - os materiais de implante devem ter resistência suficiente para suportar as solicitações fisiológicas e mecânicas a que vão estar sujeitos sem que sofram variações dimensionais significativas ou fractura, durante o tempo de vida esperado [5].
- Resistência à esterilização e armazenamento - um material de implante deve poder ser esterilizado e armazenado, mínimo durante dois anos, sem que daí resulte uma perda significativa de propriedades [6,7].
- Tromboresistência - os materiais biomédicos que entram em contacto directo com o sangue deve ser tromboresistentes, isto é, não devem originar a formação de coágulos ou a desnaturação das proteínas sanguíneas [6,7].
- Permeabilidade de difusão - a permeabilidade e difusão são necessárias em aparelhos que funcionam como membranas extracorporais, como é o caso dos oxigenadores sanguíneos, sistemas de libertação controlada de fármacos e órgãos artificiais híbridos. Nestas aplicações o transporte de gases, nutrientes, resíduos e moléculas bioactivas é essencial [6,7].

1.1 - METAIS E LIGAS METÁLICAS

Os implantes metálicos são utilizados na recuperação de lesões ósseas, substituição de partes do corpo removidas e também como adjuvantes à maturação natural do osso. Outro campo de aplicação dos materiais metálicos é a medicina dentária, com o objectivo de substituir raízes dos dentes, rearranjar a sua posição natural e preencher cavidades dentárias após a remoção de cáries. No que respeita ao nível vascular os metais têm poucas aplicações resumindo-se a algumas válvulas de coração [6,8].

Actualmente, os materiais mais utilizados como implantes são o titânio e as suas ligas. Estes materiais, para além de possuírem uma excelente inércia química e biocompatibilidade, são menos rígidos que os aços inoxidáveis e as ligas de cobalto, o que a nível ortopédico constitui uma vantagem, pela melhoria de transferência de carga para o osso [6,7].

- **Titânio**

No sistema do titânio não ligado há vários grupos (tipos). A primeira diferença entre eles diz respeito à quantidade de oxigénio, azoto e ferro. Os graus de maior pureza (menor quantidade de intersticiais) têm menor resistência, dureza e temperatura de transformação do que os que contêm maior quantidade de intersticiais [9].

Devido à sua posição na tabela periódica e ao seu comportamento electroquímico, o titânio foi classificado como “formador de filme”, isto é, um metal cuja superfície está sempre coberta por um filme óxido “natural”, quando exposto ao ar, água ou outros meios que contêm oxigénio. O titânio partilha esta classificação com outros metais, nomeadamente Ta, Nb, W, Al, etc [10].

A composição e estrutura exatas do filme que cobre o titânio e suas ligas é controversa. Este é o caso não só do filme óxido “natural” mas também dos filmes formados durante a exposição a várias soluções, assim como daqueles formados anodicamente.

O filme óxido “natural” no titânio varia de 5 a 70 Å dependendo de parâmetros como a composição do metal e do meio envolvente, a temperatura máxima atingida durante a elaboração do metal, o acabamento da superfície, etc [10,11]. Segundo Solar [11], o óxido TiO_2 aparece na superfície do titânio na presença de condições mais rígidas de oxidação; em condições menos rígidas forma-se $3\text{Ti}_2\text{O}:4\text{TiO}_2$, e neste extremo obtém-se TiO .

Em relação aos filmes formados anodicamente no titânio, a maior parte dos investigadores concorda que o filme consiste em TiO_2 ; todas as três formas cristalinas do TiO_2 , rutilo, anatase e brookite foram referidas, assim como os constituintes amorfos. Foi também referido que o filme anódico pode igualmente ser deficiente em oxigénio como ter oxigénio em excesso. A controvérsia é alargada com registos de que o filme é hidratado ou contém óxidos mistos. Além das variações na estequiometria do oxigénio, os filmes podem conter variadas quantidades de elementos diferentes do titânio e do oxigénio. Neste caso, utilizam-se electrólitos que contém esses elementos dissolvidos [11].

Vários tratamentos superficiais têm sido utilizados para melhorar a resistência à corrosão e aumentar a biocompatibilidade e estabilidade do titânio e suas ligas. Todavia, é sabido que o filme de óxido que se forma espontaneamente contribui para um bom comportamento biológico. A utilização de um processo de anodização permite a formação de um filme muito mais estável e fino. Além disso, esta técnica pode ser facilmente adaptada para cobrir homogéneamente uma forma complicada [12].

1.2 - CERÂMICOS

Os cerâmicos utilizados para reparação e reconstrução de partes danificadas do corpo humano são denominados biocerâmicos. As suas aplicações incluem substituições para anca, joelhos, dentes, tendões e ligamentos, reconstrução maxilofacial, etc [13].

O mecanismo de ligação aos tecidos está directamente relacionado com o tipo de resposta do tecido na interface do implante. Nenhum material implantado em tecidos vivos é inerte, desenvolvendo por

isso reacções diferentes. Os quatro tipos de resposta (Tabela 1) permitem diferentes tipos de ligação implante/tecido.

Tabela 1 - Tipos de resposta implante-tecido [13]

1	Se o material é tóxico, o tecido circundante morre
2	Se o material é não-tóxico e biologicamente inactivo (quase inerte) forma-se um tecido fibroso de espessura variada
3	Se o material é não-tóxico e biologicamente activo (bioactivo) forma-se uma ligação interfacial
4	Se o material é não-tóxico e solúvel, o tecido envolvente substitui-o

• Cerâmicos de Fosfato de Cálcio

O progresso recente no estudo dos cerâmicos resultou no desenvolvimento de uma gama de materiais cujas propriedades físicas, químicas e mecânicas permitem a sua utilização em implantações de longo prazo em organismos vivos. São exemplo destes materiais os cerâmicos de fosfato de cálcio que, devido à perfeita biocompatibilidade e bioactividade, à possibilidade de biodegradação e à sua semelhança em composição com a apatite biológica são muito utilizados em aplicações ortopédicas e dentárias [2].

Estes cerâmicos apresentam algumas características vantajosas [14]:

- componentes químicos normais aos tecidos biológicos
- oportunidade de ligação a tecidos duros e moles
- condutividade mínima de calor e electricidade
- introdução de uma barreira física e química quando usados como revestimentos
- propriedades mecânicas de elasticidade de uma semelhança muito próxima à existente no osso
- controlo das velocidades de degradação “in vivo” através das propriedades do material
- oportunidade de adicionar biomoléculas às superfícies e influenciar as respostas dos tecidos.

No entanto, existem também alguma limitações, nomeadamente [14]:

- baixa resistência mecânica à fadiga e à fractura para algumas formas estruturais
- biodegradação sob condições biológicas e materiais adversas
- limitações de resistência de ligação substracto-revestimento.

O comportamento *in vivo* dos fosfatos de cálcio depende de uma série de factores. A estrutura cristalográfica, a porosidade e a relação Ca/P são consideradas as mais importantes [3]. Na tabela 2 pode observar-se a composição dos diferentes fosfatos de cálcio e respectivos produtos de solubilidade [14].

Tabela 2 - Composição dos diferentes fosfatos de cálcio e respectivos produtos de solubilidade [14].

Nome da Fase	Fórmula química	Ca/P	Produto de Solubilidade
Bruxite	$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1.00	1.83×10^{-3}
Fosfato Ortocálcico	$\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	1.33	5.01×10^{-15}
Fosfato Tricálcico	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	1.50	2.83×10^{-30}
Hidroxiapatite	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$	1.67	2.35×10^{-59}
Fosfato Tetracálcico	$\text{Ca}(\text{PO}_4)_2\text{O}$	2.00	-

Na Tabela 2 estão referidos os principais fosfatos de cálcio. Estes materiais são essencialmente caracterizados pela sua razão atómica Ca/P, sendo a actividade metabólica tanto maior quanto menor for esse razão. Os fosfatos de cálcio de relação Ca/P mais pequena (OCP, DCPD), possuem alta solubilidade sendo a sua biodegradabilidade mais rápida que a formação de um novo tecido duro. Consequentemente não são usados na preparação de biomateriais. No entanto, o seu interesse poderá resultar do facto de serem considerados como promotores de calcificação. O fosfato tetracálcico monóxido (Ca/P=2) não foi experimentado *in vivo*, provavelmente devido às dificuldades de síntese a 1400°C sob vazio. Os fosfatos de cálcio mencionados na tabela, constituem casos limite; com efeito, existe um grande domínio de não estequiometria, em particular entre OCP e HA [14].

