

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PAMPA

CAMILA GIACOMINI DARIVA

**ANÁLISE DE RECOBRIMENTO SOL-GEL, CONTENDO HIDROXIAPATITA (HA),
PARA APLICAÇÃO BIOMÉDICA**

**Bagé
2014**

CAMILA GIACOMINI DARIVA

**ANÁLISE DE RECOBRIMENTO SOL-GEL, CONTENDO HIDROXIAPATITA (HA),
PARA APLICAÇÃO BIOMÉDICA**

Dissertação de Mestrado
apresentada ao Curso de Pós-Graduação
em Engenharia da Universidade Federal
do Pampa, como requisito parcial para
obtenção do Título de Mestre em
Engenharia.

Orientador: Alexandre Ferreira
Galio

**Bagé
2014**

Ficha catalográfica elaborada automaticamente com os dados fornecidos pelo(a) autor(a) através do Módulo de Biblioteca do Sistema GURI (Gestão Unificada de Recursos Institucionais) .

D218a Dariva, Camila Giacomini
ANÁLISE DE RECOBRIMENTO SOL-GEL, CONTENDO
HIDROXIAPATITA (HA), PARA APLICAÇÃO BIOMÉDICA / Camila
Giacomini Dariva
157 p.

Dissertação(Mestrado)-- Universidade Federal do Pampa, MESTRADO
EM ENGENHARIA, 2014.
"Orientação: Alexandre Ferreira Galio".

1. Biomateriais. 2. Espectroscopia de impedância eletroquímica. 3. Sol-gel. 4. Hidroxiapatita. I. Título.

CAMILA GIACOMINI DARIVA

**ANÁLISE DE RECOBRIMENTO SOL-GEL, CONTENDO HIDROXIAPATITA (HA),
PARA APLICAÇÃO BIOMÉDICA**

Dissertação de Mestrado
apresentada ao Curso de Pós-Graduação
em Engenharia da Universidade Federal
do Pampa, como requisito parcial para
obtenção do Título de Mestre em
Engenharia.

Dissertação de Mestrado defendido e aprovado em: 13 de março de 2014.

Banca examinadora:

Prof. Dr. Alexandre Ferreira Galio
Orientador
UNIPAMPA

Prof. Dr. Cristiano Correa Ferreira
UNIPAMPA

Prof. Dr. Felipe Amorim Berutti
UFRGS

Dedico este trabalho a todos que direta ou indiretamente participaram desta caminhada.

AGRADECIMENTO

Ao Prof. Dr. Alexandre Galio pela orientação, apoio, auxílio, conselhos, disponibilidade e principalmente pela amizade.

Aos professores do curso de pós-graduação pela atenção e dedicação, e também aos professores que participaram da minha formação acadêmica pelas palavras de apoio e incentivo em todos os encontros pela universidade.

Agradeço a todos os técnicos laboratoristas pela ajuda e atenção disponibilizados, em especial à Vanessa Rosseto, Aline Arim, Paloma da Rosa, Rafael Matielo, Cintia Boldt, Jackson Kamphorst, Rodrigo Costa, Enilton Goulart e Rui Moraes.

Ao Prof. Dr. Douglas Bento e Prof. Dr. Elenilson Alves pelo auxílio com o material de laboratório e ao Loreno pela ajuda com parte burocrática. Ao Prof. Dr. Wladimir Flores pelas análises de Raios X, Prof. Dr. André Gündel pelas análises de MFA, ao Prof. Dr. Flávio Pavan e M^a. Maríllice Bretanha pelas análises de FTIR e ao Professor Dr Marco Tier e Prof. Dr. Maurício Paz França pelas análises de MEV e EDS.

Agradeço pela dedicação e carinho da equipe limpeza, em especial à Carmem da Rosa e a Maria Lamadril pela amizade e zelo.

A consideração e o carinho da equipe de segurança, em especial ao Bruno Peres, Eduardo Bica, Fernando Fagundes e Marcelo Resende.

A todos os colegas de curso em especial aos companheiros nas inúmeras caronas Maríllice Bretanha, Akel Kanaan, Aline Arim, Janice Hamm, Bruno Giacomolli e Leandro Gonzales.

Aos colegas de laboratório, em especial à Giani Brião e Felipe Pinheiro pelos incontáveis momentos de apoio e carinho.

A toda minha família e amigos pelo apoio, incentivo e compreensão nos momentos de ausência e preocupação. Em especial a minha mãe Roseli e meu Pai Celito por todo o amor, suporte, carinho e auxílio.

“Seja a mudança que você quer no
mundo”.
Dalai Lama

RESUMO

Os implantes de titânio recobertos com sol-gel podem apresentar propriedades bio-ativas que induzem a aceleração do processo de adesão no tecido ósseo. A tecnologia sol-gel é uma alternativa aos métodos de recobrimento desses implantes, devido às propriedades de vidro bio-degradável podem ser usados para liberar fármacos de forma controlada durante o processo de adesão celular. Enquanto que a adição da hidroxiapatita é um fator adicional para a liberação de possíveis fármacos durante a integração do implante ao tecido ósseo. Neste trabalho serão utilizadas as medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) para avaliar o comportamento de recobrimentos de sol-gel com e sem hidroxiapatita, sobre uma liga de titânio, em relação a sua estabilidade em solução de Ringer ácida que simula fluido corpóreo. Também será avaliada a estabilidade do recobrimento em função do tempo de imersão na solução e sua taxa de degradação, bem como sua morfologia por Microscopia de Força Atômica (MFA) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). As amostras de ligas de Ti receberam um pré-tratamento de lixamento para homogeneizar a superfície e após foram recobertas por sol-gel. A composição do sol-gel foi alterada com o objetivo de determinar a influência da composição na taxa de degradação, que por hipótese, foi considerada igual à taxa de liberação de fármaco que porventura possa ser adicionado à composição do sol-gel. Pela avaliação de EIS foi possível determinar os valores de resistência elétrica dos recobrimentos e demais componentes durante um período de sete dias. As modificações na composição do sol-gel influenciaram significativamente no comportamento resistivo do revestimento ao longo do período de imersão. A alteração de dois ou mais componentes aumentou significativamente a degradação do revestimento, bem como a adição da quantidade dobrada de metanol. A redução de metade da quantidade de GPTMS também acarretou um decréscimo na resistência, entretanto a utilização da quantidade dobrada de etil acetoacetato não provocou significativas modificações na resistência, mas a quantidade de poros do revestimento reduziu. Foi possível determinar a taxa de degradação de cada recobrimento na solução, direcionando, assim, para uma escolha da composição química adequada para a taxa de liberação ideal de um provável fármaco.

Palavras-Chave: Biomateriais, Espectroscopia de impedância eletroquímica, Sol-gel, Hidroxiapatita.

ABSTRACT

The titanium implants coated with sol-gel may have bio-active properties that induce an accelerated adhesion process in bone tissue. The sol-gel technology is considered an alternative method comparing to other coating methods of these implants due the properties of biodegradable glass which can be used to release drugs in a controlled manner during the joining process. Thus the addition of hydroxyapatite is important factor for the possible release of pharmaceuticals during the implant osseointegration in the bone tissue. In this work the measures of electrochemical impedance spectroscopy (EIS) will be used to evaluate the behavior of sol-gel coatings with and without hydroxyapatite over a titanium alloy, compared to its stability in acid Ringer solution which simulates the body fluid. Also the stability with time of immersion in the solution and its rate of degradation will be evaluated, as well as their morphology by Atomic Force Microscopy (AFM) and Scanning Electron Microscope (SEM). The samples of Ti alloys received a pretreatment and later they were coated by sol-gel. The composition of the sol-gel was changed aiming to determine the influence of the composition on the degradation rate, which by definition, was considered equal to the drug release rate that may possibly be added to the composition of the sol-gel. By the EIS analysis it was possible to determine the values of electrical resistance of the coatings and other components for a seven days period. Changes in the composition of the sol-gel significantly influenced the behavior of the resistive coating over the immersion period. The alteration of two or more components increased significantly the coating degradation, as well the addition of double quantity of methanol. The reduction of half quantity of GPTMS also decreased the resistance, however the double quantity of ethyl acetoacetate do not resulted in significantly modifications in the resistance, but reduce the porous number. It was possible to determine the rate of degradation of each coating in the Ringer solution towards to realize a suitable choice for the chemical composition to the ideal release rate of a probable drug.

Keywords: Biomaterials, Sol-gel, Electrochemical impedance spectroscopy, Hydroxyapatite.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Reações do titânio com o ambiente fisiológico, (a) interface entre o implante de titânio e o bio fluido e (b) interação das células com a superfície.	27
Figura 2 - Interação do dente e de um biomaterial com o tecido vivo. (a) Dente natural, (b) um implante revestido por uma cápsula fibrosa e (c) um implante apresentando excelente bioatividade.....	28
Figura 3 - Imagem de uma célula aderida à uma superfície rugosa de um biomaterial	29
Figura 4 - Diagrama ilustrativo dos diferentes passos no processo de cicatrização da ferida.....	31
Figura 5 - Estágios dos processos para a formação do sol-gel.....	35
Figura 6 – Estrutura química da molécula de GPTMS.	37
Figura 7 - Diagrama esquemático da estrutura de GPTMS adsorvidas sobre a superfície de titânio polido	37
Figura 8 - Estrutura da HA projetada ao longo do eixo c sobre um plano basal.	40
Figura 9 - Processo de dip-coating no texturômetro.....	44
Figura 10 - Gráfico de Nyquist e Bode para circuitos com apenas um resistor e outro com apenas um capacitor.....	50
Figura 11 -Representação gráfica de Nyquist e Bode para um circuito com resistor e capacitor associados em série e em paralelo	51
Figura 12 - Gráfico típico de Nyquist para C.E. $R_1(R_2C)$	52
Figura 13 - Gráfico de Bode típico para C.E. $R_1(R_2C)$	53
Figura 14 - Gráfico de Nyquist para um circuito $R_1(R_2C)$ variando o valor de R_2	53
Figura 15- Gráfico de Nyquist para um C.E.....	55
Figura 16 - Princípio de funcionamento de um MFA	57
Figura 17 - Principais métodos de análise do MFA, (a) modo contato e (b) modo dinâmico.	57
Figura 18 - Espectros típico de difração de raios X da HA sintetizada.....	60
Figura 19 Espectro de infravermelho da HA.....	61
Figura 20 - Imagem de uma análise de MFA das partículas de HA. (a) ampliação de 400nm e (b) ampliação de 200 nm.	62

Figura 21 - Gráfico de Bode para as amostras com sg 1, sg 6, sg 7 e sg padrão e para o substrato nos primeiros 30 min de imersão.	64
Figura 22 - Gráfico de Nyquist para as amostras com sg 1, sg 6, sg 7 e sg padrão e para o substrato em 30 min de imersão.....	66
Figura 23 - Gráfico de Bode para as amostras com sg 2, sg 3, sg 4, sg 8 e sg padrão e para o substrato nos primeiros 30 min de imersão.	68
Figura 24 - Gráfico de Nyquist para as amostras com sg 2, sg 3, sg 4, sg 8 e sg padrão e para o substrato aos 30 min de imersão.....	69
Figura 25 - Gráfico de Bode para as amostras com sg 1, sg 6, sg 7 e sg padrão e para o substrato após 168h de imersão.....	71
Figura 26 - Gráfico de Nyquist para as amostras de sg 1, sg 6, sg 7 e sg padrão e substrato após 168h dias de imersão.	73
Figura 27 - Gráfico de Bode para as amostras com sg 2, sg 3, sg 4, sg 8 e sg padrão e para o substrato após 168h de imersão.....	74
Figura 28 - Gráfico de Nyquist para as amostras de sg 2, sg 3, sg 4, sg 8 e sg padrão e para o substrato após 168h de imersão.....	75
Figura 29 - Circuitos equivalentes (CE) utilizados para os sistemas.....	77
Figura 30 - Curvas de degradação como o tempo dos revestimentos de sg 1, sg 6, sg 7 e sg padrão.	78
Figura 31 - Curvas de degradação como o tempo dos revestimentos de sg 2, sg 3, sg 4, sg 8 e sg padrão.	79
Figura 32 - Resistência elétrica referente a componente R_{POROS} em função do tempo de imersão.	82
Figura 33 - Comportamento da resistência de polarização do substrato e das amostras com revestimento de sg 1, sg 6, sg 7 e sg padrão com o tempo de imersão.....	84
Figura 34 - Comportamento da resistência de polarização do substrato e das amostras com revestimento de sg 2, sg 3, sg 4, sg 8 e sg padrão com o tempo de imersão.	85
Figura 35 - Foto da amostra com sgl padrão sem HA após a análise.....	89
Figura 36 - Microscopia por MFA da amostra com sol-gel 2 após 168h de imersão.	90
Figura 37 - Gráfico de Bode para as curvas de sg 1 HA, sg 6 HA, sg 7 HA e sg padrão HA e para o substrato com 30 min de imersão.	92

Figura 38 - Gráfico de Nyquist para as curvas dos revestimentos de sg 1 HA, sg 6 HA, sg 7 HA e sg padrão HA, comparados com substrato para 30 min de imersão.	93
Figura 39 - Gráfico Bode para sg 2 HA, sg 3 HA, sg 4 HA, sg 8 HA e sg padrão HA e para o substrato para 30 de imersão.	95
Figura 40 - Gráfico de Nyquist para as curvas dos revestimentos de sg 2 HA, sg 3 HA, sg 4 HA, sg 8 HA e sg padrão HA e comparados com o substrato para 30 min de imersão.	96
Figura 41 - Gráfico de Bode para sg 1 HA, sg 6 HA, sg 7 HA e sg padrão HA e para o substrato após o 168h de imersão.	98
Figura 42 - Gráfico de Nyquist para as curvas dos revestimentos de sg 1 HA, sg 6 HA, sg 7 HA e sg padrão HA e comparados com substrato após 168h de imersão.	100
Figura 43 - Gráfico de Bode para sg 2 HA , sg 3 HA, sg 4 HA, sg 8 HA e sg padrão HA e substrato após 168h de imersão.	101
Figura 44 - Gráfico de Nyquist para as curvas dos revestimentos de sg 2 HA, sg 3 HA, sg 4 HA, sg 8 HA e sg padrão HA e comparados com o substrato 168h de imersão.	102
Figura 45 - Gráfico da degradação com o tempo de imersão do sg 1 HA, sg 6 HA, sg 7 HA e sg padrão HA.	104
Figura 46 - Gráfico da degradação com o tempo de imersão do sg 2 HA, sg 3 HA, sg 4 HA, sg 8 HA e sg padrão HA.	104
Figura 47 - Gráfico do comportamento da componente R_{poros} , com o tempo, para sg 1 HA, sg 6 HA e sg padrão HA.	107
Figura 48 - Gráfico do comportamento da componente R_{poros} , com o tempo para sg 2 HA, sg 3 HA, sg 4 HA, sg 8 HA e sg padrão HA.	107
Figura 49 - Gráfico da resistência de polarização em função do tempo para as amostras com sg 1 HA, sg 6 HA, sg 7 HA e sg padrão HA, e para o substrato.	110
Figura 50- Gráfico da resistência de polarização em função do tempo para as amostras com sg 2 HA, sg 3 HA, sg 4 HA, sg 8 HA e sg padrão HA. e para o substrato.	110
Figura 51 - Foto da amostra de sg 8 HA após o período de 168h de imersão.	113

Figura 52 - Análises realizadas no MEV para amostras revestidas com o sg HA (a) degradação do revestimento, (b) espessura do revestimento e (c) partícula de HA.....	114
Figura 53 - Análise de MEV realizada para uma placa recoberta com sol-gel contendo HA.(a) imagem de topo obtida pelos elétrons secundário, (b) análise de EDS para Ti, (c) O, (d) Si e (e) C.	115
Figura 54 - Gráfico da análise química para a amostra de titânio revestida com sol-gel contendo HA.	116
Figura 55 - Análise por MEV para a amostra revestida com revestimento de sol-gel contendo HA (a) imagem de topo obtida pelo elétrons secundários, (b) análise de EDS para P, (c) Ti e (d) Ca.....	117
Figura 56 - Análise química para amostra com revestimento sol-gel contendo HA	117
Figura 57 - Análise de MEV para amostra com revestimento de sol-gel contendo HA. (a) Imagem de topo obtida por elétrons secundários, (b) análise de EDS para Ca, (c) para o O, (d) P, (e) Si e (f) C.	119
Figura 58 - Análise química de EDS para amostra contendo HA.....	120

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição Química com limites máximos do Ti (ASTM F67 - % peso)	26
Tabela 2 - Composição da solução de Ringer.....	32
Tabela 3- Principais bandas de vibração de infravermelho e linhas de difração de raios X da HA.....	40
Tabela 4- Fatores e níveis variados no planejamento experimental	42
Tabela 5- Matriz de planejamento	43
Tabela 6 - Taxa de degradação dos revestimento de sol-gel com o tempo.....	83
Tabela 7- Médias e variâncias das diferentes composições de sol-gel para as resistências do revestimento.....	87
Tabela 8 - Percentual de degradação do revestimento de sol-gel após 48h e 168h de imersão em solução de Ringer ácida e resistência final (Ohm) para cada composição.....	88
Tabela 9 - Equações da linha de tendência para a degradação dos revestimentos de sol-gel contendo HA e comportamento da componente R_{POROS}	109
Tabela 10 - Percentual de degradação do revestimento de sol-gel com HA após 48h e 168h de imersão em solução de Ringer ácida e resistência final (Ohm) para cada composição.....	112

LISTA DE SIGLAS

- ANOVA – Análise de Variância (da língua inglesa *Analysis Of Variance*)
- ASTM - American Society for Testing and Materials
- CPE - Elemento de Fase Constante (da língua inglesa *Constant Phase Element*)
- CPE_{DL} - Elemento de Fase Constante referente a dupla camada
- CPE_{POROS} - Elemento de Fase Constante referente aos poros
- CPE_{SG} - Elemento de Fase Constante referente ao revestimento de sol-gel
- DFV - Deposição física de vapor
- DQV - Deposição química de vapor
- EDS - Espectroscopia de Raios X por dispersão (da língua inglesa *Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*)
- EIS - Sigla em inglês de *Electrochemical Impedance Spectroscopy*
- FTIR - Espectroscopia de infravermelho com Transformada de Fourier (da língua inglesa *Fourier Transform Infrared*)
- GPTMS - Glicidoxipropiltrimetoxissilano
- ISO - *International Organization for Standardization*
- MFA - Microscopia de Força Atômica
- MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura
- TEOS - Tetraetilortossilicato
- TMOS – Tetrametoxissilano

LISTA DE ABREVIATURAS

- β - Medida da largura total do fotopico a metade da altura máxima
- ε - Deformação da rede
- θ - Ângulo entre a superfície da amostra e o cristal
- λ - Comprimento de onda da radiação de raios-X
- U - Comprimento de onda
- ω - Frequência angular
- \varnothing - Ângulo de fase
- C - Capacitor
- C.E. – Circuito equivalente
- d - Espaçamento entre os planos de reflexão do cristal
- D - Tamanho da partícula
- f – Frequência
- F - Razão entre as variações entre as médias das populações e a variação dentro de cada população
- HA – Hidroxiapatita
- Hz – Hertz
- I - Amplitude da corrente medida
- I_0 – Amplitude de corrente aplicada
- K - Fator de forma
- n - Ordem de difração
- p - Nível de significância
- R - Resistor
- R_{POL} - Resistência referente a polarização
- R_{POROS} - Resistência referente aos poros
- R_{SG} - Resistência referente ao revestimento de sol-gel
- sg n^0 - Revestimento de sol-gel de composição n^0
- sg n^0 HA - Revestimento de sol-gel de composição n^0 com hidroxiapatita
- T - Constante de tempo
- V - Amplitude do potencial aplicado
- V_0 – Amplitude do potencial medido
- W-H - Métodos de Williamson-Hall

Z - Impedância do sistema

Z_{IMAG} - Impedância imaginária

Z_{phz} - Ângulo de fase da impedância

Z_{REAL} - Impedância real

$|Z|$ - Módulo da impedância

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	21
2 CONCEITOS GERAIS E REVISÃO DE LITERATURA	23
2.1 Biomateriais	23
2.1.1 Titânio	25
2.2 Reação Fisiológica ao Implante em Relação ao Tempo	30
2.3 Solução de Flúido Fisiológico Sintética	32
2.4 Recobrimento de Sol-gel	33
2.5 Liberação de Medicamento	38
2.6 Hidroxiapatita (HA)	39
3 METODOLOGIA	42
3.1 Síntese do Sol-gel	42
3.2 Sintetização da HA	44
3.2.1 Caracterização da HA	45
3.2.1.1 Difração de Raios-X	46
3.2.1.2 Espectroscopia de Infravermelho	47
3.3 Avaliação dos Revestimentos	47
3.3.1 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica	47
3.3.2 Microscopia de Força Atômica (MFA)	55
3.3.3 Microscopia Elétrica de Varredura (MEV)	57
3.3.4 Espectroscopia de Raios X por Dispersão de Energia (EDS)	58
4 ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	59
4.1 Caracterização da HA	59
4.2 Análise Eletroquímica do Recobrimento Sol-gel	62
4.3 Análise da Morfologia Superficial por MFA	89
4.4 Análise Eletroquímica do Revestimento Sol-gel Contendo HA	90
4.5 Análise Superficial por Microscopia Eletrônica de Varredura	113
4.5 Comparação dos Resultados	120
CONCLUSÕES	121
SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	122
REFERÊNCIAS	123
ANEXO A	137

ANEXO B 142

1 INTRODUÇÃO

Os biomateriais vêm sendo desenvolvidos para minimizar ou mesmo sanar inúmeros problemas de saúde. Com os ganhos de conhecimentos sobre as propriedades, desenvolvimento e processamento dos materiais, em geral, são proporcionados aos biomateriais novas utilizações e maiores possibilidades de aplicações em implantes.

Ao aprimorar a adaptação dos implantes ao sistema biológico, são proporcionados inúmeros benefícios aos pacientes, tanto em aspectos fisiológicos quanto estético. Além disso evitam problemas secundários como rejeições pelo organismo.

É comum a utilização, pela população, de implantes dentários, muitas vezes em todos os dentes. Entretanto, são necessários contínuos estudos nesse campo abrangente.

A utilização de tratamentos superficiais em materiais implantáveis agregam melhorias, tanto mecânicas quanto biológicas, por isso que os revestimentos de sol-gel vem sendo amplamente desenvolvidos. Um campo promissor para a aplicação destes é a utilização dos revestimentos como mecanismos para liberação localizada e controlada de medicamentos.

Esse trabalho foi realizado com o objetivo geral de desenvolver e analisar o comportamento da degradação dos revestimentos de sol-gel visando uma aplicação como mecanismo para liberação controlada de medicamentos. Aspirando, desta forma, obter um revestimento capaz de acelerar a adesão óssea nos períodos iniciais à implantação, facilitando o processo de cicatrização e o crescimento do tecido ósseo no material implantado. Para tanto, foi considerada a hipótese de que a taxa de liberação do medicamento contido no revestimento é igual a sua taxa de degradação.

O objetivo específico do trabalho foi a avaliação do recobrimento híbrido de sol-gel, com e sem hidroxiapatita (HA), quanto a sua composição e seu comportamento eletroquímico, em solução de fluido fisiológico simulado acidificado (solução de Ringer), por um período de duração similar ao do processo inflamatório inicial que ocorre após a implantação. Foi avaliado a influência da composição química do revestimento de sol-gel através do estudo eletroquímico pela análise

estatística de experimentos, utilizando o método estatístico de análise de variância (ANOVA); A síntese e a caracterização da hidroxiapatita para utilização como nucleante heterogêneo no sol-gel foi também avaliada, considerando que essa substância é utilizada como material biocompatível em recobrimento de implantes.

2 CONCEITOS GERAIS E REVISÃO DE LITERATURA

Neste capítulo serão abordados os temas relacionados aos biomateriais, com ênfase no titânio e sua interação junto aos tecidos vivos, o processo de cicatrização após o procedimento cirúrgico de implantação do biomaterial. Também serão abordados: os fluídos fisiológicos presentes no corpo quanto a suas propriedades físicas e químicas, o fenômeno de ósseo integração e as propriedades das ligas de titânio que o beneficiam como biomaterial, propriedades dos revestimentos de sol-gel e o moderno método de dosagem controlada de medicamentos e as propriedades benéficas da HA.

2.1 Biomateriais

Os biomateriais são todos os materiais destinados a entrar em contato com tecidos vivos, como próteses, implantes, cateteres e lentes de contato.

Segundo Ekdahl (2011), os biomateriais são “substâncias, diferentes de alimentos e medicamentos, contidas em sistemas de diagnósticos ou terapêuticos que estão em contato com tecidos ou fluídos biológicos”.¹

Apesar do conceito de biomateriais ser relativamente novo, as aplicações em implantes datam de muitos séculos. Civilizações egípcias, astecas e romanas deixaram vestígios do uso de materiais como: ouro e marfim em dentes. Anos mais tarde, com o avanço dos conhecimentos científicos, materiais como o vidro foram usados como implantes de olhos, por exemplo. O aprimoramento dos materiais seguiu, com o passar dos anos, chegando ao século XXI, onde ramos das ciências como: nanotecnologia, engenharia de tecidos e de materiais tornam viáveis implantes mais complexos e melhoram a resposta do organismo.²

Os biomateriais estão presentes em diversas áreas da medicina e odontologia e solucionam um grande número de problemas, desde os relacionados aos implantes dentários, às lesões e doenças hereditárias até situações mais críticas como a substituição de articulações e de problemas de circulação cardiovasculares. Desta forma, estão entre os grandes responsáveis pela melhora crescente na qualidade e na expectativa de vida da população mundial. Atualmente grande porcentagem da população possui algum tipo de implante.³⁻⁵

Estima-se que só nos EUA, mais de 25 milhões de pessoas possuem algum tipo de implante. No ano de 2007 o ramo de liberação controlada de fármacos e de dispositivos médicos gerou 200 bilhões de Dólares somente nos EUA.¹

Para que o desenvolvimento de um biomaterial seja bem sucedido necessita-se de conhecimentos multidisciplinares. Fatores como método de fabricação, geometria, compatibilidade com a aplicação, toxicidade, performance, durabilidade, custos e, essencialmente, a seleção do material devem ser analisados. Este último é um processo de extrema importância e muito complexo, o qual depende de inúmeros fatores, entre eles: propriedades físicas, químicas e estruturais do material em si e de sua superfície, requisitos de carga mecânica e as necessidades biológicas.⁶

É essencial que o biomaterial tenha uma resposta apropriada do organismo a aplicação que foi dada, isto é, que seja adequado à função que desenvolverá e biocompatível com o corpo humano.

Infelizmente nenhum material é universalmente biocompatível, cada aplicação deve ser analisada como um caso específico.⁴

Erros durante a seleção do material para implante podem levar a problemas como corrosão por fadiga, corrosão sob-tensão, desgaste e fratura. Os íons liberados pelo implante, devido a degradação e corrosão, além de levarem a perda de integridade do implante, podem gerar reações alérgicas.⁴

Para assegurar ao paciente o bom desempenho dos biomateriais, algumas normas, como ASTM e ISO, determinam a qualidade do material. As composições químicas do titânio e suas ligas são normalizadas pelas ASTM F67, para o titânio comercial e ASTM F136 para ligas com alumínio e vanádio.

Os biomateriais compreendem todas as classes de materiais, cerâmicos, metais, polímeros e compósitos. Podem ser divididos em três categorias:

- I. Inertes ou relativamente inertes, mínima resposta do hospedeiro;
- II. Bioativos que estimulam a ligação do tecido circundante;
- III. Biodegradáveis que é reabsorvido pelo corpo ao longo de um determinado período.

Em geral, os metais pertencem à categoria I, os cerâmicos e polímeros a categoria II ou III.⁴

Exemplos de materiais cerâmicos utilizados são: HA, óxidos de zircônio, óxidos de alumínio, e vidro-cerâmica. Os materiais poliméricos incluem

principalmente elastômeros termoplásticos, poliamidas aromáticas e polietileno de elevado peso molecular. Os materiais metálicos comumente usados são Cr, Co, Ni, Ti, Ta, Mo, W e até Fe.⁷

Os implantes dentários estão entre os menos desenvolvidos se comparado aos implantes das demais partes do corpo. Os mais utilizados são os de ligas de Co-Cr, aço inoxidável e ligas de titânio. Salienta-se que há implantes feitos com materiais inertes como as ligas de ouro e platina.^{3,4}

As propriedades mais críticas a serem observadas, para a viabilidade da utilização de um biomaterial, são: resistência à corrosão, baixa toxicidade, propriedades antibacterianas e durabilidade, no caso de metais.

2.1.1 Titânio

A elevada qualidade, baixa toxicidade no organismo e excelentes propriedades mecânicas, bem como a elevada razão resistência/peso e elevada resistência à corrosão do titânio e suas ligas faz com que sejam vastamente usados desde a década de 1930, em diferentes áreas na medicina, como biomateriais cirúrgicos e em implantes médicos tanto esqueléticos como dentários.⁸⁻¹⁵

Suas ligas possuem uma elevada resistência à corrosão em uma grande variedade de ambientes, como em meios neutros e oxidantes.

De acordo com a norma ASTM F67, o titânio comercialmente puro é dividido em quatro classes, variando uma pequena quantidade de elementos considerados impurezas, como: ferro, nitrogênio e oxigênio. A quantidade destes componentes aumenta o grau de classificação, de 1 a 4, como pode ser observado na Tabela 1. A resistência à tração também aumenta com o aumento do grau devido a influência das impurezas na solução sólida. O titânio comercialmente puro tem uma elevada resistência à corrosão em comparação com suas ligas. Bem como elevada resistência ao calor, à corrosão e soldabilidade, mas é inferior em deformação e ductilidade.¹⁶

Tabela 1 - Composição Química com limites máximos do Ti (ASTM F67 - % peso)

Elemento \ Categoria	Grau 1	Grau 2	Grau 3	Grau 4
	Máx.	Máx.	Máx.	Máx.
Nitrogênio	0,03	0,03	0,05	0,03
Carbono	0,08	0,08	0,08	0,08
Hidrogênio	0,015	0,015	0,015	0,015
Ferro	0,20	0,30	0,30	0,50
Oxigênio	0,18	0,25	0,35	0,40

Fonte: Bronzino, 1998, pg 6.¹¹

O emprego das ligas de titânio comercial reduz a lixiviação de íons metálicos decorrentes do processo de corrosão (de metais como aço inoxidável, cromo-cobalto ou níquel-cromo ou nitinol) que podem causar algumas reações alérgicas ou inflamatórias.^{16,17}

Uma película de óxido é formada espontaneamente sobre a superfície do titânio e quando nativa, consiste principalmente em um óxido amorfo ou de baixa cristalinidade, com boa resistência a corrosão.¹⁶

Existem três formas de óxidos de titânio que se formam espontaneamente sobre a superfície limpa, exposta do metal: rutilo, anatásio, broita e, em alguns casos, hidróxidos de titânio.¹⁶

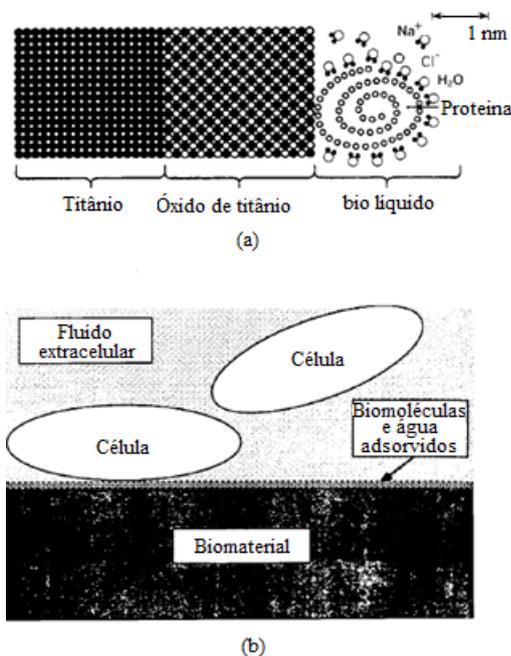
Essa película de óxido estável, de espessura de 1 a 4nm e, fortemente aderente à superfície do metal é capaz de protegê-lo e reduzir a taxa de corrosão em várias ordens de grandeza, o que dá a este metal excelente resistência à corrosão e possibilita o seu uso em diversos ambientes, incluindo o corpo humano.

16-18

Alguns estudos indicam que a ótima biocompatibilidade do titânio deve-se a este filme de óxido passivo formado na superfície e não ao titânio em si.^{19,20}

A Figura 1 ilustra a interação da liga de titânio com o ambiente fisiológico, mostrando alguns mecanismos que ocorrem na interface do implante.

Figura 1 - Reações do titânio com o ambiente fisiológico, (a) interface entre o implante de titânio e o bio fluido e (b) interação das células com a superfície



Fonte: Park e Bronzino, 2003, pg 9. ⁸

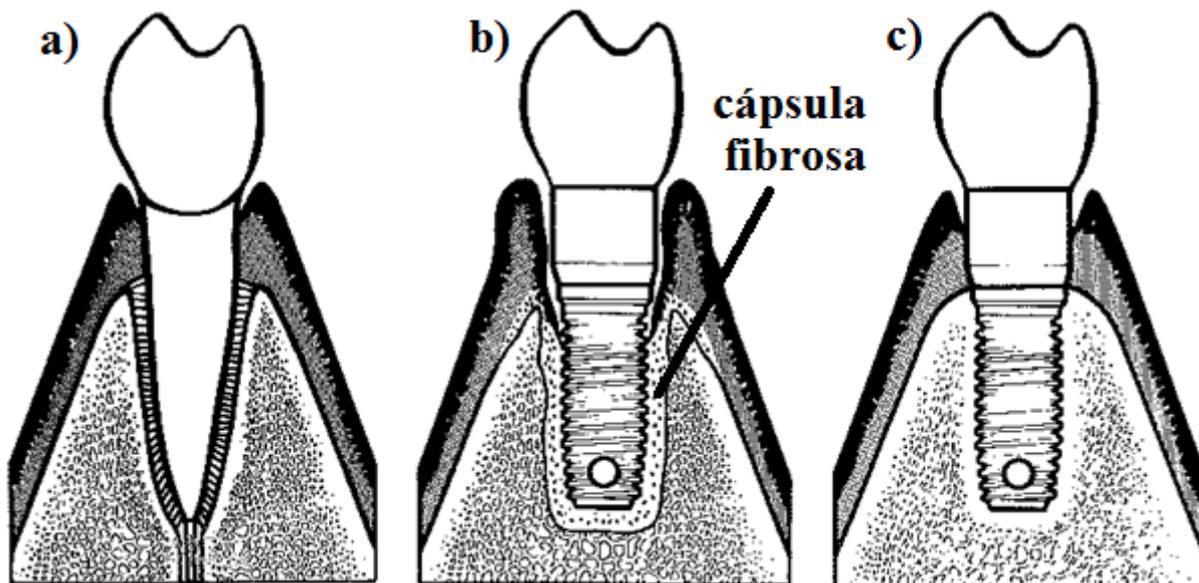
Pode-se observar na Figura 1 que os elementos presentes no fluido fisiológico e as células entram em contato direto com o óxido de titânio presente na superfície do metal.

As ligas de titânio ainda são resistentes à corrosão por erosão e quando exposto a fluidos biológicos, sua superfície sofre modificações espontâneas por íons de Ca^{2+} e PO_4^{3-} que prolongam a exposição e conduzem à formação de uma camada de HA, que favorece a ósseo integração. ¹⁸

Por ser um material biocompatível, o titânio e suas ligas, tem como característica a não formação de uma cápsula fibrosa. Desta forma, o osso pode se formar diretamente sobre a superfície do material. As células ósseas ligam-se diretamente com o metal, sem que quaisquer cápsula de tecido intervenham. Este é um dos fatores base para as muitas aplicações do Ti em odontologia. ^{3,14,18}

A Figura 2 mostra a ilustração de um dente natural (I), um implante revestido por uma cápsula fibrosa, não ósseo-integrado (II) e um implante apresentando excelente bioatividade, ósseo-integrado (III).

Figura 2 - Interação do dente e de um biomaterial com o tecido vivo. (a) Dente natural, (b) um implante revestido por uma cápsula fibrosa e (c) um implante apresentando excelente bioatividade



Fonte: BRANEMARK, 2005, pg 26. ²

Este processo é a ósseo integração, que é a capacidade do corpo de formar uma matriz óssea ao redor do implante. Esta é definida por meio do contato direto, entre o tecido ósseo que está se remodelando e o implante sem a intervenção de tecidos moles. ^{2, 15, 22-23}

A baixa eficiência do biomaterial deve-se, muitas vezes, à falta de integração do implante com os tecidos circundantes. ²⁴⁻²⁶

As propriedades físicas e químicas da superfície do biomaterial regulam as interações iniciais induzidas pelo tecido ósseo ao redor do implante e exercem fundamental importância para que este processo ocorra com sucesso, pois afetam a taxa e a qualidade da formação do tecido.

Dentre as interações celulares iniciais com o implante, a aderência é um dos eventos mais importantes e tem grande influência sobre a proliferação de diferentes células ósseas antes da formação do tecido ósseo.