- **Utilização dos Fosfatos de Cálcio como Revestimentos**

O funcionamento com sucesso de um implante revestido com um cerâmico está dependente das características do material do substrato, da integridade do revestimento e da resistência da ligação substrato/revestimento, que deve ser suficiente para garantir que o colapso interfacial não ocorra durante o tempo de vida do implante [14].

Os materiais usados para revestimentos, como a HA, fosfato tricálcico e vidros bioactivos exibem osteocondução. No entanto, possuem propriedades mecânicas limitadas, especialmente resistência à fractura e susceptibilidade à corrosão-sob-tensão. A utilização ideal destes materiais é como revestimento num substrato metálico. A vantagem da aplicação de revestimentos é combinar as boas propriedades mecânicas com uma biocompatibilidade superior da apatite [14,15].

- **Vidros de degradação controlada (C.R.G.)**

Estudos físico-químicos relacionados com os mecanismos de dissolução de vidros em água levaram ao desenvolvimento de vidros com intervalos de composição que favorecem a lixiviação total dos seus constituintes. Estes vidros pertencem ao sistema $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5$, onde a unidade definidora do **network** são os tetraedros $[\text{PO}_4^{3-}]$ que actuam de um modo muito similar às unidades $[\text{SiO}_2]$ nos vidros de sílica. A adição de Na_2O quebra a continuidade da estrutura, fragilizando-a e reduzindo a durabilidade do vidro. A adição de catiões bivalentes como o CaO actua na direcção contrária, aumentando a sua durabilidade. Na realidade é a razão $\text{CaO}/\text{Na}_2\text{O}$ que controla a velocidade de dissolução do vidro, podendo ser ajustada de modo que, num meio aquoso, o vidro se dissolva a uma velocidade pré-determinada. A dissolução de vidros deste tipo ocorre sem deixar quaisquer resíduos [16,17,18].

Os vidros têm a vantagem de ser materiais homogéneos não dependendo, em termos de velocidade de dissolução, nem de um revestimento ou cápsula exterior, nem de um absorvente inerte. Devido à sua natureza vítrea, os vidros de degradação controlada (C.R.G.) podem ser produzidos em várias formas de acordo com os requisitos necessários para a sua aplicação específica, por exemplo varão, pó, espuma ou fibra [17].

Pelo facto de a fase inorgânica do osso ser caracterizada pela presença e actividade de iões cálcio e fosfato, a ortopedia, medicina dentária e maxilofacial são as escolhas óbvias para a aplicação de algumas formas de C.R.G. [18].

À medida que se dá a regeneração do osso, a degradação do vidro vai ocorrendo. Assim, além de se evitar uma nova intervenção cirúrgica para retirar o implante, a transferência de carga para o osso vai ocorrendo progressivamente o que é também uma vantagem.

2 - ANODIZAÇÃO

Um dos métodos existentes que permite o crescimento de uma camada densa de óxido na superfície do material é a anodização. Consiste num processo electroquímico onde o material é imerso num meio oxidante que permite o crescimento do filme de óxido [19].

O mecanismo exacto do primeiro passo que ocorre na oxidação anódica é difícil de estabelecer. Segundo alguns autores, esse primeiro passo envolve a formação de uma camada adsorvida de oxigénio (ou de algumas espécies oxigenadas) na superfície metálica, ou, mais precisamente, na superfície do pré-existente óxido "natural". Contudo, parece ser certo que a formação de uma fase separada é precedida (ou pelo menos acompanhada) por um carregamento eléctrico da camada dupla na interface metal-electrólito. A passivação pode ser repetidamente perdida e adquirida desligando e ligando a corrente de polarização, mesmo após a formação do filme anódico. A presença de espécies oxidantes é essencial para a oxidação [10].

Existem evidências de que o filme anódico no titânio cresce em resultado da transferência de catiões Ti^{3+} através do filme, isto é, este crescimento ocorre na interface óxido-solução. Contudo, outros autores referem que o filme cresce por transferência de iões de óxido. Assim, é provável que a transferência de iões Ti^{2+} e O^{2-} contribuam simultaneamente para o crescimento de filmes anódicos em titânio. A natureza dos iões influencia tanto a pasivação inicial como os estágios

subsequentes de crescimento. A formação de um filme anódico ocorre apenas quando as condições (incluindo a natureza do electrólito) favorecerem a formação de Ti^{4+} em vez de Ti^{3+} .

O decréscimo da corrente depois de se estabelecer uma voltagem constante (nos estados finais de oxidação) foi atribuído a um decréscimo gradual na concentração de iões Ti^{3+} no filme ou a um aumento do seu grau de perfeição. Em ambos os casos irá haver um aumento na resistividade aparente do filme.

A espessura dos filmes óxidos anódicos é normalmente expressa em termos de velocidade aparente de crescimento, em angstroms por volt aplicado. Muitos autores assumem uma relação linear entre a voltagem final e a espessura, independentemente da densidade de corrente.

A eficiência para a formação do filme depende da temperatura, da natureza do eletrólito e de outros factores. O equilíbrio crescimento-dissolução durante a oxidação anódica (e assim a eficiência) pode ser afectado por fenómenos catalíticos na interface óxido-eletrólito.

As cargas de valência do titânio no filme óxido são consideradas como reversíveis. A composição do óxido pode variar com o tempo (durante a oxidação) mesmo se as condições forem mantidas constantes. O filme contém iões Ti^{3+} responsáveis pela sua condutividade, mas que migram sob a influência de um campo eléctrico e cuja concentração diminui assim com o tempo. Deste modo, um decréscimo na concentração de iões Ti^{3+} em excesso será acompanhada por um decréscimo proporcional na razão $Ti:O$.

Em adição às variações estequiométricas em oxigénio, o filme anódico pode conter variadas quantidades de elementos diferentes do titânio e oxigénio, dependendo da composição do metal e do electrólito.

Filmes anódicos constituídos por TiO_2 com quantidades variadas de Ba, Ca, Mg, Sr, Li e outros óxidos são produzidos por uma oxidação anódica em eletrólitos que contém os respectivos metais alcalinos ou catiões alcalino-terrosos. A quantidade de iões estranhos introduzidos depende das condições de anodização. Além das diferenças de composição e estrutura cristalina, pode haver diferenças na microestrutura superficial, porosidade, etc. A porosidade aumenta com o aumento da temperatura de oxidação.

O filme pode exibir cores de interferência intensas consoante os níveis de voltagem, temperatura, composição do metal, etc.

Os maiores problemas que ainda existem na oxidação anódica do titânio dizem respeito à relação entre as condições de oxidação e a composição, estrutura e propriedades do filme resultante [10].

De maneira a eliminar as possíveis reacções superficiais entre o titânio e as impurezas eventualmente existentes no vapor, é conveniente uma atenção cuidadosa durante a operação de anodização [16].

3 - CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA

Nas últimas décadas, tem-se realizado um grande esforço com vista ao desenho de materiais cerâmicos para aplicações estruturais [20]. Em geral, a adesão de filmes finos depositados nas superfícies é governada por uma ligação química entre a superfície e os átomos adsorvidos, área de contacto efectivo, reacções interfaciais, propriedades físicas e químicas do material da interface, tensões residuais e mecanismos de degradação, tais como corrosão, difusão, fadiga, etc.

A adesão é determinada pela natureza das tensões que aparecem na interface e pela energia de fractura necessária para propagar a fissura. Uma boa adesão é promovida por: elevada tenacidade à fractura dos materiais, baixa concentração de fissuras, defeitos não-planares, baixos gradientes de tensão e ausência de mecanismos de degradação activa. Uma baixa adesão pode ser atribuída a: baixo grau de ligação química, mau contacto interfacial, baixa tenacidade à fractura, elevadas tensões intrínsecas ou mecanismos de degradação activa.