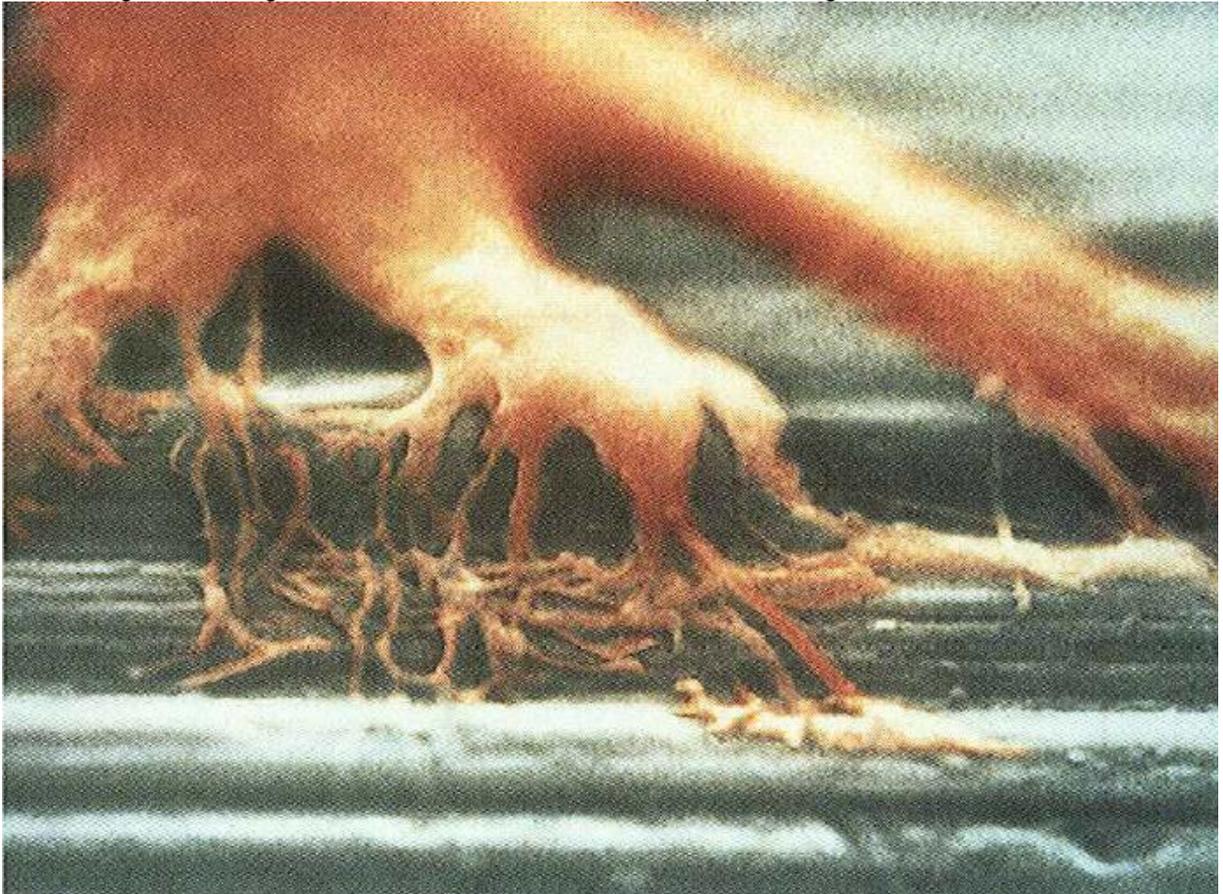
Embora, ainda não estejam disponíveis modelos quantitativos e nem há uma teoria unânime para relacionar que a rugosidade da superfície desempenha um papel central na ósseo integração e promove a adesão celular, esta é uma teoria geralmente aceita. ²⁷⁻²⁸

Muitos estudos mostram que a rugosidade favorece de modo benéfico à adesão celular e a ósseo integração ^{23,25-26, 29-30}. Há evidências de que a rugosidade superficial de um material permite a adesão celular e altera a resposta global do

tecido ao biomaterial. Quando a superfície possui uma rugosidade em escala micrométrica adequada, esta antecipa e melhora a adesão de íons, átomos, biomoléculas e células, de modo a formar uma fixação mais forte do osso ou tecido conjuntivo ^{15, 24, 26, 28, 31}.

A Figura 3 ilustra a adesão de uma célula ao biomaterial.

Figura 3 - Imagem de uma célula aderida à uma superfície rugosa de um biomaterial



Fonte: BRANEMARK, 2005, pg 42. ²

Sabe-se que rugosidades acima de $10\mu\text{m}$ influenciam as propriedades mecânicas da interface, a maneira como as tensões são distribuídas e transmitidas e a biocompatibilidade dos materiais. Já em uma faixa de rugosidade entre $10\mu\text{m}$ a 10nm pode influenciar a interação entre a superfície e o meio biológico, uma vez que possui a mesma ordem de tamanho que as células e biomoléculas grandes. Variações em escalas menores tendem a tornarem-se menos importantes, pois tem tamanho na mesma escala que defeitos dos materiais, como, por exemplo, contornos de grãos. ²⁸

2.2 Reações Fisiológicas ao Implante em Relação ao Tempo

Os implantes dentários de titânio são parafusados na mandíbula na posição do dente extraído. São gerados, como consequência ao processo de implantação do material, cortes e ferimentos nas áreas de fixação do implante.³⁻⁴

Depois de algum tempo a camada superficial passiva do implante torna-se ósseo-integrada. Através do processo de cicatrização da ferida é gerada uma continuidade anatômica do tecido.³⁻⁴

O processo de resposta do corpo para cura à ferida formada com o implante é composto por uma série coordenada de eventos celulares que compõem o processo de cicatrização da ferida.⁶

Em geral, as respostas inflamatórias do corpo hospedeiro ao material implantado, desaparecem depois de uma semana, refletindo nos passos iniciais para a reparação dos tecidos^{21, 32}. E os prazos de ocorrência desses eventos variam de acordo com a idade do paciente. Pacientes com idade mais alta têm a cura mais lenta e muitas vezes conduz a formação de cicatrizes. Entretanto, a restauração ainda ocorre de forma satisfatória no tecido, embora nem sempre a estrutura normal do tecido seja totalmente restaurada.⁶

As fases principais para a reparação de tecidos danificados que costumam ocorrer, tendo em vista a interação tecido-biomaterial, são:⁶

I) O controle do sangramento que é feito através da adesão das plaquetas ao local da lesão.

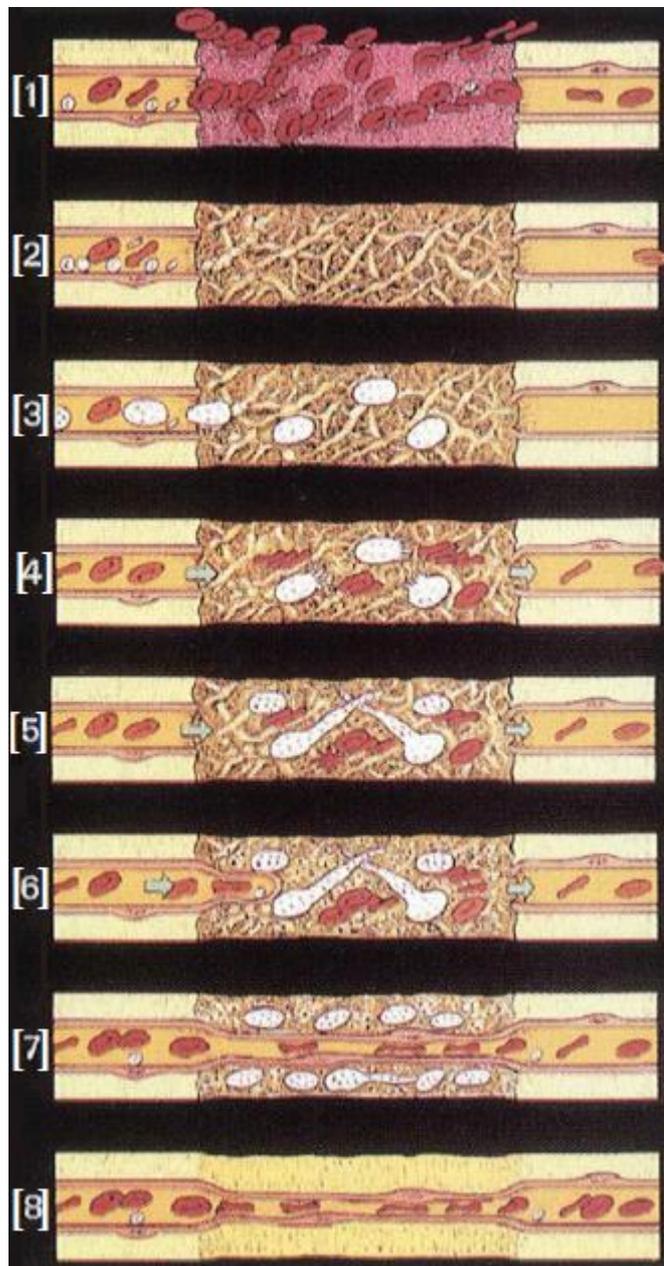
II) As plaquetas, ao formarem o coágulo, produzem moléculas que instigam o recrutamento de células inflamatórias. Estas células tentam digerir restos celulares e combatem micro-organismos invasores, este processo é a fagocitose. As células inflamatórias também liberam fatores de crescimento no local da ferida que inicia a mitose de células sedentárias do tecido as margens da ferida.

III) Estes fatores induzem a proliferação de células que podem recriar o tecido perdido ou danificado.

IV) Neste momento, a ferida parece curada, entretanto alterações químicas e estruturais continuam ocorrendo no seu interior. O novo tecido formado será remodelado para células de tecidos funcionais semelhantes ao tecido original. O passo final é o processo de cicatrização propriamente dito.⁶

A Figura 4 ilustra simplificada o processo de cicatrização de uma ferida, onde [1] corresponde a ferida; [2] preenchimento com retículo de fibrina; [3] e [4] invasão de leucócitos e plaquetas na ferida que ocorre após 6 a 10h; [5] entre 3 a 5 dias após o trauma, os eritrócitos estão irrigando as feridas; [6] formação de uma rede de vasos e crescimento de capilares ao redor da ferida inicial; [7] finalmente, após 5 ou 7 dias do machucado, a ferida é amplamente penetrada por um grande número de capilares recém-formados; [8] dentro de 3 a 4 semanas são reduzidos para voltar ao padrão vascular do tecido conjuntivo.

Figura 4 - Diagrama ilustrativo dos diferentes passos no processo de cicatrização da ferida



Fonte: BRANEMARK, 2005, pg 31. ²

Entretanto, além dos processos e reações do corpo ao material implantado, deve-se levar em conta o meio em que está inserido.

2.3 Solução de Fluido Fisiológico Sintético

O ambiente fisiológico, que envolve o implante, é considerado agressivo e os níveis de oxigênio, da disponibilidade de radicais e da atividade celular variam.⁴

No corpo humano o fluido é constituído por uma ampla gama de elementos como: células, matrizes celulares, fluidos de tecidos e sistemas de circulação. Existem ainda inúmeros tipos de células, e algumas são suscetíveis a interagir com o implante, como fagócitos do sistema imunológico. O ambiente químico dentro do corpo é controlado pelos fluidos intracelulares ou extracelulares. Estes vários fluidos corporais diferem significativamente na sua composição e propriedades físicas, tais como a viscosidade.^{17, 19, 33}

A presença de íons de Cl^- , Na^+ e HCO_3^- do fluido corpóreo em contato com o implante metálico pode desencadear o mecanismo de corrosão.³³

Foi desenvolvido pelo médico Sidney Ringer, em 1882, uma solução fisiológica sintética, a qual apresenta as mesmas concentrações encontradas nos fluidos corporais. Batizada por Solução de Ringer.

Conforme Breme e Helsen (1998) a solução de Ringer é composta pelos sais e concentrações apresentados na Tabela 2.²²

Tabela 2 - Composição da solução de Ringer

Sais	Concentrações (g/L)
NaCl	8
CaCl_2	0,2
KCl	0,2
NaHCO_3	1

Fonte: Breme e Helsen, 1998.²²

Para simular um processo inflamatório, correspondente a resposta do corpo ao material implantado no tecido vivo, o pH deve ser reduzido a 2,5 com HCl.³²

2.4 Recobrimento de Sol-gel

Diversos tratamentos superficiais estão sendo estudados para melhorar a resposta do corpo ao biomaterial. Dentre os principais, estão os ajustes na rugosidade e tensão superficial, bem como recobrimentos, onde bons exemplos são a HA ou o bio-vidro, que tem mostrado excelentes respostas^{3,4}. Neste sentido, os recobrimentos de sol-gel vem atraindo grande quantidade de olhares dos pesquisadores para esta linha.³⁴⁻⁴¹

Recobrimentos de vidro bioativos começaram a ser estudados em 1969 por Hench quando ele notou que estes revestimentos quando usados como materiais de implantes formam uma ligação com o tecido vivo do osso sem a formação de uma cápsula fibrosa e sem promover inflamações ou toxicidades. Este fato a tornou uma das biocerâmicas mais estudadas nestes últimos 40 anos.

Estes revestimentos de biovidro baseados em sílica são um tipo de biocerâmica, que tem uma boa biocompatibilidade e efeitos positivos como respostas biológicas, tanto do material lixiviado como dos formados na superfície.

Os produtos de degradação, especialmente íons de sílica, mostram propriedades ósseo indutoras.⁴²

O processo sol-gel é um método muito usado em recobrimentos protetivos devido a sua excelente estabilidade química, controle de oxidação e ótima resistência à corrosão. É, ainda, uma técnica de proteção superficial não prejudicial ao meio ambiente e tem mostrado um potencial para ser uma técnica substituta para pré-tratamentos e recobrimentos tóxicos.⁴³⁻⁴⁴

É um método de síntese química, o qual produz matrizes de redes inorgânicas a partir de sílica ou precursores de monômeros alcóxidos de metais.

Embora, descoberto no final do século XVIII e extensivamente estudado nos anos de 1930, um grande interesse intensificou seu uso por volta de 1970, com a obtenção de géis inorgânicos monolíticos a baixas temperaturas, convertidos em vidros sem um processo de fusão em altas temperaturas e com a criação da patente do processo de produção de sílica de baixa densidade por hidrólise ortosilicato de tetraetila na presença de surfactantes catiônicos, em 1971.⁴³⁻⁴⁵

Este processo químico, em princípio, aumentou a faixa de aplicações de materiais inorgânicos como: vidros e cerâmicos.⁴³

Contudo, em 1996, as revisões sobre a utilização de materiais de sol-gel em eletroquímica só contavam com 300 referências, aproximadamente.⁴⁵

O processo sol-gel pode ser descrito pela transição de um líquido com partículas coloidais em dispersão (sol) para o estado gel, através da síntese de uma rede polimérica inorgânica em fase líquida contínua por meio de reações químicas (reações de polimerização inorgânica) em solução a temperaturas amenas (próximas à temperatura ambiente até 140°C).^{43,45-46}

Por meio do sol-gel, é possível obter, com temperaturas próximas a ambiente e de forma controlada, propriedades desejáveis de dureza, transparência ótica, estabilidade química, porosidade ajustável e resistência térmica.⁴³⁻⁴⁴

Por ter um precursor líquido, possibilita moldar o revestimento por completo, mesmo nas formas mais complexas, formando um filme fino, podendo produzir revestimentos com uma variedade de espessuras⁴⁷. Ou ainda, produzindo materiais em diferentes formatos no estado gel, como: monólitos, películas, fibras e pós de tamanho homogêneo.

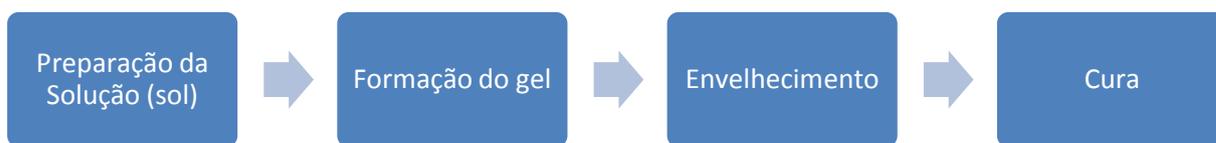
Este processo tem sido usado, ainda, para a separação de gases, como portadores de fármacos, componentes óticos, em fase estacionária para cromatografia, catálise, adsorventes, sensores em processos eletroquímicos, isoladores de janelas, dielétricos, fibras de reforço, revestimentos eletrônicos e supercondutores de alta temperatura.^{44,46}

A temperatura do processamento é uma das principais vantagens frente às demais técnicas de deposição de recobrimento sobre os metais, como deposição física de vapor (DFV), deposição química de vapor (DQV), deposição eletroquímica e pulverização de plasma.^{42,44}

Como as reações químicas da solução ocorrem a temperaturas próximas à ambiente, a volatilização e a degradação térmica de espécies aprisionadas, como de inibidores orgânicos, são minimizadas.⁴²

O processo sol-gel consiste na formação de uma rede por meio de duas reações, hidrólise do precursor e da condensação dos grupos silanos. Estes processos são realizados por meio dos estágios mostrados na Figura 5.

Figura 5 - Estágios dos processos para a formação do sol-gel



Fonte: Autor, 2013

Preparação da solução (sol) compreende a mistura dos componentes sob agitação à temperatura ambiente.

A formação do gel envolve a etapa de gelatinização ou polimerização, onde ocorrem as reações de hidrólise e condensação. Uma vez iniciada a reação de hidrólise, a condensação ocorre simultaneamente. As partículas coloidais unem-se para formar uma rede tridimensional porosa. Ocorre um crescimento das partículas e a aglomeração das estruturas poliméricas seguidas pela formação de redes que se estendem através do meio líquido resultando em um espessamento, com a formação do gel.^{42,48}

Durante o período de envelhecimento algumas mudanças podem ocorrer, como a polimerização, síntese, coalescência e segregação.

No processo de cura, o gel é desidratado, aumentando sua resistência e dando estabilidade química à rede porosa⁴⁹. Nesta etapa, durante a secagem, pode haver o aparecimento de trincas resultantes de forças capilares da interface líquido-vapor dos poros presente na fase gel⁴⁶. Após a secagem, as pequenas moléculas são expulsas à medida que a rede se contrai.⁴²

A estrutura e propriedades da camada de silano podem ser alteradas durante o processo de hidrólise e condensação variando parâmetros como a taxa e a natureza de estruturas orgânicas e inorgânicas, taxa de água de hidrólise, pH da solução e temperatura.⁵⁰

As propriedades do sol-gel podem ser influenciadas pelas condições iniciais da reação, como: pH, temperatura de síntese, razão molar de H_2O/Si , natureza e concentração do catalisador, razões moleculares dos reagentes, tempo de reação e composição do solvente, tempo e temperatura de cura e de secagem, quantidade de água na hidrólise, taxa de componentes orgânicos/inorgânicos. Os quatro primeiros fatores são os mais importantes, possibilitando, assim, através do controle destes, a variação da estrutura e propriedades do sol-gel.^{42,50}

Uma alta concentração de grupos silanois (Si-OH) nos sois durante a hidrólise, para substratos de alumínio, pode garantir a formação de um vínculo (Si-O-Al) que é um fator importante no desempenho contra a corrosão dos revestimentos.

50

O pH da reação de polimerização pode definir o comportamento das redes poliméricas formadas. Em geral, um sol-gel derivado de óxido de silício em condições de catálise ácida, pode gerar polímeros lineares ou ramificados que se enredam aleatoriamente e formam ramificações adicionais, resultando na gelificação. Por outro lado, as redes de derivados de óxido de silício sob catalise básica fornecem condições de produção de aglomerados com mais ramificações, as quais não se interpenetram antes da gelificação e assim se comportam como agregados discretos.⁴⁴

Os alcoóxidos metálicos são os mais populares precursores para sínteses de coloides por reagirem facilmente em água, agem como agente inicial do processo, isto é, atuam como reagentes da hidrólise. Consistem em um elemento de metal rodeado por vários ligantes reativos $M(OR)_n$ (onde M pode ser Ti, Zr, VO, Zn, Al, Sn, Ce, Mo, W, e lantanídeos). Tetrametoxissilano (TMOS), tetraetilortossilicato (TEOS) e alcóxidos como titanatos, aluminatos e boratos são vastamente utilizados no processo sol-gel.⁴⁴

O isopropóxido de titânio ($Ti(OCH(CH_3)_2)_4$) é um ácido de Lewis muito utilizado em sínteses orgânicas e de vários compostos contendo Ti. Este composto hidrolisa formando precipitados volumosos de óxido de titânio (IV) tende a formar suspensões de nanopartículas e reage fortemente com água, assim, o uso desta reação colabora para a eliminação de água de um meio reacional.⁵¹

Alcoóxidos de metal de titânio, zircônio, estanho ou alumínio são muito mais reativos em água do que alcoxissilanos devido à menor eletronegatividade e maior acidez de Lewis.

Polímeros acrílicos contendo moléculas orgânicas de titânio, tais como alcoóxidos de titânio, parecem ter propriedades de auto-polímeros, são revestimentos livres de toxicidades e completamente atóxicos para o ambiente marinho.⁴⁵

Adicionalmente a isto, a condensação dos componentes formados leva à formação de um gel.

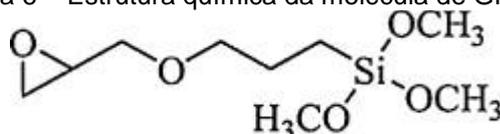
Um exemplo do mecanismo de atuação da hidrólise ácida (por alcoóxidos com $n=4$) e subsequente condensação é apresentada pelas Equações (1) e (2):



O álcool é usado como solvente mútuo para alcoóxidos e água, isto é, como agente de homogeneização, facilitando a hidrólise.

Um dos precursores químicos mais importantes usados para a preparação de híbridos orgânicos-inorgânicos através do processo de sol-gel é 3-glicidoxipropiltrimetoxissilano (GPTMS, $C_{11}H_{24}O_4Si$). Este composto tem a habilidade de formar simultaneamente redes orgânicas através da polimerização do grupo glicidoxi e uma rede inorgânica SiO_2 através da hidrólise e subsequente reação de condensação do grupo alcóxico⁵²⁻⁵⁴. A estrutura química do GPTMS é mostrada na Figura 6.

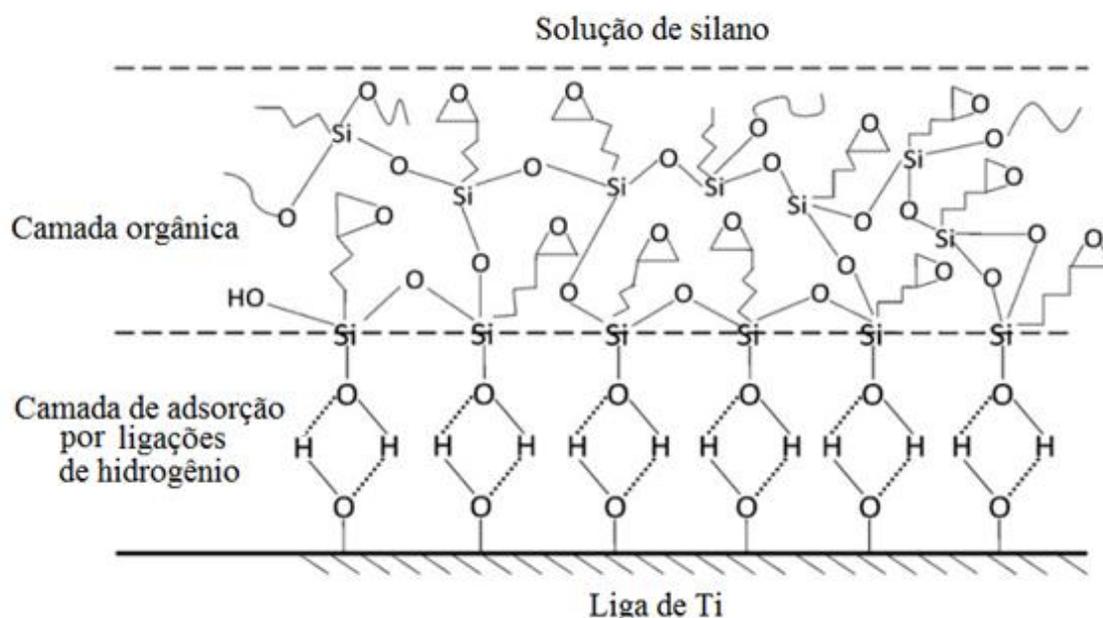
Figura 6 – Estrutura química da molécula de GPTMS



Fonte: MRAD et. Al. 2012.⁵⁵

Os ácidos carboxílicos, estabelecem forte ligação com a superfície das partículas de SiO_2 , ZrO_2 , TiO_2 ou Al_2O_3 . A Figura 7 demonstra este comportamento.

Figura 7 - Diagrama esquemático da estrutura de GPTMS adsorvidas sobre a superfície de titânio polido



Fonte: LIU et al. 2013.⁵⁶

O acetoacetato de etila é usado, em geral, como meio para reação. Ele dissolve-se ligeiramente em água e facilmente em etanol. Proporciona um meio líquido adequado para as realizações das modificações químicas entre íons de metal presentes. Este componente pode reagir com íons metálicos de modo a formar complexos de quelatos. Desta forma, o uso de acetoacetato de etila favorece a obtenção de um sol estável.⁵⁷⁻⁵⁸

O agente com função quelante também pode ser usado para controlar a hidrólise e modificar o processo sol-gel.⁵⁹

Novas pesquisas apontam para o uso de recobrimentos como sistemas de liberação controlada de medicamentos^{2,42}. Uma alternativa para aplicá-los podem ser os recobrimentos de sol-gel com o objetivo de melhorar a bioatividade.⁶⁰⁻⁶¹

Três meios diferentes podem ser usados para incluir componentes, como minerais, no sol-gel híbrido: com monômeros de óxido de metal, nanopartículas pré-formadas ou estruturas nanoporosas existentes.⁴⁵

2.5 Liberação de Medicamentos

A admissão de medicamentos de forma oral ou injetável são as mais conhecidas. Entretanto, ambos os métodos possuem muitas desvantagens, entre elas, o fato da droga ser admitida de forma a distribuir-se por todo o corpo enquanto ela é necessária apenas em um local específico do corpo. Outra desvantagem é a variação do nível de droga com o tempo devido ao metabolismo, a partir de uma elevada taxa até uma insignificante em vez de uma taxa constante e moderada.^{3,62-63}

Por conseguinte, é muitas vezes necessária a administração repetida de uma droga nos pacientes para manter o nível do fármaco no sangue dentro da gama de ação terapêutica efetiva.^{62,64-66}

Atualmente estas desvantagens estão sendo controladas através do desenvolvimento de fármacos de liberação controlada, em alguns casos para tecidos ou órgãos específicos.³

As drogas de liberação controlada promovem biodisponibilidade impedindo a degradação prematura e aumentam a absorção, mantendo a concentração do

fármaco em um nível terapêutico, evitando efeitos colaterais e direcionando ao local ou célula alvo. ^{62-63,67}

O primeiro sistema controlado de medicamento foi aceito no ano de 1990. Desde então esta indústria vem crescendo e mostrando-se um mercado promissor, pois sistemas de liberação controlada de medicamento pode melhorar o desempenho dos mesmos. ⁶³

O uso dos sistemas de sol-gel para liberação controlada de fármacos é vantajoso em relação aos sistemas poliméricos, pois são baratos, inertes, transparentes, apresentam excelentes propriedades mecânicas, são estáveis à luz, umidade e calor e ainda é um processo que permite o controle da espessura e da qualidade do filme. ⁶⁸

A taxa de liberação do fármaco pode ser controlada por meio da microporosidade do revestimento de sol-gel com variações no conteúdo de água, adição de ácido e tempo de secagem e cura. ⁴⁹

2.6 Hidroxiapatita (HA)

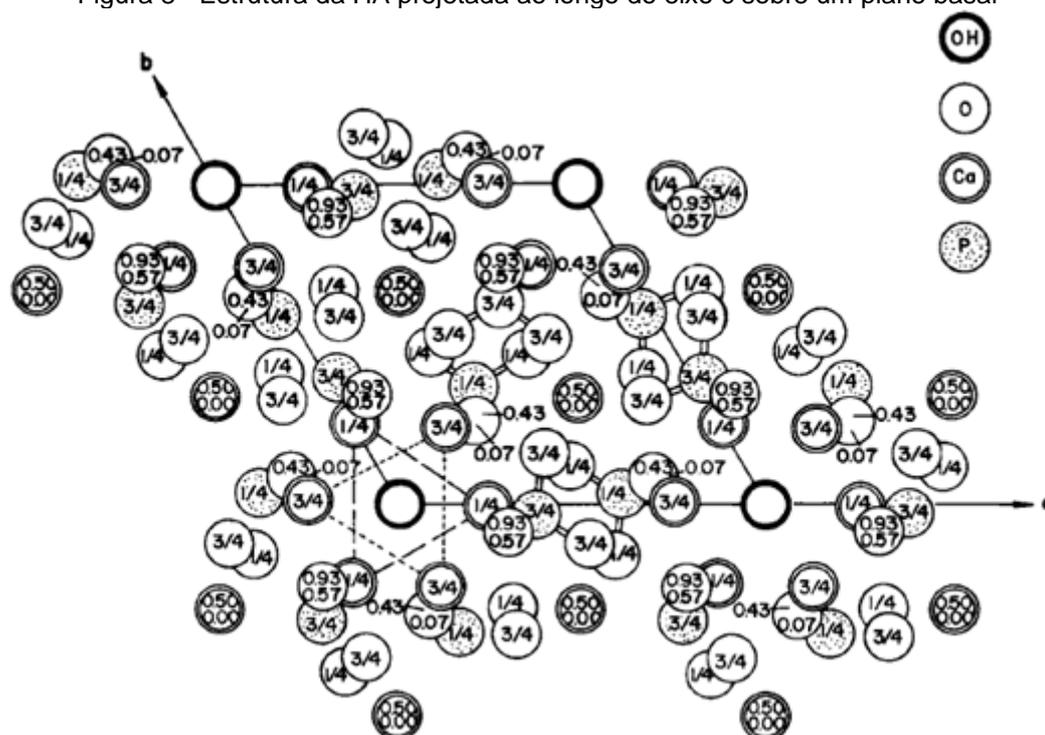
Hidroxiapatita (HA, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) é um material cerâmico que possui excelente biocompatibilidade, osteocondutividade, baixa densidade e estabilidade química. ⁶⁹

Devido a similaridade com o mineral CaP, o mesmo encontrado nos tecidos ósseos, a HA promove ósseo integração química através da formação de ligações fortes com o osso. Este comportamento é confirmado por seu emprego na medicina, há mais de 20 anos. ⁷⁰

A HA, ainda é uma substância, não tóxica, não inflamatória, agente não imunogênico e bioativa, ou seja, é capaz de formar ligações químicas diretas com tecidos vivos. ⁷¹

A Figura 8 mostra a estrutura da HA ao longo do eixo c sobre o plano basal.

Figura 8 - Estrutura da HA projetada ao longo do eixo c sobre um plano basal



Fonte: LEÓN e JANSEN, 2009.⁷²

A Tabela 3 mostra os valores característicos da HA para comprimentos de onda e ângulos de difração para as técnicas de espectroscopia de infravermelho e difração de raios X, respectivamente.

Tabela 3- Principais bandas de vibração de infravermelho e linhas de difração de raios X da HA

Infravermelho		Raios X	
U (cm ⁻¹)	Bandas	2 θ	Intensidade (%)
3562	OH	25,879	40
1081	PO ₄	31,774	100
1030	OH	32,197	60
954	PO ₄	32,902	60
631		34,049	25
601		46,713	30
507		49,469	40

Fonte: LEÓN e JANSEN, 2009.⁷²

Os dados de difração de raios X foram obtidos do registro do *Joint Committee on Powder Diffraction Standards* (JCPDS) número 9-0432 (HA) 2θ para valores obtidos com fonte Cu Kα (λ=1,54060Å).⁷²

A HA pode ser sintetizada por diferentes métodos os quais podem ser separados em dois grupos, processos a seco e por via úmida. O processo a seco é de mais fácil reprodução e mais barato, entretanto o método via úmida é o mais comumente usado e promissor para síntese de HA em nanoescala.⁷³⁻⁷⁴

Os métodos mais comuns para a obtenção de HA são: hidrotérmico⁷⁵⁻⁷⁷, sol-gel⁷⁸⁻⁹¹ e precipitação⁸²⁻⁸⁶. Mas também pode ser obtida por meio de reação do estado sólido, método de ultrassom⁷⁴, método de microemulsão⁸⁷⁻⁸⁸ e secagem por atomização⁹⁰.

Também é possível obter HA através de matérias prima alternativas, como ossos de porcos⁹¹, casca de ovo, extratos de resíduos de frutas (uvas, batata doce e casca de pomelo)⁷⁶.

A rota e as condições de síntese escolhidas afetam os parâmetros finais da HA⁷⁴. Muitas pesquisas estudam a influência de diversos parâmetros, tais como: pH^{76,77,91-93}, temperatura^{74,79,83,92}, atmosfera⁹³, solução⁷³, condições e dinâmica de operação⁹⁰, taxa de adição das soluções^{90,92} e elementos adicionais^{77,85,87,94-95}. Estes parâmetros podem alterar as propriedades químicas e físicas, como tamanho da partícula, cristalinidade, forma, pureza da fase, área superficial e porosidade da HA formada.

Segundo Samavedi (2013) tais propriedades afetam a adsorção de proteínas, adesão celular e diferenciação osteoblástica *in vitro*.⁹⁵

3 METODOLOGIA

3.1. Síntese do sol-gel

Para a síntese do revestimento de sol-gel a solução foi determinada baseada nas composições utilizadas nas referências bibliográficas^{49,60-61,96}, que para este estudo foi chamada de sol-gel padrão. Os parâmetros utilizados para a escolha da composição foram a existência de porosidade e a presença de óxido de titânio, que é um componente biocompatível e adequado para recobrimentos de materiais implantáveis.

Para a deposição do revestimento de sol-gel foram preparadas amostras de titânio de composição química de acordo com a norma ASTM F67 de Grau 1. Estas foram cortadas em formato retangular (5x3 cm) polidas com lixas de granulometria 120, limpas e desengorduradas com acetona.

Para a síntese do revestimento de sol-gel foi realizado um planejamento experimental 2^3 com a intenção de, partindo do sol-gel padrão, variar três componentes, de maior influência na resistência do revestimento, em dois níveis, máximo e mínimo.

Para o planejamento experimental os fatores e níveis que foram variados são mostrados na Tabela 4 e a matriz de planejamento é mostrada na Tabela 5.

Tabela 4- Fatores e níveis variados no planejamento experimental

Fatores		-	níveis	+
1	Metanol	- (5mL)		+ (10mL)
2	Acetoacetato de etila	- (2,63mL)		+ (5,26mL)
3	GPTMS	- (2,25mL)		+ (4,50mL)

Fonte: Autor, 2013

Tabela 5- Matriz de planejamento

Matriz de planejamento			
Sol-gel	Metanol (mL)	Acetoacetato de etila (mL)	GPTMS (mL)
sg 1	5	2,63	2,25
sg 2	10	2,63	2,25
sg 3	5	5,26	2,25
sg 4	10	5,26	2,25
sg Padrão (5)	5	2,63	4,5
sg 6	10	2,63	4,5
sg 7	5	5,26	4,5
sg 8	10	5,26	4,5

Fonte: Autor, 2013

Para a preparação dos filmes híbridos foram utilizadas duas soluções.

A primeira (solução 1) foi obtida pela mistura, em um béquer de 25mL, de 2,63mL de isopropóxido de titânio (IV) 97% (cas 546-68-9) (ALDRICH) em acetoacetato de etila $\leq 99\%$ (cas 141-97-9) (Fluka) (em quantidade descrita no ensaio do planejamento experimental realizado, através da agitação por ultrassom (Sonics Vibra cell, EUA) com 60% da amplitude máxima do equipamento por 90 minutos, a solução permaneceu fechada com parafilme durante a agitação.

A segunda solução (solução 2) foi obtida pela combinação de GPTMS (3-glicidoxipropiltrimetoxisiliano) 98% (cas 2530-83-8) (ALDRICH), metanol P.A. (cas 67-56-1) (FMAIA) (em quantidade descrita no ensaio do planejamento experimental realizado), e 1,150 mL de água acidificada com HNO_3 65% (cas 7697-37-2) (FMAIA) (pH=1), por agitação magnética por 1 hora e fechada por parafilme.

Enfim, solução 1 e solução 2 foram misturadas em ultrassom com amplitude de 60% por 1 hora. A solução final permaneceu em repouso por mais 1 hora para a ocorrência do envelhecimento.

Foi realizada a deposição do filme, sobre as amostras metálicas tratadas, pela técnica de imersão com taxa de imersão e retirada de 50 mm/min e tempo de permanência na solução de 1min, conforme mostra a Figura 9, em um texturômetro (Extralab Brasil TA.XT.plus Texture analyser, EUA), usado de forma adaptada para suprir as necessidades de controle de tempo e velocidade de movimentação da

amostra. A cura do revestimento foi efetuada por 1 hora à 120°C em estufa (Nova Ética, BR).