A perda de adesão sob a acção de tensões mecânicas, sejam elas de tracção, compressão ou corte, ocorre por deformação e fractura do material. A presença de tensões residuais, ou de concentrações de tensões vai favorecer a propagação das fissuras [21].

No caso de materiais de espessura limitada (lâminas finas, revestimentos cerâmicos, etc), a degradação mecânica do composto está mais relacionada com o desenvolvimento de fissuras à escala microestrutural (microfissuras) do que com a propagação catastrófica de fissuras macroscópicas [20].

Os métodos de indentação são muito utilizados no estudo das propriedades mecânicas de vidros e cerâmicos. O contacto de uma ponta afiada de diamante com uma superfície, por mais frágil que esta seja, provoca alguma deformação irreversível deixando uma marca residual da qual se pode obter uma medida de dureza.

Existem evidências de que a elasticidade do material desempenha um papel importante no processo de contacto. Torna-se assim possível obter informação quantitativa sobre as propriedades de deformação e fractura através de um simples ensaio de dureza.

Devido à sua simplicidade os testes de indentação são muito utilizados na caracterização da resposta mecânica de materiais frágeis. Daqui resulta a possibilidade de controlar a geometria e dimensões da fissura e pré-determinar a localização do ponto de contacto. A observação microscópica da zona de indentação, tanto durante como após o contacto, fornece informação valiosa dos mecanismos fundamentais de deformação e fractura [22,23].

Durante o processo de indentação, pode gerar-se na superfície de um material frágil uma variedade de fissuras. Os vários tipos dependem do tipo de indentador e do material [24].

Os ensaios de indentação Vickers têm sido muito utilizados em materiais frágeis particularmente vidros e cerâmicos visto que (i) podem ser usados em amostras de pequenas dimensões, o que é impossível noutros testes de tenacidade à fractura, (ii) a preparação das amostras é relativamente simples, sendo apenas necessário uma superfície plana, polida e reflectora, (iii) o indentador de diamante Vickers utilizado é standart, (iv) em alguns casos o comprimento da fissura pode ser medido opticamente sem grandes dificuldades e (v) é um método rápido e pouco dispendioso.

As inevitáveis desvantagens do processo são: (i) o rigor de medição do comprimento da fissura (e assim da tenacidade à fractura), (ii) a diversidade de equações de tenacidade à fractura por

identação existentes na literatura e (iii) a discrepância muitas vezes observada entre os valores obtidos para a tenacidade à fractura por indentação ou por métodos convencionais, por exemplo ensaios de flexão [25].

As fissuras superficiais induzidas por indentação Vickers podem ser classificadas em dois tipos: tipo mediano e tipo Palmqvist [25,26,27]. O esquema representativo pode ver-se na figura 1.

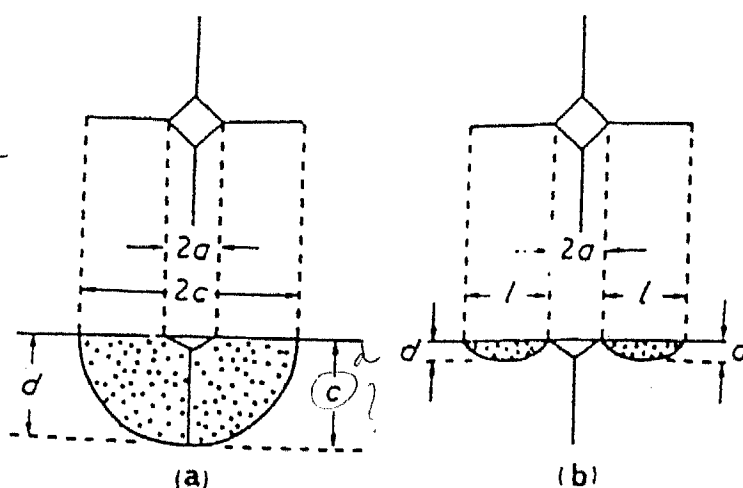


Fig. 1 - Comparação das fissuras próximas de uma indentação Vickers. (A) Tipo mediano; (B) Tipo Palmqvist [27].

Por norma, os métodos de indentação requerem a medição do tamanho das fissuras formadas à volta da indentação, a cargas superiores à tensão crítica necessária para iniciar essas fissuras. Após a medição dos parâmetros de indentação (raio de indentação, comprimento da fissura e carga aplicada) podem utilizar-se diferentes expressões (Tabela 3) que foram desenvolvidas por vários autores de modo a obter valores de tenacidade à fractura [27].

Tabela 3 - Fórmulas para o cálculo de K_{IC} (adaptado de 16,25)

Autor	Equações para K_{IC}	
	Tipo Mediano	Tipo Palmqvist
Anstis	$0.0154*(E/H_v)^{1/2}*(P/c^{3/2})$	
Laugier	$0.0095*(E/H_v)^{2/3}*(P/c^{3/2})$	
Lawn	$0.028*(H_v a^{1/2})*(E/H_v)^{1/2}*(c/a)^{-1.5}$	
Blendell	$0.0303*(H_v a^{1/2})*(E/H_v)^{2/5}*\log(8.4 a/c)$	
Laugier		$0.015*(E/H_v)^{2/3}*(P/c^{3/2})*(c/a-1)^{-1/2}$
Liang	$0.0495*(H_v a^{1/2})*(E/H_v)^{2/5}*(c/a)^{((c/18a)-1.51)}$	
Lankford	$0.0782*(H_v a^{1/2})*(E/H_v)^{2/5}*(c/a)^{-1.56}$	

Na tabela 3 podem distinguir-se as equações que consideram uma fractura mediana das que consideram fractura do tipo Palmqvist. As equações de Liang e Lankford são gerais, podendo aplicar-se a qualquer tipo de fissura radial. As expressões de K_{IC} são função de E (módulo de elasticidade), H (dureza Vickers), P (carga aplicada), a (raio de indentação) e c (comprimento da fissura).

Em todas as equações, K_{IC} depende da razão E/H. Assim sendo, K_{IC} pode ser determinado directamente a partir dos valores de E obtidos em ensaios de flexão e H obtidos por indentação Vickers ou por medição da recuperação elástica de uma indentação Knoop, de acordo com a equação:

$$\frac{b'}{a'} = \frac{b}{a} - \alpha \frac{H}{E}$$

entenda-se que b' e a' são as diagonais de indentação, b e a as diagonais do indentador Knoop e α é um coeficiente de correlação [26].

4 - IMPEDÂNCIA ELECTROQUÍMICA

Os ensaios de impedância electroquímica permitem estabelecer uma correspondência entre o sistema em estudo constituído por um metal revestido com um cerâmico, e um circuito eléctrico.

Desta feita, a partir da comparação dos traçados de gráficos obtidos experimentalmente, torna-se possível estabelecer um paralelismo com circuitos eléctricos estudados.

É importante reconhecer a forma dos gráficos de impedância de metais revestidos, no que diz respeito ao seu comportamento em termos de resistência, capacidade e indutividade, bem como a forma que assumem. Os fenómenos de difusão presentes no sistema podem ser igualmente identificados a partir deste modo de representação.

PARTE EXPERIMENTAL

1 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

1.1 - MATERIAIS UTILIZADOS

- Titânio

Na realização deste trabalho foi utilizado titânio comercialmente puro (c.p.), na forma de chapas de dimensões $30 \times 5 \times 1 \text{ mm}^3$.

o Solução Hanks

- Solução de Hanks

A solução de Hanks (HBSS) é uma solução comercial com uma composição semelhante aos fluidos biológicos humanos. É utilizada como solução de imersão, para simular o comportamento dos materiais quando introduzidos no corpo humano. A sua composição química pode ver-se na Tabela 4.

Tabela 4 - Composição química da Solução de Hanks

	g/l
NaCl	8
CaCl ₂	0.14
KCl	0.4
NaHCO ₃	0.35
Glucose	1
MgCl ₂ ·6H ₂ O	0.1
NaHPO ₄ ·2H ₂ O	0.06
KH ₂ PO ₄	0.06
MgSO ₄ ·7H ₂ O	0.06

o que se fez com esta solução?

1.2 - PREPARAÇÃO DA SUPERFÍCIE

Após desbaste e polimento até $1 \mu\text{m}$, as amostras foram lavadas numa tina de ultrasons em etanol e em água destilada. Procedeu-se a um polimento químico em solução de HF(40%) + HNO₃ (60%),

na proporção de 2:3 durante cerca de 30 segundos à temperatura ambiente. Após este ataque, foram novamente lavadas em tina de ultrasons com água destilada durante 10 minutos.

1.3 - ENSAIOS DE ANODIZAÇÃO

De modo a obter um filme rico em cálcio e fósforo na superfície do titânio, realizaram-se dois tipos de anodização: em ácido sulfúrico diluído e em β -glicerofosfato de sódio e acetato de cálcio.

O esquema da montagem pode ver-se na Figura 2.

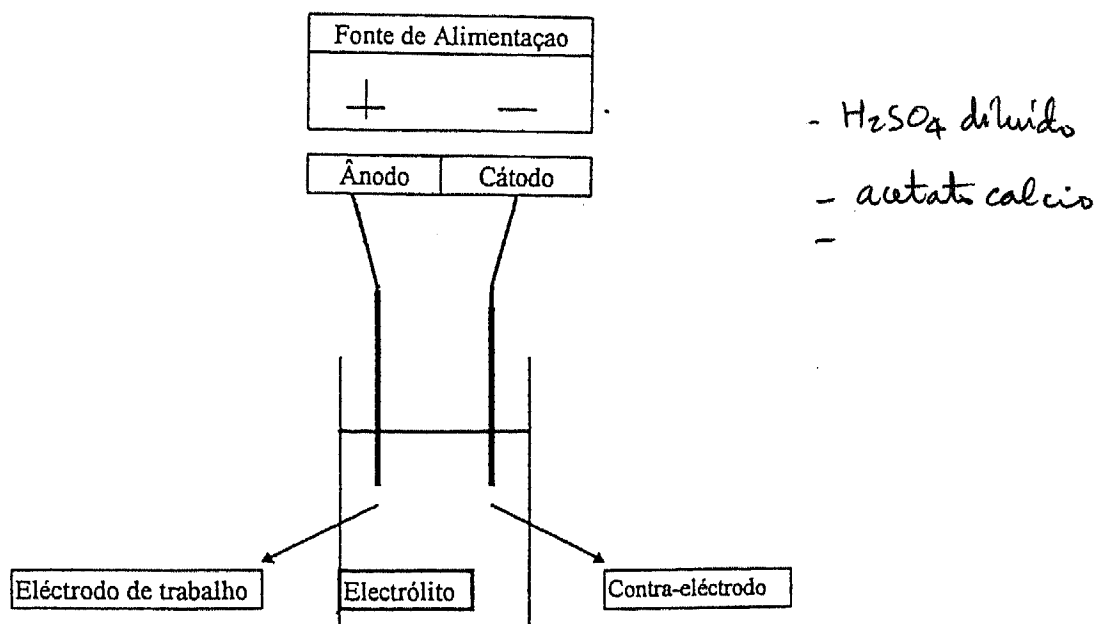


Fig.2 - Esquema da montagem utilizada nas anodizações

O eléctrodo de trabalho está ligado ao ânodo (pólo positivo) e o contra-eléctrodo, destinado apenas a fechar o circuito, ligado ao cátodo (pólo negativo).

O contra-eléctrodo utilizado é também de titânio c.p., de dimensões $20 \times 20 \times 1 \text{ mm}^3$. Como a área do contra-eléctrodo é muito superior à do eléctrodo de trabalho, não haverá condicionamento da velocidade pela reacção de redução.

Os dois eléctrodos são colocados o mais próximo possível de modo a evitar quebras de potencial no electrólito.

As restantes condições de anodização variam de ensaio para ensaio e, por essa razão, serão descritas em separado.

- **Anodização em Ácido Sulfúrico Diluído**

Neste ensaio foi efectuada uma anodização em H_2SO_4 , seguida de uma imersão em HBSS. Pretende-se analisar a influência de diferentes óxidos presentes na superfície do titânio, na posterior deposição de cálcio e fósforo nessa superfície.

As amostras previamente tratadas superficialmente foram então sujeitas à anodização. O electrólito é H_2SO_4 0.05 M, a densidade de corrente (i) é 100 mA/cm^2 . Os potenciais utilizados são de 5, 20, 50 e 100V.

Além do efeito do potencial, pretendeu estudar-se se havia alguma alteração na quantidade de fósforo e cálcio depositados se as amostras fossem sujeitas ao potencial de anodização durante um tempo mais longo. Para isso realizaram-se dois tipos de anodização. No primeiro a fonte de alimentação é desligada logo que se atinge o potencial pretendido (amostras sem envelhecimento) e no segundo as amostras são mantidas ao potencial de anodização durante 24 horas (amostras com envelhecimento).

Após a anodização todas as amostras foram colocadas em HBSS durante 7 dias, num banho termoestático a 37° C . No final, foram retiradas e lavadas em água destilada para posterior análise do filme por microscopia electrónica de varrimento.

- **Anodização em β -glicerofosfato de sódio e acetato de cálcio**

Nesta anodização, o processo de inserção de cálcio e fósforo no filme superficial do titânio é diferente. Enquanto no caso descrito anteriormente, o cálcio e o fósforo só são inseridos após a anodização, agora estes elementos estão presentes no electrólito sendo inseridos no filme durante a sua formação.

Deste modo, o filme anódico contendo cálcio e fósforo foi formado anodizando o titânio numa solução electrolítica preparada dissolvendo compostos ricos nestes elementos, em água. O composto rico em fósforo é β -glicerofosfato de sódio (β -GP - $C_3H_7Na_2O_6P \cdot 5H_2O$) e o cálcio provém do acetato de cálcio (CA - $(CH_3COO)_2Ca \cdot xH_2O$). Foram utilizados estes reagentes pelo facto de o CA se dissolver facilmente no β -GP, ao contrário de outros compostos de cálcio que possuem uma solubilidade muito baixa.

A anodização foi realizada segundo o método descrito por Ishizawa e Ogino [21]. O electrólito é uma solução de β -GP 0.06 e CA 0.3M. A densidade de corrente é de $50mA/cm^2$ tendo sido os potenciais utilizados de 100, 200 e 350 V. Denote-se que a fonte de alimentação é desligada logo que se atinge o potencial pretendido.

✕ || Após a formação dos filmes, as amostras foram submetidas a um tratamento térmico de maneira a provocar a precipitação de cristais de hidroxiapatite.

O tratamento térmico foi efectuado num forno de vazio (2×10^{-5} mBar). O vazio é indispensável para evitar a oxidação da superfície. Realizou-se um aquecimento a uma velocidade de $3^\circ C/min$ até $400^\circ C$, um estágio de 10 minutos a esta temperatura e um arrefecimento lento no forno.

Para se observar o modo como ocorre a ruptura do filme procedeu-se a um ensaio de flexão em 3 pontos. A distância entre amarras era de 25mm, a carga máxima 40N e a velocidade de 5mm/min.

1.4 - BIOVIDRO

O biovidro estudado, preparado a partir de $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, Na_2CO_3 e CaCO_3 tem uma composição química CaO - 44.5, Na_2O - 11.0, P_2O_5 - 44.5 (% molar).

O módulo de Young e a temperatura de transição do vidro são, respectivamente, 92.82 ± 5.26 GPa e 445.1°C [16].

As amostras utilizadas, obtidas por corte com disco de diamante, são barras de dimensões $3 \times 4 \times 25$ mm³. Foram utilizadas quer para o ensaio de flexão em três pontos quer para o de identação a diferentes cargas, seguido de ruptura por flexão.