Figura 9 - Processo de dip-coating no texturômetro



Fonte: Autor, 2013.

Para cada uma das 8 composições das soluções de sol-gel elaborados foram recobertas 5 amostras, destas 3 somente com o sol-gel e 2 com sol-gel contendo HA.

No decorrer desse trabalho a abreviatura "sg nº" foi utilizada para indicar as composições do recobrimento de sol-gel sem HA enquanto que a abreviatura "sg nº HA" foi utilizada para as composições dos recobrimentos de sol-gel em que a HA foi adicionada. A amostra da liga de titânio sem recobrimento usada como parâmetro de comparação foi chamada apenas de "substrato".

3.2. Sintetização da HA

A HA foi sintetizada em laboratório segundo descrito em Wong et. al (2012)¹⁵. Primeiramente, duas soluções foram elaboradas.

Solução 1: 157,6g de nitrato de cálcio tetra hidratado ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) 97% (cas 13477-34-4) (Nuclear) foi dissolvido em 500mL de água destilada e deionizada, o pH da solução foi elevado à 11 com a adição de aproximadamente 20mL de hidróxido de amônio (NH_4OH) 29% (cas 1336-21-6) (Vetec) e o volume da solução foi completado até 800mL.

Solução 2: 52,8g de fosfato de amônio di básico ($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$) 98% (cas 7783-28-0) (Vetec) foi dissolvido em 500mL de água destilada e deionizada. O pH da solução foi elevado até 11 com a adição de aproximadamente 120mL de hidróxido

de amônio. Foi adicionado água até que todo o precipitado se dissolvesse, aproximadamente 300mL.

As duas soluções foram misturadas em um béquer com calor (100°C) e agitação constantes, fervendo por 30min, com o cuidado para garantir que o calor fosse homogeneamente dissipado.

A solução permaneceu em repouso em béquer de polipropileno vedado com parafilme, por 48h para que resfriasse e o precipitado decantasse.

A solução foi colocada em tubos de ensaio de polipropileno de 10mL e separados na centrífuga (Quimis Q222T, BR) a 3400 rpm por 10 min.

O precipitado de cada um dos 4 tubos foi concentrado em 1 tubo apenas e suspenso com água destilada e deionizada novamente, os demais tubos foram novamente preenchidos com a solução inicial. Esse procedimento foi realizado por inúmeras vezes para a retirada por completo do precipitado da solução.

Os precipitados recolhidos foram secos por 48h em estufa (Nova Ética, BR) à 70°C.

Por fim, o precipitado foi disposto em cadinhos e calcinado em mufla (ZEZIMAQ CLC-2000G, BR) à 1140°C por 1h.

Após a calcinação a amostra permaneceu em dessecador por 24h e foi então macerada com almofariz.

A HA foi então adicionada a solução de sol-gel após o envelhecimento, na quantidade de 444mg.

O processo de deposição foi o de gotejamento sobre as amostras em rotação (*spinning*, do inglês) utilizando um tubo capilar (1mL) com a solução a 10cm de altura do centro da amostra, que foi posicionada no centro de um disco em uma politriz (AROTEC AROPOL 2V, BR), que girava à 600 rpm.

Para as amostras dopadas com HA, esta foi misturada na quantidade de 444mg junto ao restante do sol-gel e depositado nas placas através de um tubo capilar com a solução (1 mL) a 10 cm de altura do centro da politriz.

3.2.1 Caracterização da HA

Para a caracterização do pó de HA sintetizado, foram usadas as técnicas de difração de raios-X e espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier.

3.2.1.1 Difração de Raios-X

A técnica de difração de raios X, é usada para análises de estruturas cristalinas. Consiste, basicamente, na emissão de raios X monocromático sobre uma amostra. No momento em que o feixe de raio X atingir o material, pode sofrer o fenômeno de dispersão ou espalhamento coerente. Após a colisão com o elétron, o fóton de raio X muda sua trajetória, mas mantém a mesma fase e energia do fóton incidente.

Assim, em uma estrutura cristalina, onde átomos encontram se sistematicamente arranjados, apresentando distâncias próximas ao do comprimento de onda da radiação incidente, as relações de fases entre os espalhamentos se tornam periódicas e os efeitos de difração podem ser observados em diferentes ângulos.

A lei de Bragg relaciona o comprimento de onda do feixe de raios X incidente e a distância interplanar dos planos cristalográficos com as posições angulares dos feixes difratados. Como pode ser observado pela Equação (3)

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (3)$$

onde n = ordem de difração, λ = comprimento de onda dos raios X, d = espaçamento entre os planos de reflexão do cristal, θ = ângulo entre a superfície da amostra e o cristal.

Os raios X difratados que chegam aos detectores estão, também, a um ângulo θ do cristal. O ângulo total entre a amostra e o sistema de detecção é 2θ .

A difração de raios X pode ser usada, também, para avaliar o alargamento dos picos com a deformação do cristalito e da rede. O tamanho médio de um cristalito pode ser calculado através da medida da largura total do fotopico a metade da altura máxima (β) usando os métodos de Williamson-Hall (W-H) e de Scherrer. No caso da análise W-H a informação sobre a deformação da rede (ϵ) é extraída. O tamanho médio do cristalito é calculado usando a equação de Scherrer, Equação (4)

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

onde D é o tamanho da partícula, λ é o comprimento de onda da radiação de raios x, K é o fator de forma (0,94) e β é a medida da largura total do fotopico a metade da altura máxima e θ é a posição do pico.

A análise foi realizada no difratômetro de raios X (Rigaku ULTIMA IV, JP) com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1,54060\text{\AA}$) pelo método de focagem Bragg Brentano, com um intervalo angular: 20° a 55° (2θ) e passo de varredura de $0,02^\circ$ com 5s de tempo de integração.

3.2.1.2 Espectroscopia de Infravermelho

Espectroscopia de Infravermelho é usada para identificar compostos químicos na amostra, principalmente grupos orgânicos. Os compostos são identificados através dos níveis vibracionais de cada ligação química. Quando uma molécula recebe radiação eletromagnética com a mesma energia de seu estado vibracional ou rotacional, esta luz é absorvida. A técnica consiste na emissão de um feixe de radiação infravermelho pela amostra a ser analisada, onde a quantidade de energia transmitida é registrada. O comprimento de onda do feixe é variável ao longo da faixa de interesse (geralmente entre 4000 a 400 cm^{-1}).

A análise foi realizada no espectrofotômetro de infravermelho (Perkin Elemer Spectrum Two, USA) pelo método universal de refletância total atenuada (com sigla na língua inglesa – UATR).

3.3 Avaliação dos Revestimentos

Para a avaliação do comportamento dos revestimentos durante as análises foi usada a técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica. Para análises morfológica os equipamentos utilizados foram o Microscópio de Força Atômica e o Microscópio Eletrônico de Varredura, este último acoplado ao Espectroscópio de Raios X por Dispersão de Energia para análise química elementar dos componentes presentes na superfície.

3.3.1 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

A técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS, sigla em inglês de Electrochemical Impedance Spectroscopy) tem por objetivo analisar o comportamento de um sistema através da passagem induzida de corrente ou potencial em uma ampla gama de frequências, medindo: a resposta do sistema a

diversas reações eletroquímicas que ocorrem em velocidades diferentes e a medição da capacitância do eletrodo.⁹⁷

Desta forma, a técnica de impedância é baseada no método clássico de função de transferência (TF) para análise da resposta em frequência. Se o sistema é linear, a resposta para uma perturbação com onda senoidal é, também, senoidal, com a mesma frequência mas de diferente fase e amplitude. A razão entre a resposta e o sinal aplicado determina o coeficiente de transferência complexo para a frequência correspondente. A dependência da frequência deste coeficiente define a função de transferência do sistema.

A técnica de EIS é usada principalmente para análises de corrosão, de revestimentos e em desenvolvimento de baterias e células combustíveis.⁹⁷⁻¹⁰³

Em uma medida de EIS, um potencial (V) senoidal é aplicado ao eletrodo de trabalho, conforme Equação (5).

$$V(t) = V_0 \cdot \text{sen}(\omega \cdot t) \quad (5)$$

onde V_0 é a amplitude do potencial aplicado e ω a frequência angular.

Surge, então, como resultado, uma corrente (I) de natureza senoidal, conforme Equação (6).

$$I(t) = I_0 \cdot \text{sen}(\omega \cdot t + \emptyset) \quad (6)$$

onde I_0 é a amplitude da corrente aplicada e \emptyset o ângulo da diferença de fase entre os dois sinais.

Através do monitoramento das relações entre o potencial aplicado e a corrente são obtidos a impedância (Z) do sistema, conforme Equação (7), e o ângulo de fase, que é a defasagem da corrente em relação ao potencial aplicado.

100-102

$$Z = \frac{V}{I} = \frac{V_0 \cdot \text{sen}(\omega \cdot t)}{I_0 \cdot \text{sen}(\omega \cdot t + \emptyset)} \quad (7)$$

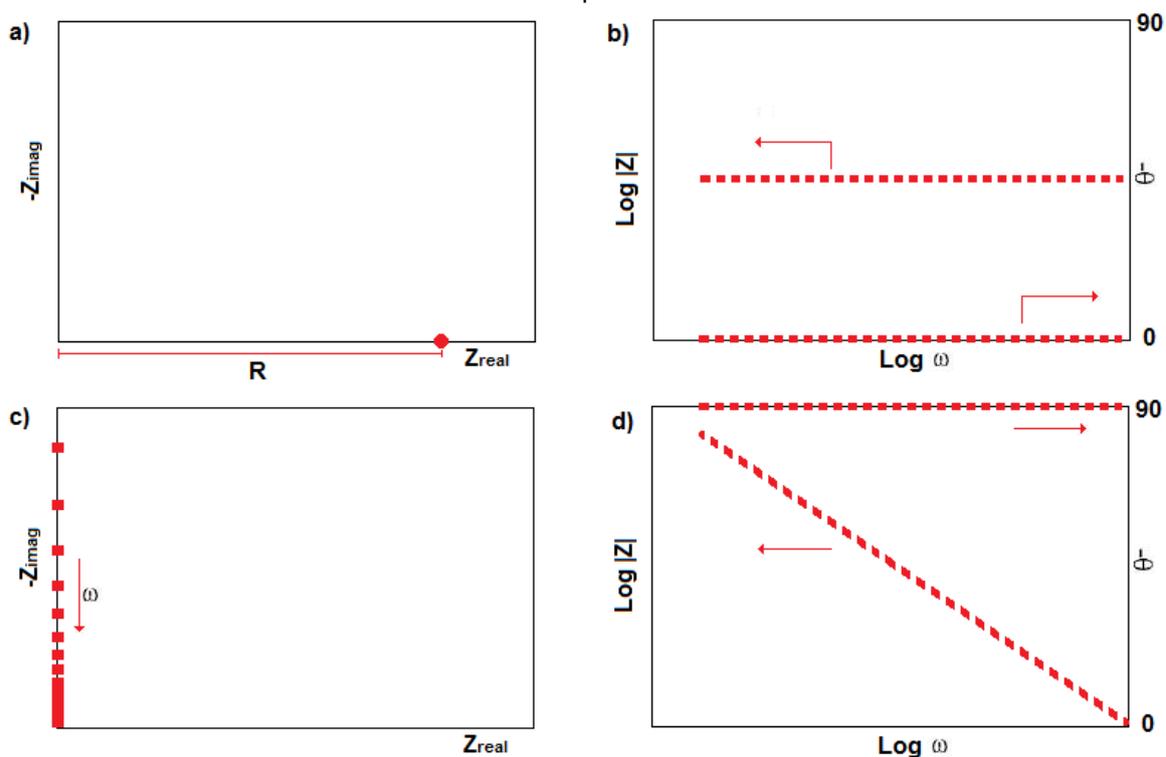
Pode-se analisar os dados das medições de EIS através de analogia dos sistemas eletroquímicos aos circuitos elétricos. Conforme Wolynech, cada elemento presente no circuito elétrico equivalente representa alguns processos físicos que podem estar presentes no sistema eletroquímico. Vladikova cita que os resistores podem ainda representar fenômenos como: perda e dissipação de energia, potencial de barreira, proporção entre estados de parâmetros e condutância elétrica. Para

capacitores alguns dos fenômenos representados são: acumulação de energia eletrostática, acumulação de portadores de cargas e relação de integração entre parâmetros. O capacitor da dupla camada elétrica representa a distribuição de cargas (cargas do metal, e íons do plano de Helmholtz externo e na camada de Gouy-Chapman) separadas por um dielétrico que é constituído pelos ligantes dos íons (moléculas polares da água), entretanto o dielétrico não é um isolante absoluto e permite a passagem de corrente elétrica que é representada pela resistência de polarização associada em paralelo.¹⁰⁴

Os dados obtidos nas análises eletroquímicas podem ser apresentados através de dois tipos de gráficos, Nyquist e Bode. O gráfico de Nyquist fornece a impedância real (Z_{REAL}), que é igual a resistência elétrica, *versus* a impedância imaginária (Z_{IMAG}) do sistema. Neste gráfico não é possível visualizar a frequência de cada medida. O gráfico de Bode apresenta o módulo da impedância ($|Z|$) e o ângulo de fase da impedância (Z_{phz}) *versus* a frequência (Freq).

O comportamento típico para o gráfico de Nyquist e Bode para um circuito com apenas um resistor e para um circuito com apenas um capacitor são mostrados na Figura 10.

Figura 10 - Gráfico de Nyquist e Bode para circuitos com apenas um resistor e outro com apenas um capacitor

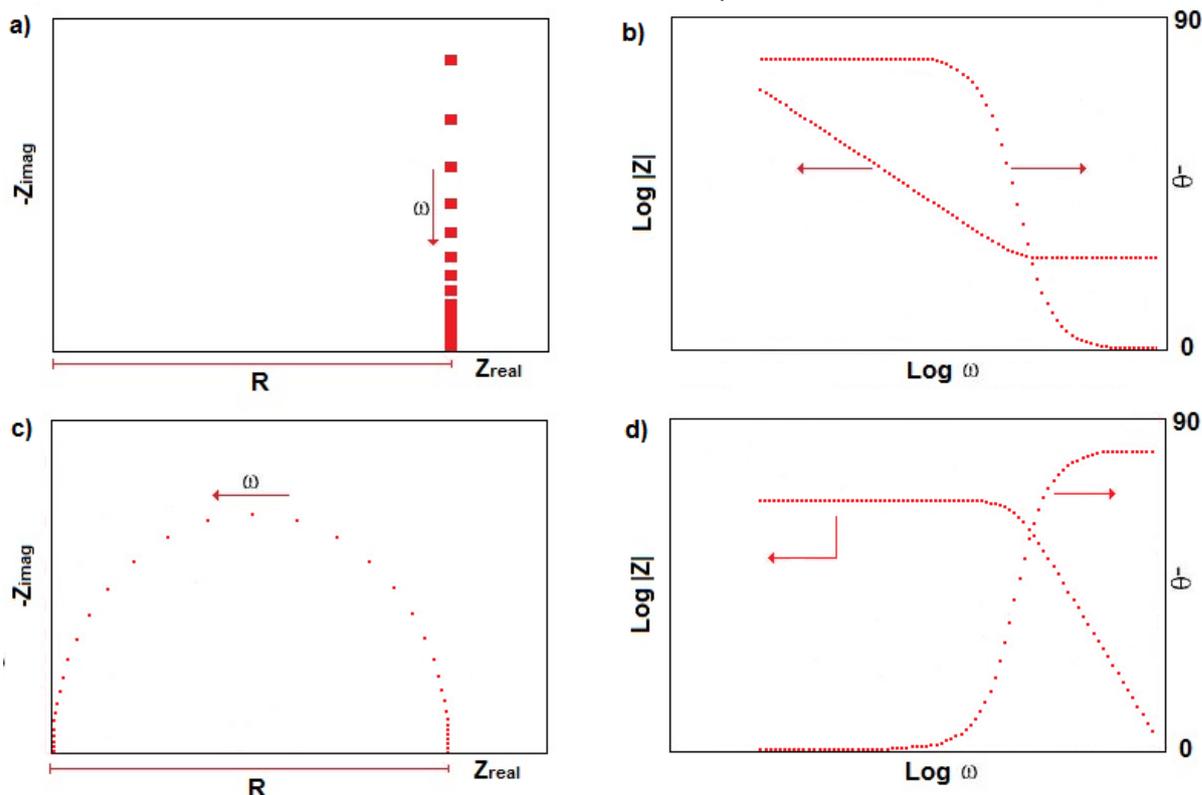


Fonte: FERNANDES, 2007 pg 6 e 7 ¹⁰²

Na Figura 10, as imagens a) e b) são referentes ao circuito com apenas um resistor, no gráfico de Nyquist e Bode respectivamente. Em a) a distância da origem ao ponto da impedância do resistor corresponde ao seu valor real de impedância, que é o seu valor de resistência. Em b) pode-se observar o ângulo da curva de fase no eixo direito onde, apresenta um valor de 0° , típico de um resistor; e com a curva da impedância, observa-se no eixo esquerdo o valor do módulo da impedância para este resistor. Em c) e d) a figura mostra o comportamento de um circuito com apenas um capacitor. Nota-se, no gráfico de Nyquist, em c), que não há um deslocamento sobre o eixo x da curva pois não existe um valor de resistência para este circuito. Em d) o gráfico de Bode apresenta um ângulo de curvatura em -90° , comportamento típico de um capacitor.

A Figura 11 mostra o comportamento típico nos gráficos de Nyquist e Bode para circuitos com um resistor e um capacitor associados em série e associados em paralelo.

Figura 11 -Representação gráfica de Nyquist e Bode para um circuito com resistor e capacitor associados em série e em paralelo



Fonte: FERNANDES, 2007 pg 8¹⁰²

Na Figura 11 a) e b) foi representado o comportamento de um circuito com um resistor e um capacitor associados em série. No gráfico de Nyquist (Figura 11 a)) pode-se observar que, a curva característica de um capacitor, conforme mostrado na Figura 10 c) apresenta, agora, um deslocamento sobre o eixo x, como na Figura 10 a), representando o valor da resistência presente no circuito. O Gráfico de Bode da Figura 11 b) mostra, para a curva do ângulo de fase, inicialmente, um valor de 0° , relativo ao resistor e posteriormente um valor de -90° , referente ao capacitor. O módulo da impedância mostra os valores referentes a cada componente conforme localização pela curva do ângulo de fase. O valor da capacitância não é encontrado direto através da análise deste gráfico.