De modo a eliminar as tensões residuais provenientes dos processos de corte e entalhe foi efectuado um tratamento de revenido a 445°C durante 30min.

445°C

• Ensaio de Flexão em 3 Pontos

O valor de K_{IC} foi obtido com um ensaio de flexão em três pontos em amostras entalhadas. O entalhe foi maquinado com um disco de diamante de modo que $a/W \approx 0.5$ (Figura 3).

A distância entre as amarras é de 20mm e a velocidade 0.2 mm/min.

As fórmulas que se seguem [29] permitem calcular a tenacidade à fractura do material por este método. Este valor será depois comparado com os obtidos por identação.

$$\text{Resistência: } S = \frac{3PL}{2bW^2} \quad (1)$$

P: carga de rutura

L: distância entre amarras

b: altura da amostra

W: espessura da amostra (figura 4)

Tenacidade à Fractura: $K_{IC} = Y S \sqrt{a}$ (2)

$$Y = 1.99 - 2.47 \left(\frac{a}{W}\right) + \left(\frac{a}{W}\right)^2 - 23.17 \left(\frac{a}{W}\right)^3 + \left(\frac{a}{W}\right)^4$$

a = comprimento do entalhe

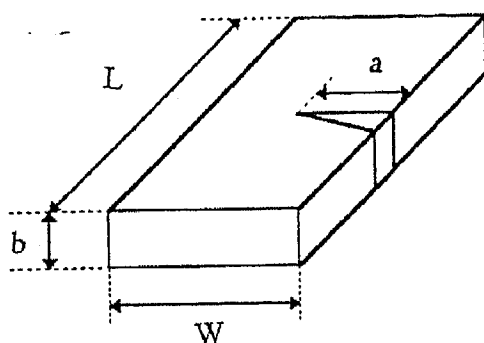


Fig. 3 - Dimensões das amostras de flexão

• Identação

Após um desbaste e polimento até 0.05 μm , cada amostra foi sujeita a uma indentação Vickers com cargas de 500, 300, 100, 50 ou 25 g durante 30s. Foram em seguida rompidas por flexão em três pontos a uma velocidade de 0.2mm/min para que fosse possível observar que tipo de fissura de indentação (mediana ou Palmqvist) estava presente. A zona de fractura foi então analisada por microscopia electrónica de varrimento.

- **Identação seguida de ruptura por flexão**

Cinco amostras foram montadas em resina de poliéster a frio para assegurar que as superfícies estavam paralelas e em seguida desbastadas e polidas até $0.05\ \mu\text{m}$.

As dimensões das identações Vickers, feitas com cargas de 500, 300, 100, 50 e 25g durante 30s, foram medidas num microscópio óptico de luz polarizada.

Um mínimo de 10 identações foi considerado em cada caso.

A partir de a e c (Figura 4) determinou-se a dureza Vickers e os valores de K_{IC} pelas diferentes leis (Tabela 3).

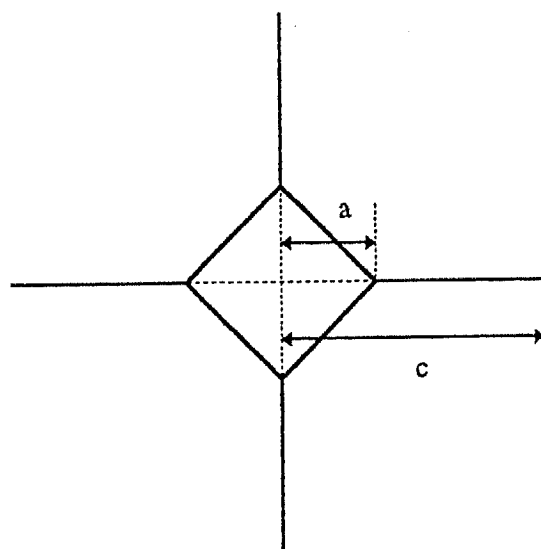


Fig. 4 - Esquema representativo da indentação e fissuras nos ensaios de indentação

2 - APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DE RESULTADOS

2.1 - ENSAIOS DE ANODIZAÇÃO

Como já foi referido, os ensaios de anodização foram realizados a fim de formar um filme rico em cálcio e fósforo na superfície do titânio. A observação dessa superfície por microscopia electrónica de varrimento permitiu analisar a sua presença no filme assim como observar a microestrutura.

Pela análise dos espectros pode analisar-se o efeito dos diferentes tratamentos realizados na inserção de cálcio e fósforo no filme superficial do titânio.

- Anodização em ácido sulfúrico diluído

Na figura 5 apresenta-se o espectro do titânio sem qualquer tratamento prévio (apenas colocado em HBSS durante 7 dias, a 37°C) que servirá de ponto de partida para uma análise comparativa dos ensaios realizados.

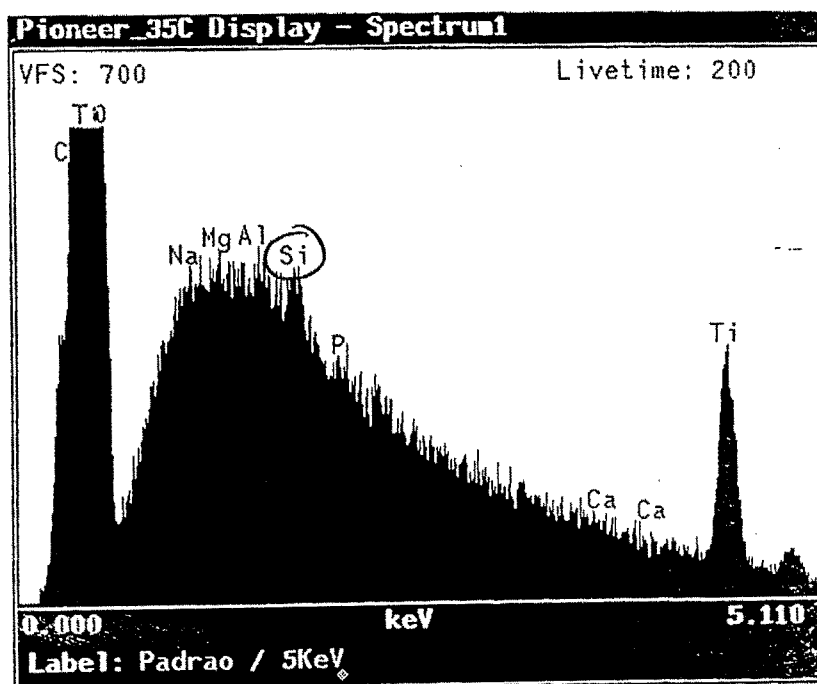
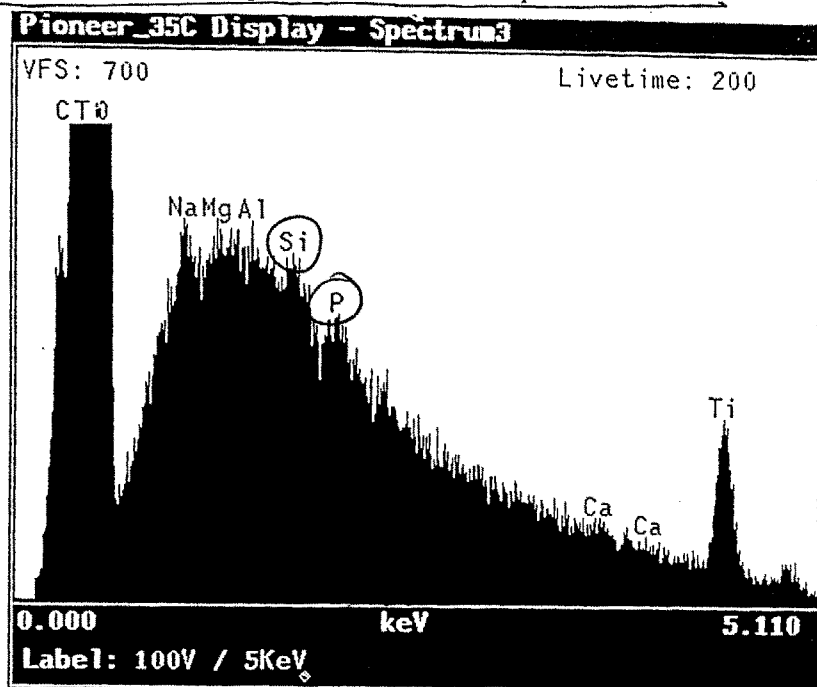


Fig. 5 - Espectro do titânio imerso em HBSS durante 7 dias

Não existe cálcio na superfície da amostra e a quantidade de fósforo é muito reduzida. ^{de V}

Pela observação das figuras 6, 7, 8 e 9 pode concluir-se que com o aumento do potencial de anodização há um aumento da quantidade de fósforo presente no filme. ?