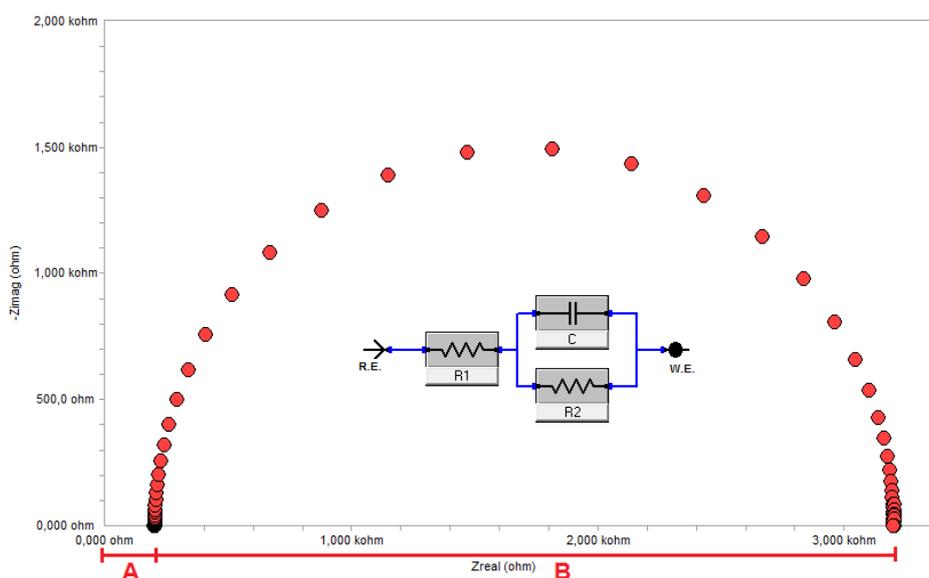
Na Figura 11 c) e d) pode-se observar uma associação em paralelo entre um resistor e um capacitor em uma representação nos gráficos de Nyquist e Bode respectivamente. Em c), a distância (R) entre o primeiro e o último ponto da semicircunferência corresponde ao valor da resistência do circuito. Em d) a curva do ângulo de fase representa novamente um capacitor (-90°) e então após a inflexão, um valor de 0° , relativo à um resistor.

Uma resistência em paralelo a uma capacitância representam uma constante de tempo ($T=RC$) nos gráficos de Nyquist ou Bode, conforme Voigt.¹⁰⁵

Segundo Stoynov e Vladikova (2005) A introdução de uma constante de tempo pode ter uma representação direta, fisicamente significativa. Ou pode ser aplicado na descrição formal da impedância. Pode descrever uma taxa de uma reação ou de um processo.¹⁰⁵

A Figura 12 mostra um gráfico de Nyquist típico para o circuito equivalente mostrado nela. Onde se observa uma resistência (R_1) em série a um capacitor (C) que esta em paralelo com um resistor (R_2), uma constante de tempo.

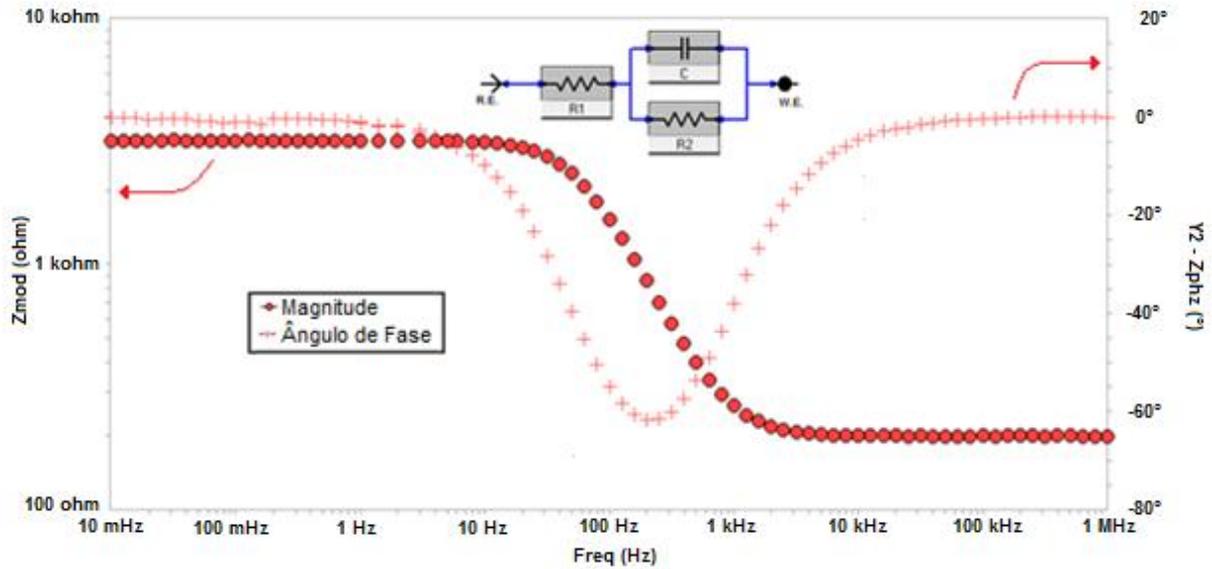
Figura 12 - Gráfico típico de Nyquist para C.E. $R_1(R_2C)$



Fonte: Autor, 2014

Na Figura 12, a distância entre a origem e o início da curva sobre o eixo das abscissas (distância A) corresponde a resistência do primeiro resistor ($R_1 = 200$ Ohm). O valor da segunda resistência pode ser mensurado através da subtração dos valores do ponto final e inicial da curva (distância B, $R_2=3000$ Ohm).

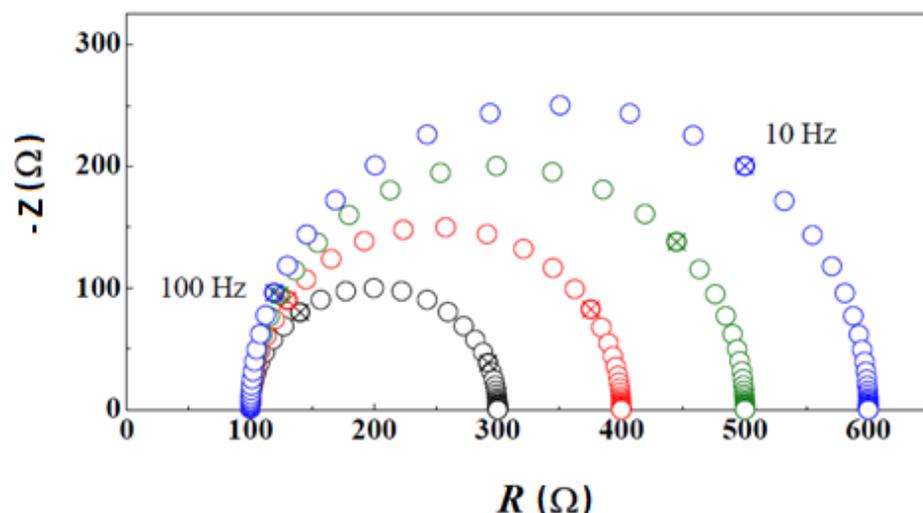
A Figura 13 mostra um gráfico de Bode típico para um Circuito Equivalente (C.E.). $R_1(R_2C)$, onde as curvas de impedância e do ângulo de fase encontram-se sobrepostas.

Figura 13 - Gráfico de Bode típico para C.E. $R_1(R_2C)$ 

Fonte: Autor, 2014

Na curva do Ângulo de Fase, quando os valores encontram-se próximos a zero, representam um resistor, e próximos a -90° um capacitor. Assim, a mudança na curvatura denota a presença de uma outra constante de tempo. Na Figura 13 temos, da maior para a menor frequência, a presença de um resistor (R_1), um capacitor (C) e outro resistor (R_2), respectivamente. O valores em alta frequência da curva de magnitude correspondem ao valor da primeira resistência (R_1), e os valores em baixa frequência representam o valor das duas resistências somadas (R_1+R_2).

A Figura 14 mostra o gráfico de Nyquist para um circuito $R_1(R_2C)$ onde o valor de R_2 foi variado de 200 a 500 Ohm.

Figura 14 - Gráfico de Nyquist para um circuito $R_1(R_2C)$ variando o valor de R_2 Fonte: VLADIKOVA, 2004, pg 18¹⁰⁵

Na Figura 14 o R_1 tem uma resistência de 100 Ohm e $C=1E^{-4}F$. O R_2 variou de 200 a 500 Ohm, aumentando o raio da semicircunferência conforme seu valor foi aumentando.

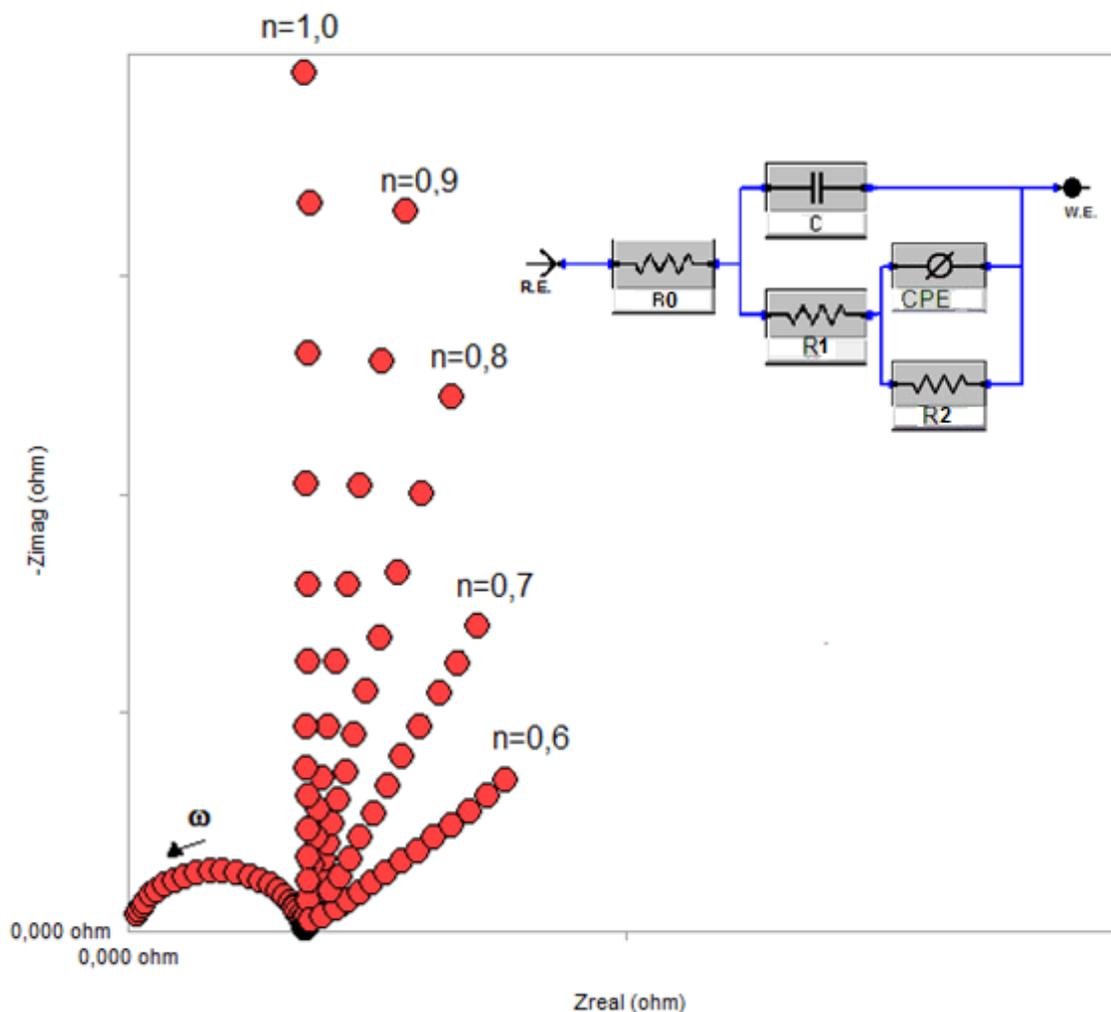
Em circuitos eletroquímicos pode-se substituir capacitores por um elemento de fase constante chamado de CPE (do inglês, *Constant Phase Element*) para representar a característica capacitiva do circuito, que não é uma capacitância real. A equação (8) descreve o cálculo de impedância do CPE, a qual depende da frequência:

$$\frac{1}{Z_{CPE}} = Q(j\omega)^n \quad (8)$$

onde Z_{CPE} é a impedância, Q é a pseudo capacitância, ω é a frequência angular e n é coeficiente de força associado a homogeneidade do sistema ($0 < n \leq 1$, inicia em 1 para um capacitor real). A distorção da capacitância pode ser relacionada a rugosidade superficial do eletrodo, distribuição da densidade de transferência carga na dupla camada ou ao acúmulo de cargas transferidas, que estão associadas com as suas perdas.¹⁰⁵

A Figura 15 mostra o comportamento de uma curva eletroquímica para um circuito equivalente, usando CPE no lugar do capacitor. Nesta figura cada curva representa a variação do coeficiente de força (n). Sendo que a vertical representa $n=1$, com comportamento de um capacitor ideal. Conforme a inclinação da curva se afasta de 90° , o comportamento capacitivo se afasta do ideal.

Figura 15- Gráfico de Nyquist para um C.E.



Fonte: Autor, 2014

Quando a curva tem um grau de inclinação próximo a 90° refere-se ao valor de $n = 1,0$ e a de menor inclinação tem um valor de $0,6$ na Figura 15.

A técnica de EIS é das mais importantes para análises de revestimentos, pois possibilita mensurar mudanças na impedância dos mesmos e na interface com o metal muito antes de métodos tradicionais ou alterações visuais. Permite, ainda, a avaliação eficaz de diferentes componentes do sistema substrato-revestimento, tal como a capacitância e a resistência das camadas de proteção, a resistência de polarização e a capacitância da dupla camada. A representação destes parâmetros em função do tempo permite a avaliação do desempenho do revestimento.⁹⁷

Neste trabalho, a avaliação eletroquímica do revestimento foi realizada à temperatura ambiente e em solução de Ringer ácida simulando o fluido corporal durante processo de inflamação, isto é, em um pH de $2,5$.²²

Para a padronização da área exposta à solução de Ringer foram colados tubos de seringa de 20mL com adesivo epóxi de cura rápida, selecionando assim uma área de 3,46cm².

Os ensaios de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica foram realizados utilizando um Potenciostato (Gamry Instruments 3000, EUA), as análises foram realizadas no potencial E_{oc} (potencial de circuito aberto) igual a zero, pois o sol-gel é isolante inicialmente, na faixa de frequência de 0,01 a 10.10⁴ Hz. As análises da degradação do sol-gel seguiram por 7 dias, tempo médio da duração do processo inflamatório após o implante dos materiais biomédicos.^{19,21}

Os ensaios foram realizados utilizando uma célula de 3 eletrodos com o eletrodo de Ag/AgCl saturado (197,2 mV) como referência.

O pH das soluções das amostras com HA foi controlado durante o período, com o pHmetro (MS TECNOPON Instrumentação mPA210, BR).

3.3.2 Microscopia de Força Atômica (MFA)

A microscopia de força atômica é capaz de fazer imagens de topografia de superfície com alta resolução em uma ampla gama de materiais. Opera através da manutenção de uma força atômica constante entre a amostra e um sensor.¹⁰⁶⁻¹⁰⁷

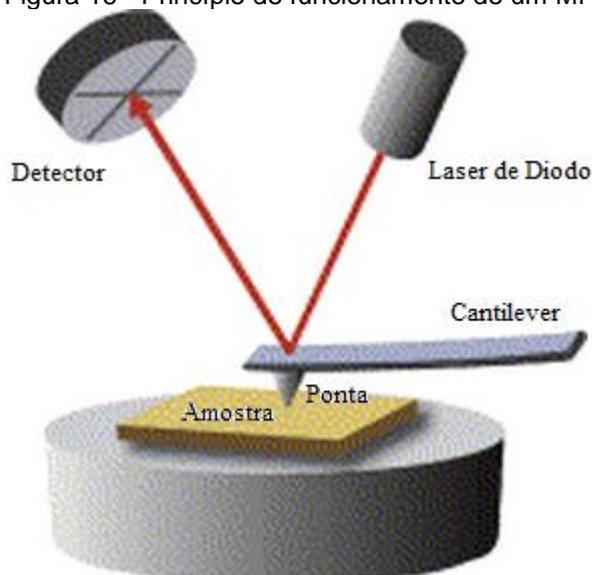
Um sensor de ponta muito fina montada sobre um suporte móvel (do inglês *cantilever*), o qual se movimenta ao longo da superfície da amostra e interage com ela através dos princípios de repulsão atômica. Um feixe de laser é emitido sobre a parte superior do sensor, que é espelhada, refletindo e ampliando o sinal, que é detectado por um fotodetector, relatando os desvios do sensor. A intensidade da força de interação sensor-superfície varia de acordo com a morfologia da superfície, que assim varia a deflexão do sensor e, conseqüentemente, a região a ser atingida no fotodetector.

Por meio do sinal de deflexão, o suporte piezoelétrico da amostra é acionado deslocando verticalmente a amostra, de modo a manter a intensidade da força de interação sensor-superfície constante com o valor de referência.¹⁰⁸

Quando o sensor é colocado em contato com a superfície da amostra a sua deflexão é monitorada pelo movimento do suporte piezoelétrico. Esta deflexão pode ser usada para calcular as forças de interação entre a sonda e a amostra.^{107,109}

A Figura 16 ilustra o mecanismo de atuação de um MFA.

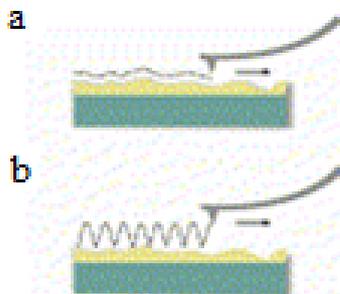
Figura 16 - Princípio de funcionamento de um MFA



Fonte: LIU e WANG , 2011 ¹⁰⁹

Esta microscopia pode funcionar através de dois métodos principais, modo de contato (a) ou modo dinâmico (b). Conforme mostrado na Figura 17.

Figura 17 - Principais métodos de análise do MFA, (a) modo contato e (b) modo dinâmico



Fonte: LIU e WANG , 2011. ¹⁰⁹

No modo contato a ponta mantém a força atômica constante sem se afastar da amostra, enquanto que o modo dinâmico a ponta oscila verticalmente sua posição em uma frequência determinada, mantendo a força atômica em instantes regulares sobre a amostra.

Imagens de MFA (Agilent 5500, EUA) foram utilizadas para a avaliação da topografia das amostras sem HA. A alta rugosidade superficial das amostras com revestimento de sol-gel com HA, impossibilitou a obtenção de imagens com este equipamento. Por isso, foi usado o Microscópio Eletrônico de varredura para análise das demais amostras.