H₂SO₄

Fig. 6 - Espectro do titânio imerso em HBSS durante 7 dias após anodização a 100V

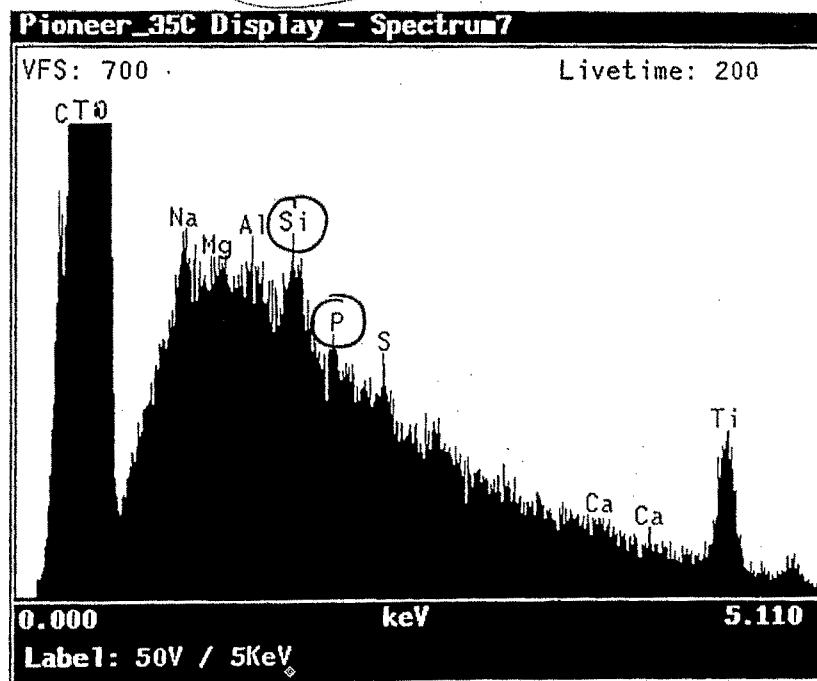
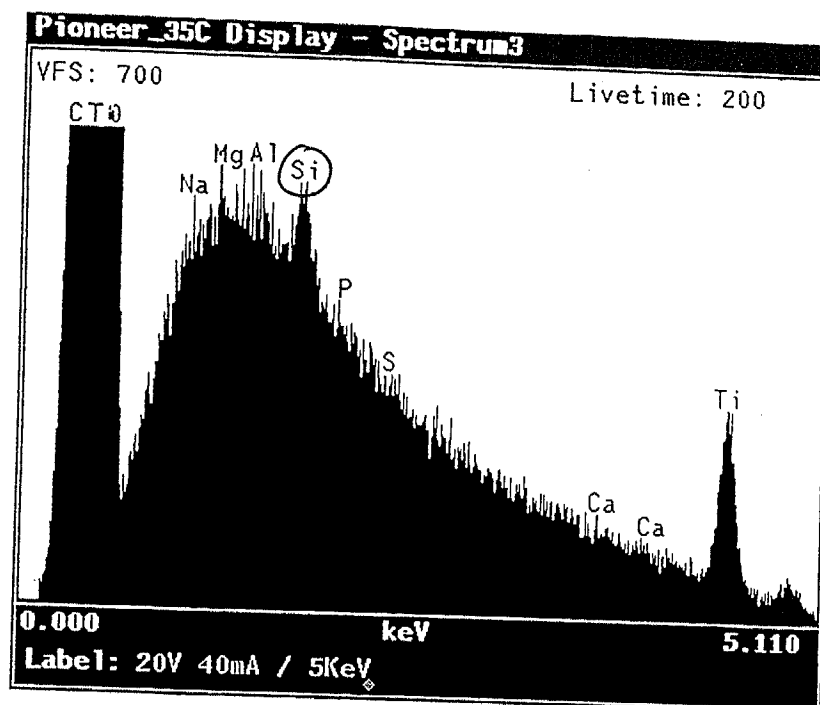


Fig. 7 - Espectro do titânio imerso em HBSS durante 7 dias após anodização a 50V



já reparou no Si?

Fig. 8 - Espectro do titânio imerso em HBSS durante 7 dias após anodização a 20V

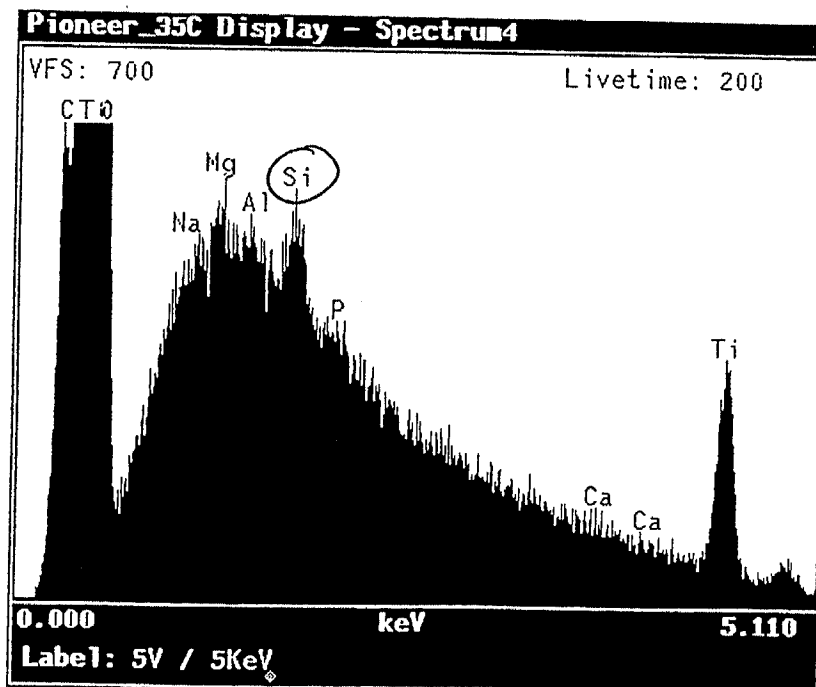


Fig. 9 - Espectro do titânio imerso em HBSS durante 7 dias após anodização a 5V

Para potenciais baixos não há qualquer influência da anodização prévia na deposição de fósforo mas para a amostra sujeita a um potencial de 100V, a quantidade de fósforo depositado é notoriamente maior.

As figuras 10 e 11 (representativas das amostras sujeitas a um envelhecimento) quando comparadas com as figuras 8 e 6 respectivamente, mostram o efeito desse envelhecimento.