3.3.3 Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV)

É um microscópio eletrônico capaz de produzir imagens de alta resolução da superfície da amostra e com grandes ampliações, da ordem de centena de milhares de vezes. É um equipamento amplamente usado para caracterização de materiais em uma vasta gama de aplicações.

É uma técnica empregada para materiais condutores elétricos, que quando não apresentarem este comportamento, podem ser submetidos a um recobrimento muito fino (coating), com material bom condutor, ouro em geral.

Um feixe de elétrons, geralmente oriundos de um filamento de tungstênio por meio de uma diferença de potencial, é acelerado, guiado e controlado por meio de bobinas, lentes e diafragma, sobre a amostra, fazendo uma varredura sobre o local selecionado.

O feixe excita o alvo que emite diferentes espectros, os utilizados pelo MEV são os secundários.

A imagem obtida através dos elétrons secundários mostra a topografia do alvo, onde regiões de maior intensidade são provenientes de áreas mais salientes, onde a energia de ionização é maior. São pontos mais claros na imagem, contrario às das regiões de maior profundidade.¹¹⁰⁻¹¹³

Foi usado um equipamento da marca Zeiss MS 25, Alemanha. O equipamento possui acoplado um (Espectrômetro de Raios X por dispersão de energia (EDS), para análise química.

3.3.4 Espectrômetro de Raios X por Dispersão de Energia (EDS)

EDS é uma ferramenta comumente usada, acoplada ao MEV para análises químicas, que permite identificar a composição das amostras, qualitativamente, em um ponto específico da imagem.

Os raios X característicos de cada elemento químico podem ser usados para a formação de imagens do mapeamento destes, identificando assim a sua posição na topografia.

O feixe de elétrons emitido pelo MEV é suficientemente energético, capaz de ionizar camadas mais profundas dos átomos das amostras, emitindo, entre outros, raios X.

Para a análise de EDS usa-se o princípio de que a energia de um fóton (E) esta relacionada a frequência eletromagnética (ν), dada pela Equação (9)

$$E = h\nu \quad (9)$$

onde h corresponde a constante de Planck.

Assim, cada elemento terá um espectro característico que é contado em um tempo determinado. ¹¹¹

O EDS utilizado é da marca Bruker AXS, EUA.

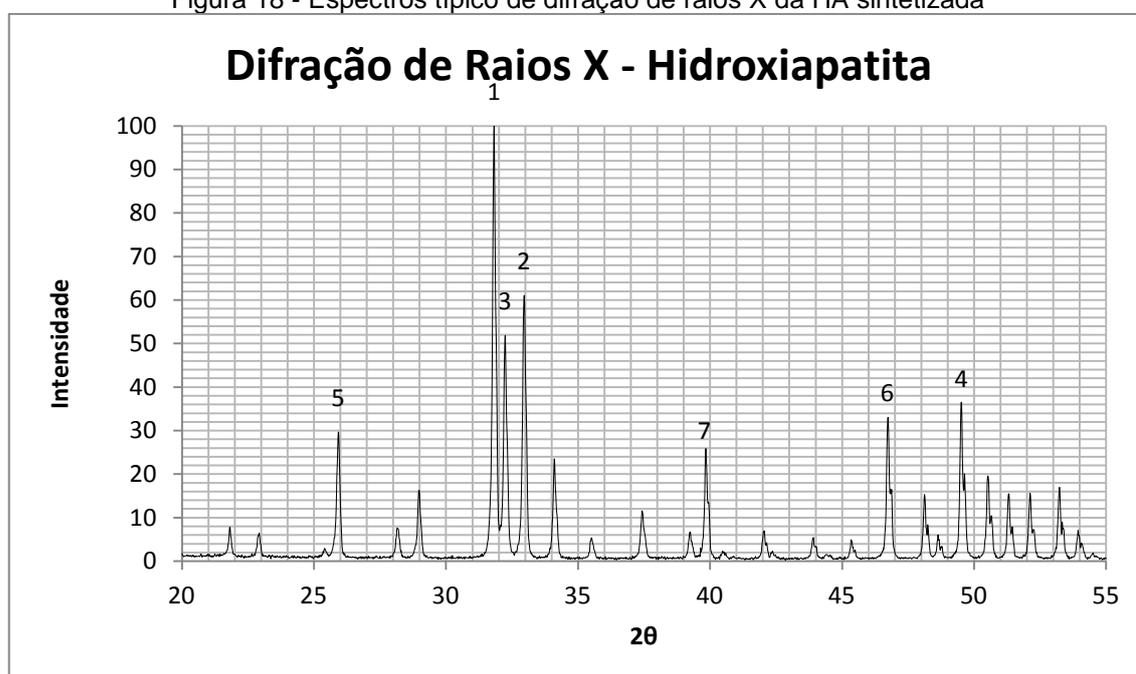
4 ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

4.1 Caracterização da HA

Para a caracterização da hidroxiapatita sintetizada foram realizadas análises de raios X, infravermelho e MFA que são apresentadas nesta seção.

A Figura 18 mostra as análises de difração de raios X realizadas para as amostra da HA sintetizadas.

Figura 18 - Espectros típico de difração de raios X da HA sintetizada



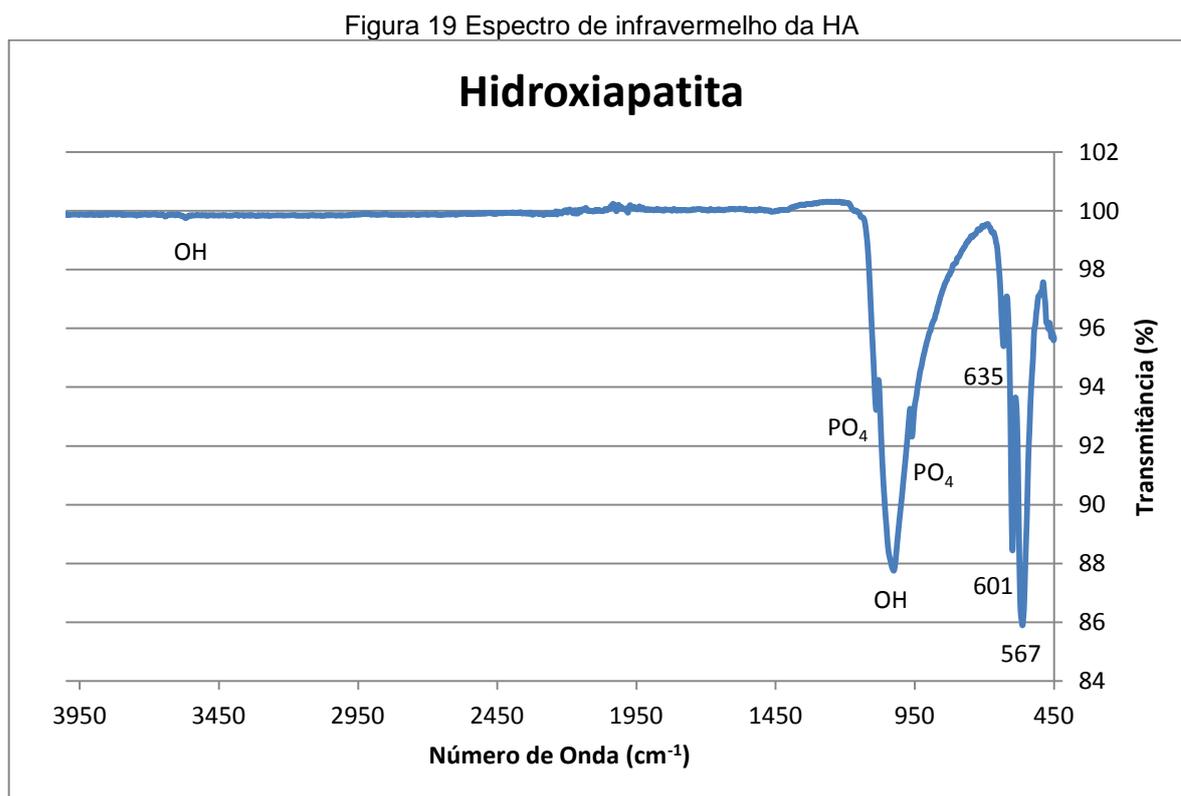
Fonte: Autor, 2013

O espectro obtido foi analisado através do software PDXL (Rigaku, Japão). Mostra um grande pico de difração (representado na Figura 18 pelo número 1) na faixa entre $31,82^\circ$ para os valores de 2θ , o que corresponde ao pico característico da fase apatita do fosfato de cálcio. Também apresenta os seguintes dois picos de maior intensidade [2 e 3] entre as faixas de $32,24^\circ$ e $32,96^\circ$. Ainda, apresenta os demais picos característicos na faixa de $49,52^\circ$ [4], $25,92^\circ$ [5], $46,74^\circ$ [6] e $39,84^\circ$ [7]. Estes valores correspondem aos apresentados anteriormente na Tabela 3 da seção 2.6 e na ficha JCPDS 00-900-2213 da HA e também com as referências¹¹⁴⁻¹¹⁷.

Obteve-se com o cálculo para o tamanho médio do cristalito, Equação (4), tamanho de $788,2 \text{ \AA}$ para as partículas de HA. Este tamanho de partícula em nanoescala não foi citado como o tamanho produzido no método utilizado como

referência. Desta forma, o volume e a velocidade de agitação diferentes interviram no tamanho do cristal. Williamson e Hall, 1953, sugere que o tamanho de partícula em nanoescala da HA pode ser adequado para aplicação em biocompatibilidade e ósseo integração.

O espectro obtido pela técnica de espectroscopia de infravermelho é mostrado na Figura 19.



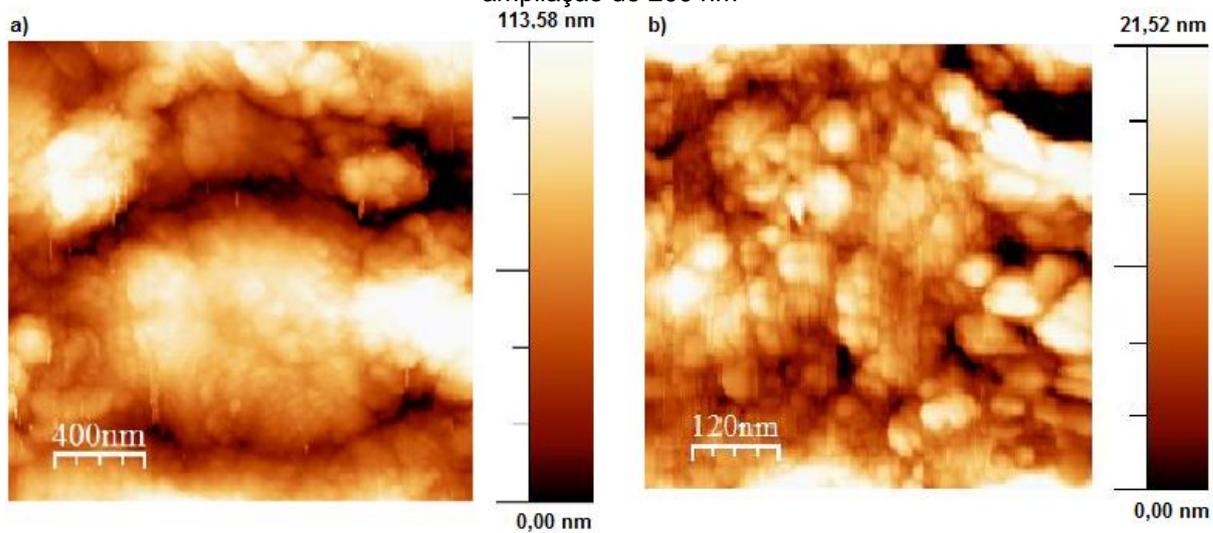
Fonte: Autor, 2013

Este espectro mostra as bandas de maior intensidade próximas ao comprimento de onda de 1035 cm^{-1} , característico do OH , 1092 cm^{-1} e 980 cm^{-1} , característico de PO_4 , ainda mostra um pico próximo a 3627 cm^{-1} , característico da banda OH . Mais três picos são observados, 635 cm^{-1} , 601 cm^{-1} e 567 cm^{-1} , que possuem valores de comprimento de onda próximos aos mencionados na Tabela 3 e coincidem com as referências ¹¹⁴⁻¹¹⁷.

Assim, os resultados obtidos nas análises de Raios X e FTIR para a caracterização da HA sintetizada confirmam a sua composição química.

A análise de MFA foi realizada com o objetivo de estimar o tamanho média das partículas de HA. A Figura 20 mostra as imagens obtidas por esta técnica.

Figura 20 - Imagem de uma análise de MFA das partículas de HA. (a) ampliação de 400nm e (b) ampliação de 200 nm



Fonte: Autor, 2014

Na Figura 20 pode-se observar que as partículas apresentaram um tamanho médio de 60 a 80 nm, confirmando o resultado encontrado para o tamanho de partícula na análise de raios X.

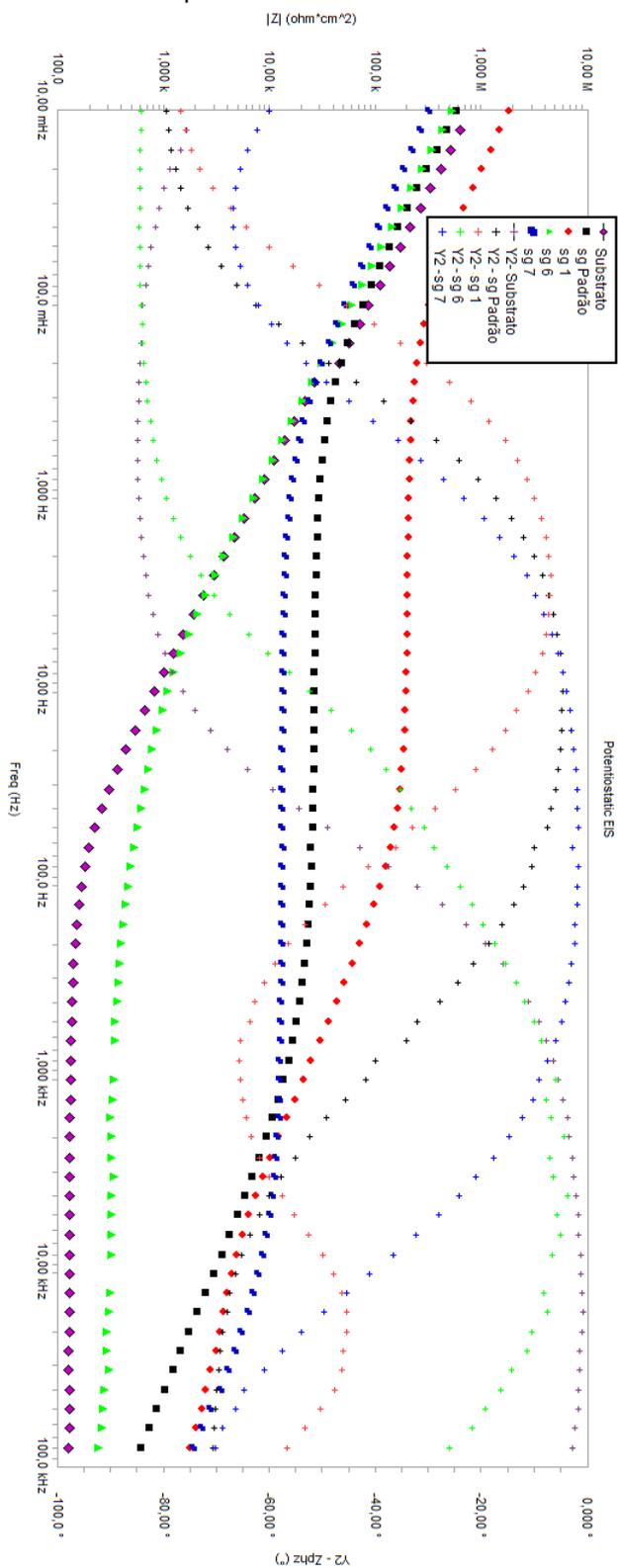
4.2. Análise Eletroquímica do Recobrimento Sol-gel

As análises eletroquímicas realizadas no EIS são apresentadas aqui.

A escolha para a disposição das curvas nos gráficos foi feita considerando as composições mostradas na Tabela 5. As curvas onde a concentração de apenas um componente do revestimento foi modificada (sg 1 : GPTMS; sg 6: metanol; sg 7: acetoacetato de etila), juntamente com a solução padrão (sg padrão) e a curva do substrato são apresentadas no mesmo gráfico. Em outro gráfico são apresentadas, sobrepostas, as curvas onde duas concentrações de componentes do revestimento foram modificados ao mesmo tempo (sg 2: metanol e GPTMS; sg 3: acetoacetato de etila e GPTMS e sg 8: metanol e acetoacetato de etila), a curva referente ao revestimento de sol-gel em que todos os componentes foram variados (sg 4), o sg padrão e o substrato.

As análises eletroquímicas dos revestimentos para os primeiros 30 min de imersão em solução de Ringer ácida das placas com sg 1, sg 6, sg 7 e sg padrão são mostradas na Figura 21 e comparadas com a curva do substrato.