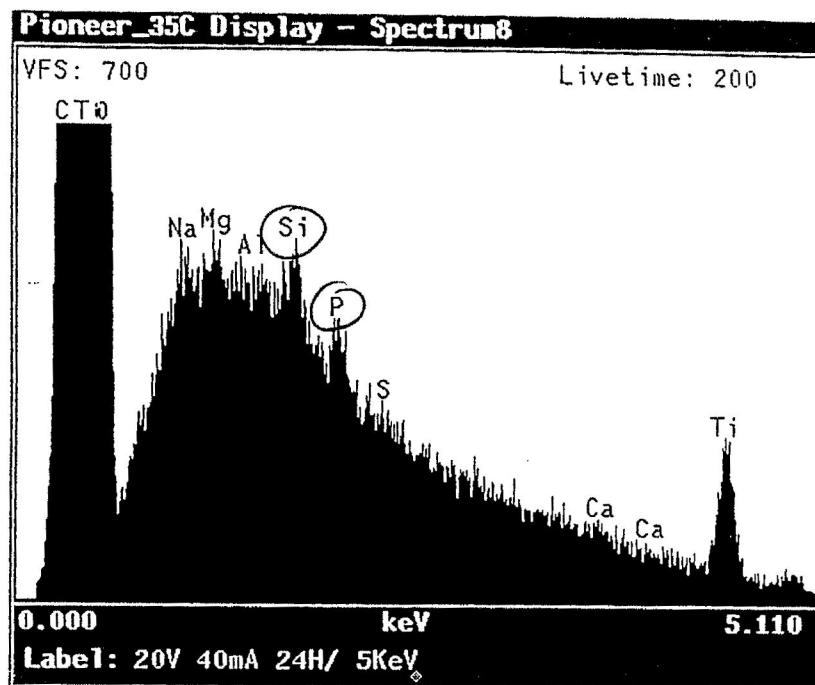


Fig. 10 - Espectro do titânio imerso em HBSS durante 7 dias após anodização a 20V durante 24 horas

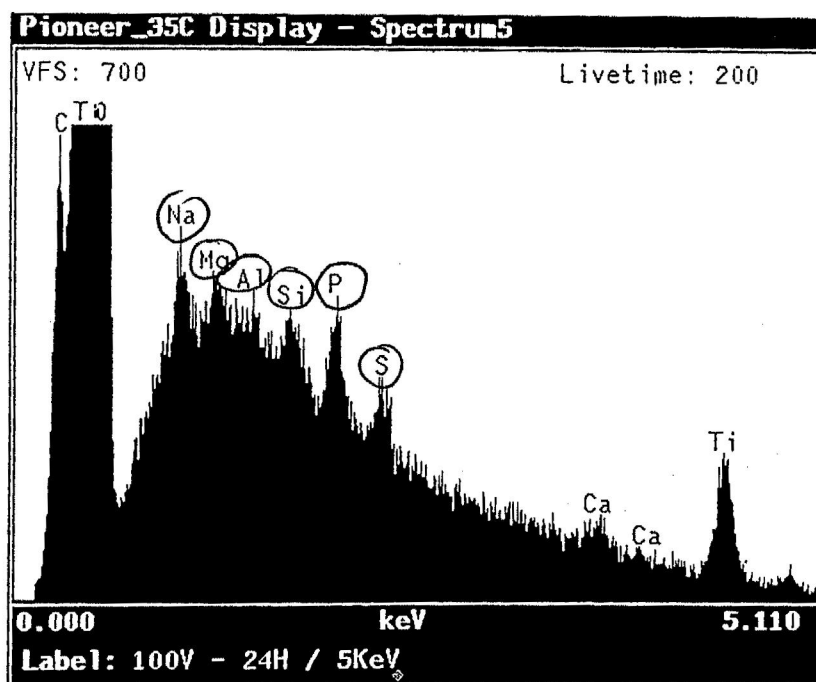


Fig. 11 - Espectro do titânio imerso em HBSS durante 7 dias após anodização a 100V durante 24 horas

Na realidade, o facto de manter o potencial de anodização durante 24 horas provoca um aumento significativo na quantidade de fósforo depositada. *boa bondade/verdade!*

- Anodização em β -glicerofosfato de sódio e acetato de cálcio

A análise por microscopia electrónica de varrimento das amostras anodizadas a 100, 200 e 350V pode ver-se nas figuras 26,27 e 28, respectivamente.

Quando sujeitas a um potencial de anodização de 100V não houve deposição de uma quantidade significativa nem de cálcio nem de fósforo. No entanto, para anodizações a 200 e 350V, a sua presença é bem nítida.

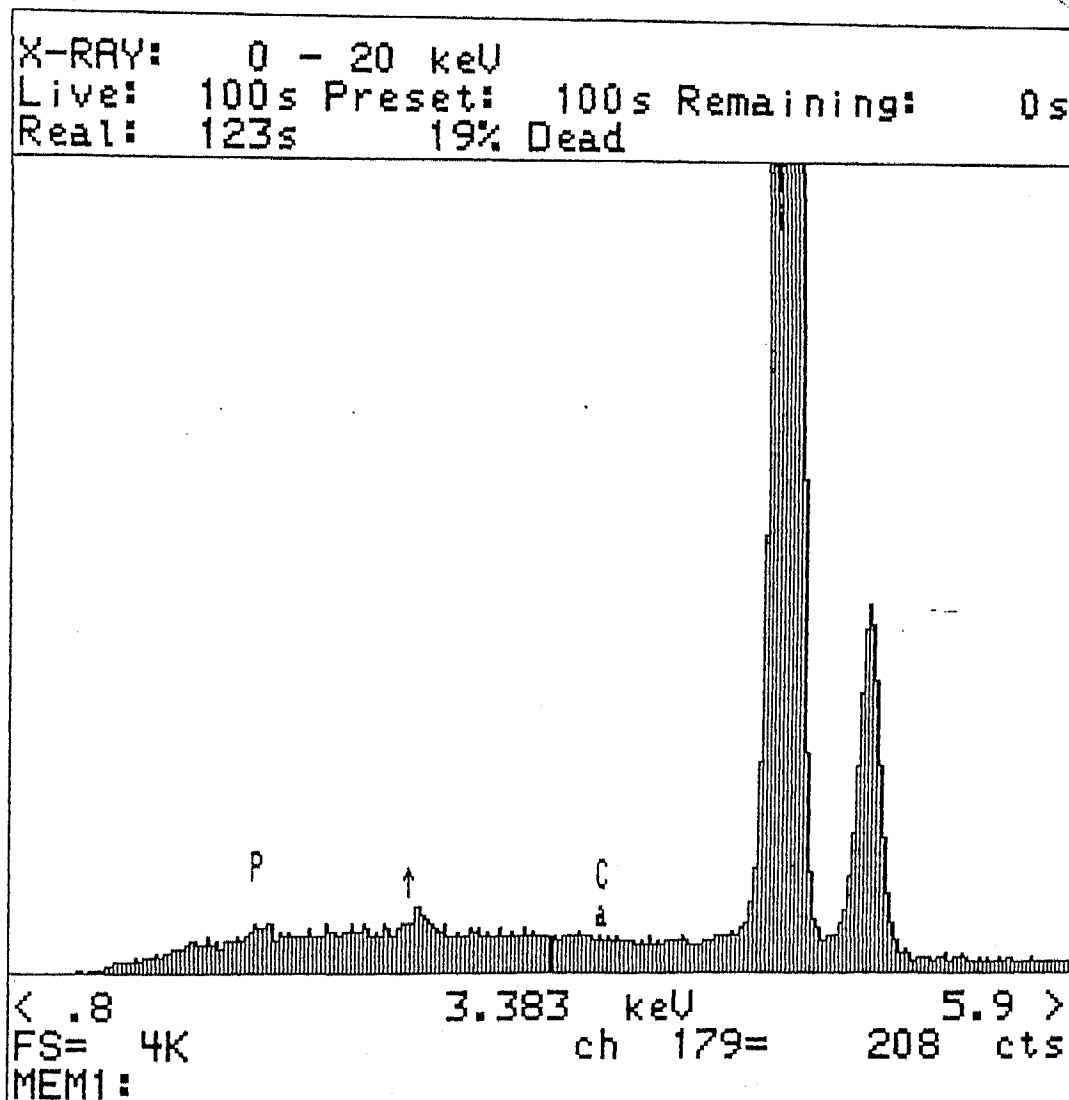


Fig. 26 - Espectro do titânio anodizado em β -GP +CA a 100V

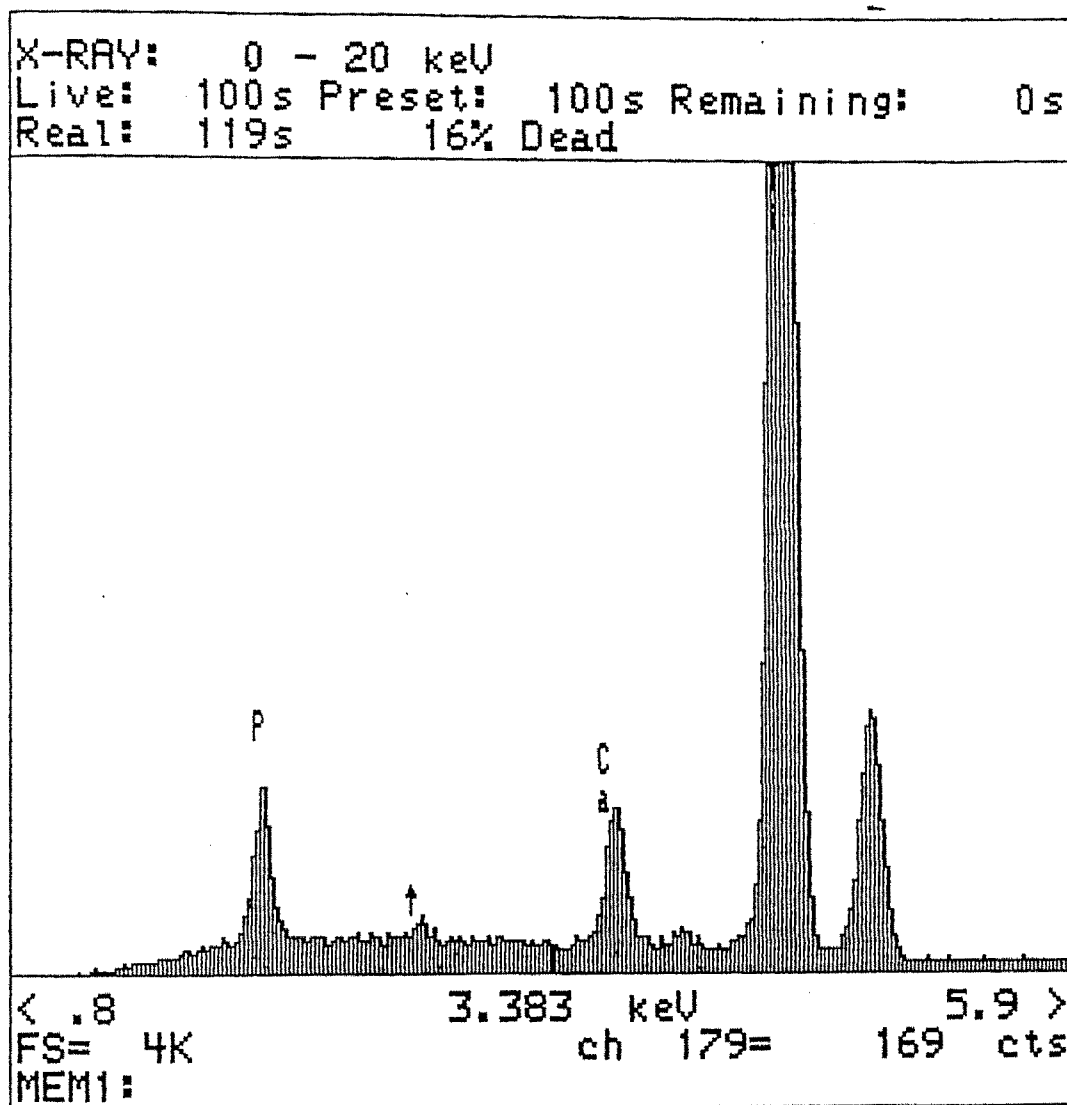


Fig. 27 - Espectro do titânio anodizado em β -GP +CA a 200V

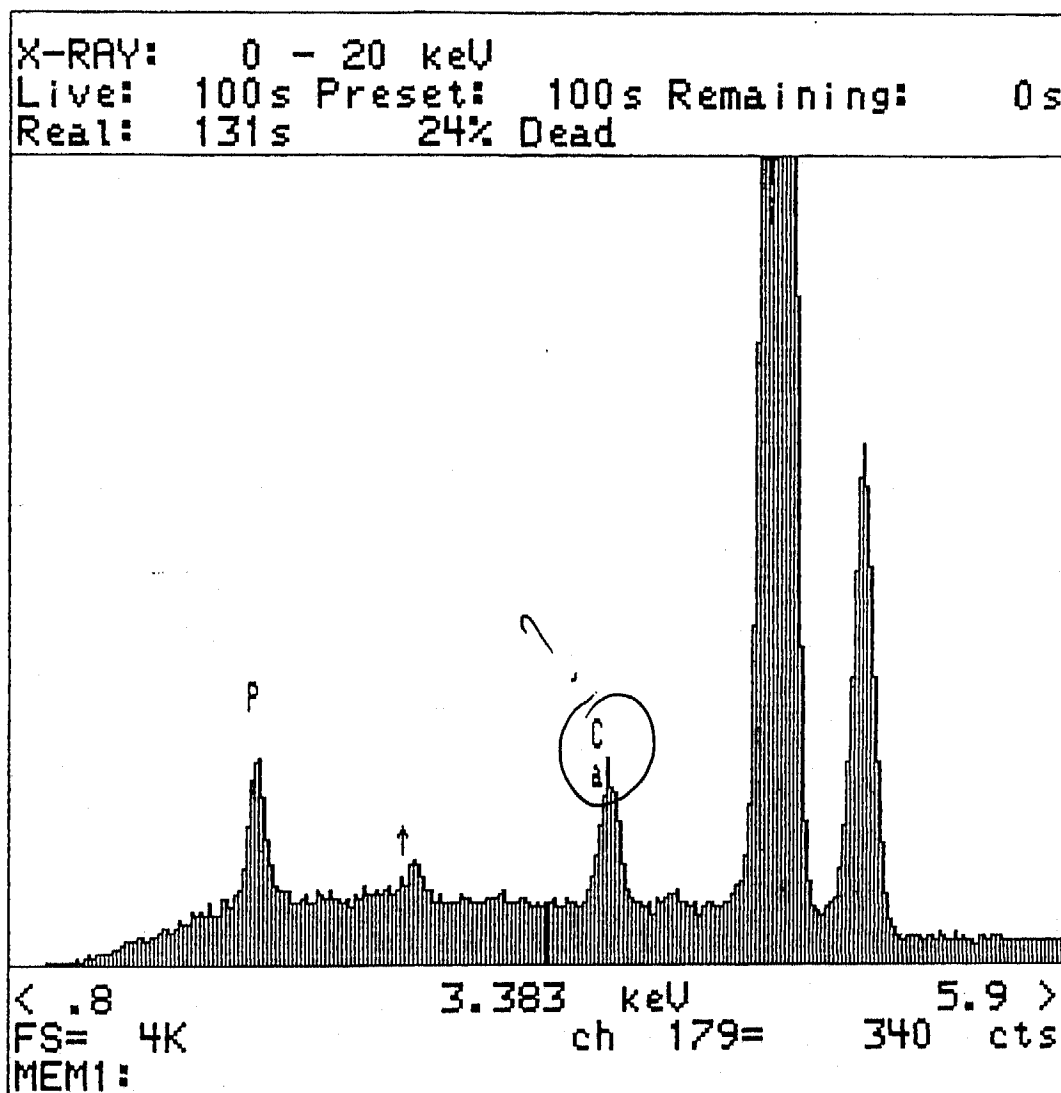


Fig. 28 - Espectro do titânio anodizado em β -GP + CA a 350V

Na realidade, a quantidade de fósforo presente nas amostras sujeitas a este tipo de anodização é muito superior à das amostras anodizadas em ácido sulfúrico diluído, e o cálcio já está presente no filme o que não acontecia no caso anterior.

Quando aumentamos o potencial de anodização, o filme é mais rico em cálcio e fósforo.

A figura 29 representa a superfície do titânio revestido por anodização a 350V. A superfície está recoberta homogeneamente por um filme rico em cálcio e fósforo. Na figura 30 pode ver-se a