Figura 21 - Gráfico de Bode para as amostras com sg 1, sg 6, sg 7 e sg padrão e para o substrato nos primeiros 30 min de imersão



Fonte: Autor, 2014

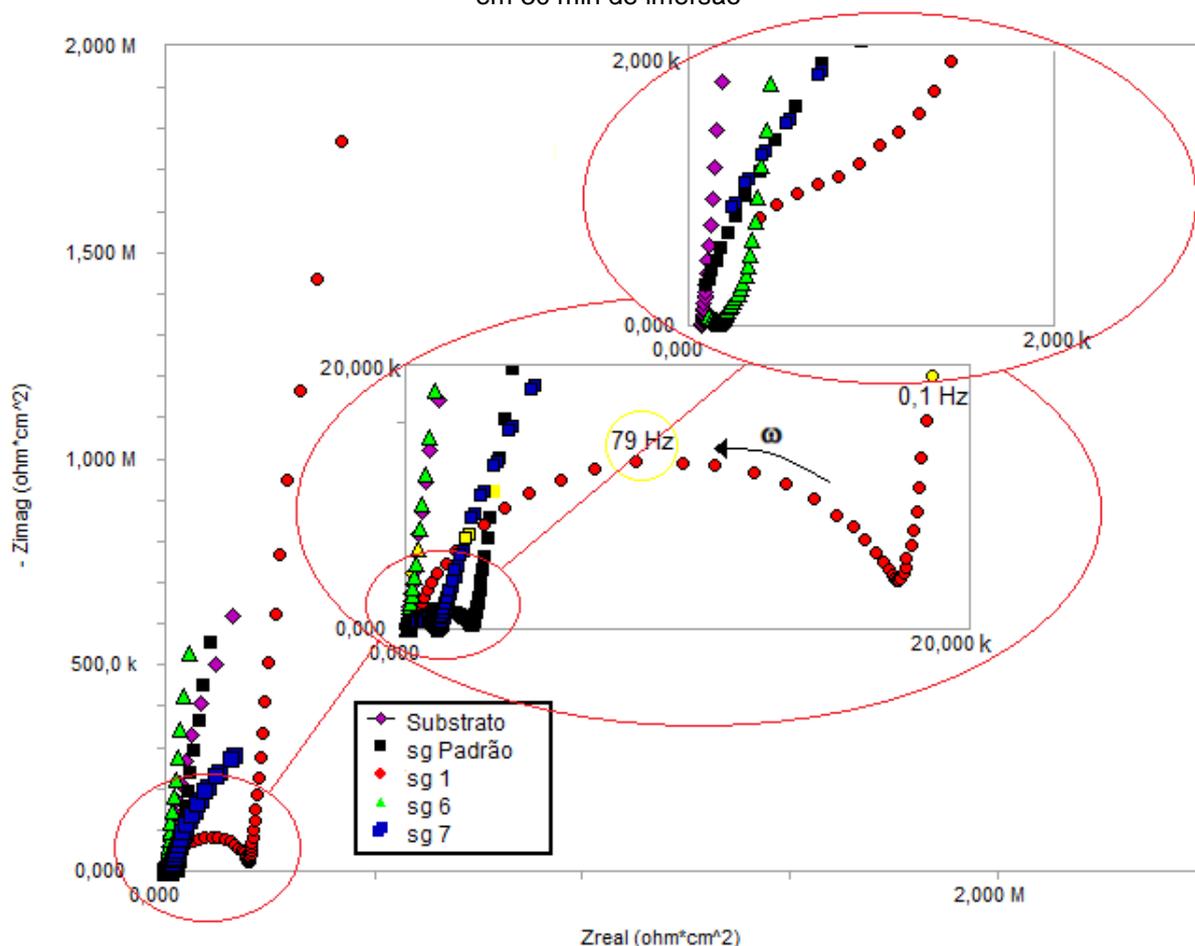
Conforme discutido na seção 3.3, as curvas do ângulo de fase com valor próximo a 0° revelam um comportamento resistivo, e quando esta inclinação se aproxima de -90° , representa o comportamento de um capacitor.

Assim, a curva referente a amostra do substrato mostrou a presença de um resistor, na região de altas frequências (1 kHz a 100 kHz) em série com uma constante de tempo, em frequências baixas (de 10 mHz a 1 Hz). Nas curvas do revestimento de sg padrão, sg 6 e sg 7, pôde-se observar que, além de um resistor, houve a presença de uma constante de tempo a mais do que os apresentados na curva do substrato, esta constante localizou-se na região de frequências intermediárias (entre 1 Hz e 1 kHz). A curva do sg 1 mostrou um comportamento eletroquímico representado por três constantes de tempo. Este componente adicional da curva de sg 1, quando comparada com as demais curvas de sol-gel do mesmo gráfico, está localizada na região de altas frequências.

A curva que tem maior similaridade com a do substrato é a do sg 6. As amostras de sg padrão e sg 7 mostraram-se semelhantes entre si, se comparadas as demais, quanto aos componentes elétricos apresentados nelas e a frequência em que se localizaram.

A Figura 22 mostra o comportamento no gráfico de Nyquist para mesmas curvas da Figura 21, onde é possível notar o comportamento da resistência elétrica do revestimento de sol-gel por meio da representação da Z_{REAL} e Z_{IMAG} .

Figura 22 - Gráfico de Nyquist para as amostras com sg 1, sg 6, sg 7 e sg padrão e para o substrato em 30 min de imersão



Fonte: Autor, 2014

Conforme apresentado na seção 3.3, a distância das curvas à origem no eixo Z_{REAL} , da Figura 22, fornecem o valor de um resistor e cada diâmetro da semi-circunferência, apresentada no gráfico de Nyquist, indica o valor da resistência de um componente do sistema recobrimento-metal. Nem todas as semi-circunferências aparecem completas no gráfico. O alto valor de resistência real e/ou a presença de componentes com comportamentos capacitivos fazem com que algumas semi-circunferências não sejam facilmente identificadas.

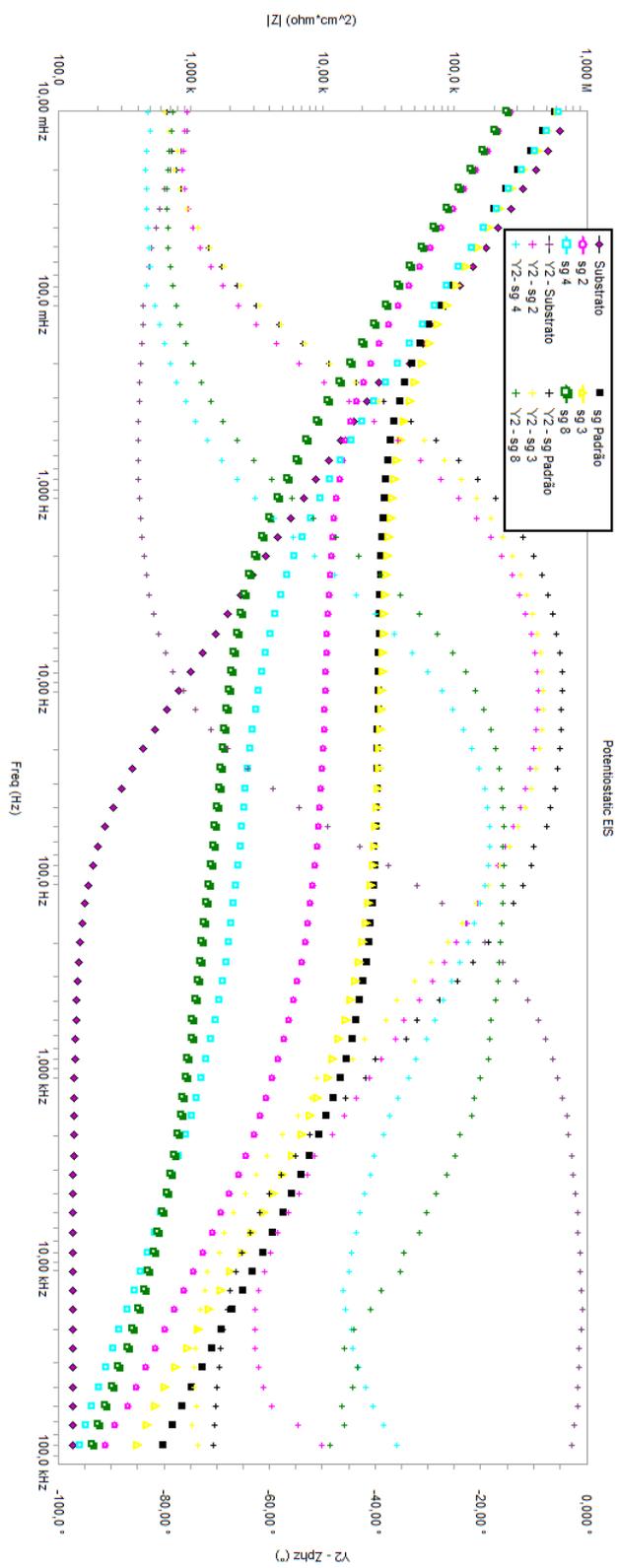
Pôde-se notar no detalhe da Figura 22 que as curvas do sg 1, sg padrão e sg 7 apresentam um comportamento representado por três resistores. Entretanto no detalhe superior desta figura, pôde-se observar que a curva do sg 1 apresenta um resistor a mais. A curva do sg 6 apresenta também um comportamento de quatro resistores. Entretanto, o valor da segunda e terceira resistência foram maiores para o sg 1 comparados com o do sg 6, na ordem de 3 e 76 vezes respectivamente.

Desta forma, comparando as análises para as curvas da Figura 21 e da Figura 22, observou-se que as informações são complementares entre si. Para a curva do substrato, na Figura 22, pode se ver claramente a presença do primeiro resistor, através do afastamento da curva, da origem no eixo de Z_{REAL} , e também, a curva indica a presença de outro resistor. Já na Figura 21 observa-se, através do ângulo de fase, a presença de um resistor e uma constante de tempo, confirmando e complementando as informações do gráfico da Figura 22. Sendo assim, estes dois gráficos confirmam e complementam também as informações das demais curvas que apresentaram duas constantes de tempo. Entretanto, para a curva do sg 6, no detalhe da Figura 22, notou-se a presença de 4 resistores, que não são facilmente vistos no gráfico da Figura 21. Mostrando assim, mesmo comportamento observado para a curva de sg 1.

Pode-se observar também na curva da Figura 22, que o revestimento de sg 1 apresenta uma inclinação da curva próximo a 90° , caracterizando um comportamento, dentre as demais, mais capacitivo. As curvas de sg 6, sg padrão, substrato e sg 7 são, respectivamente, na ordem decrescente do comportamento capacitivo.

As análises eletroquímicas dos revestimentos após 30 min de imersão, em solução de Ringer ácida, das placas revestidas com sg 2, sg 3, sg 4, sg 8 e sg padrão são mostradas na Figura 23 e comparadas com a curva do substrato.

Figura 23 - Gráfico de Bode para as amostras com sg 2, sg 3, sg 4, sg 8 e sg padrão e para o substrato nos primeiros 30 min de imersão



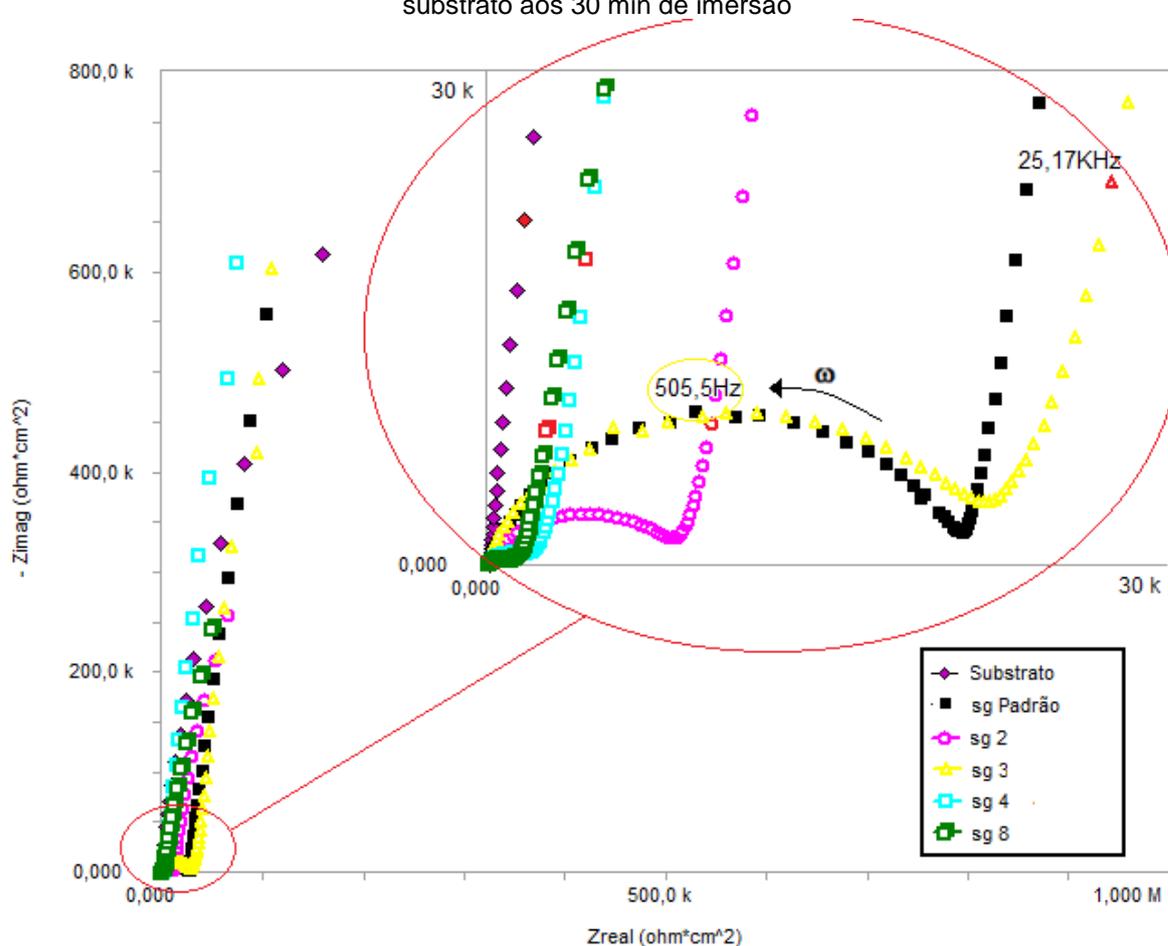
Fonte: Autor, 2014

Todas as curvas para as amostras com revestimento de sol-gel da Figura 23 apresentaram uma função de transferência características de um C.E. com duas constantes de tempo. Um componente a mais do que os apresentados na curva do substrato. Este é um comportamento similar a curva de sg 7 da Figura 21.

O comportamento das curvas de sg 2, sg 3 e sg padrão foram similares entre si, e, paralelamente, o sg 4 e sg 8 também apresentaram similaridade entre suas curvas, quanto a frequência onde aparecem seus componentes do C.E..

A Figura 24 apresenta o gráfico de Nyquist para as mesmas curvas das placas apresentadas na Figura 23.

Figura 24 - Gráfico de Nyquist para as amostras com sg 2, sg 3, sg 4, sg 8 e sg padrão e para o substrato aos 30 min de imersão



Como na Figura 22, pode-se observar também no detalhe da Figura 24, que as curvas do sg 2, sg 3, sg 4, sg 8 e sg padrão apresentaram um comportamento eletroquímico representado por três resistências elétricas.

Não foi mostrado uma maior ampliação da Figura 24 para ressaltar a presença do primeiro resistor, caracterizado pelo afastamento do início da curva à origem, no eixo Z_{REAL} , pois este componente está presente em todas as curvas, por ser referente a resistência do eletrólito.

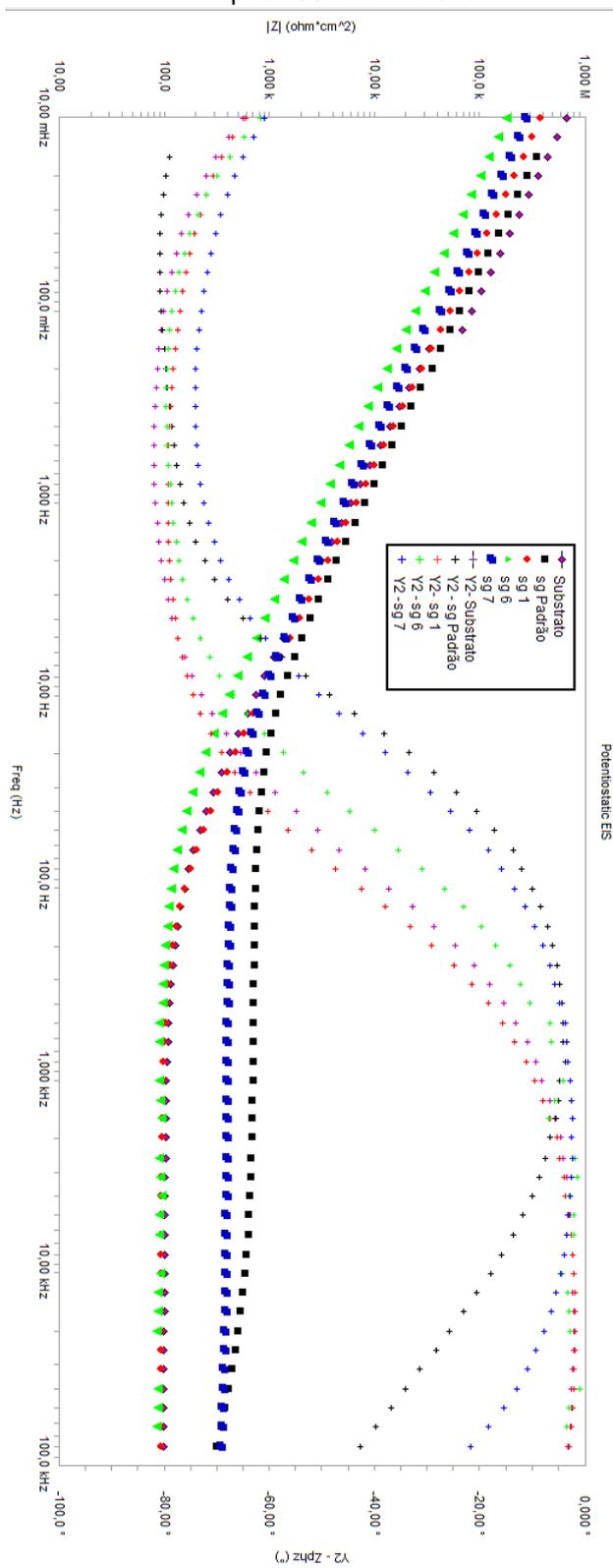
A amostra de sg 3, no gráfico da Figura 24, é a que apresenta o valor de resistência, referente ao revestimento, com maior semelhança ao do sg padrão. As amostras de sg 2, sg 4, e sg 8 mostraram-se similares, entretanto o maior valor de resistência entre elas foi apresentado pela curva do sg 2. A resistência do revestimento de sg padrão é quatro vezes maior que a do sg 2.

Pôde-se observar, através dos gráficos de Bode para os primeiros 30 min de imersão de todas as amostras (Figura 21 e Figura 23), que as curvas das placas recobertas com sol-gel apresentaram o surgimento de uma nova flexão na curva do ângulo de fase, quando comparadas com o substrato. Isto deve-se a presença de uma constante de tempo a mais. Em alguns casos, as curvas apresentaram, em vez de uma, duas constantes de tempo adicionais.

Nos gráficos de Nyquist, todas as curvas das amostras recobertas com sol-gel também apresentaram, pelo menos, uma resistência elétrica a mais que a curva do substrato. Indicando assim a presença do recobrimento.

Os gráficos de Bode para o comportamento eletroquímico dos revestimentos após 168 h de imersão são mostrados nas Figura 25 para o sg 1, sg 6, sg 7 e sg padrão e para o substrato.

Figura 25 - Gráfico de Bode para as amostras com sg 1, sg 6, sg 7 e sg padrão e para o substrato após 168h de imersão



Fonte: Autor, 2014

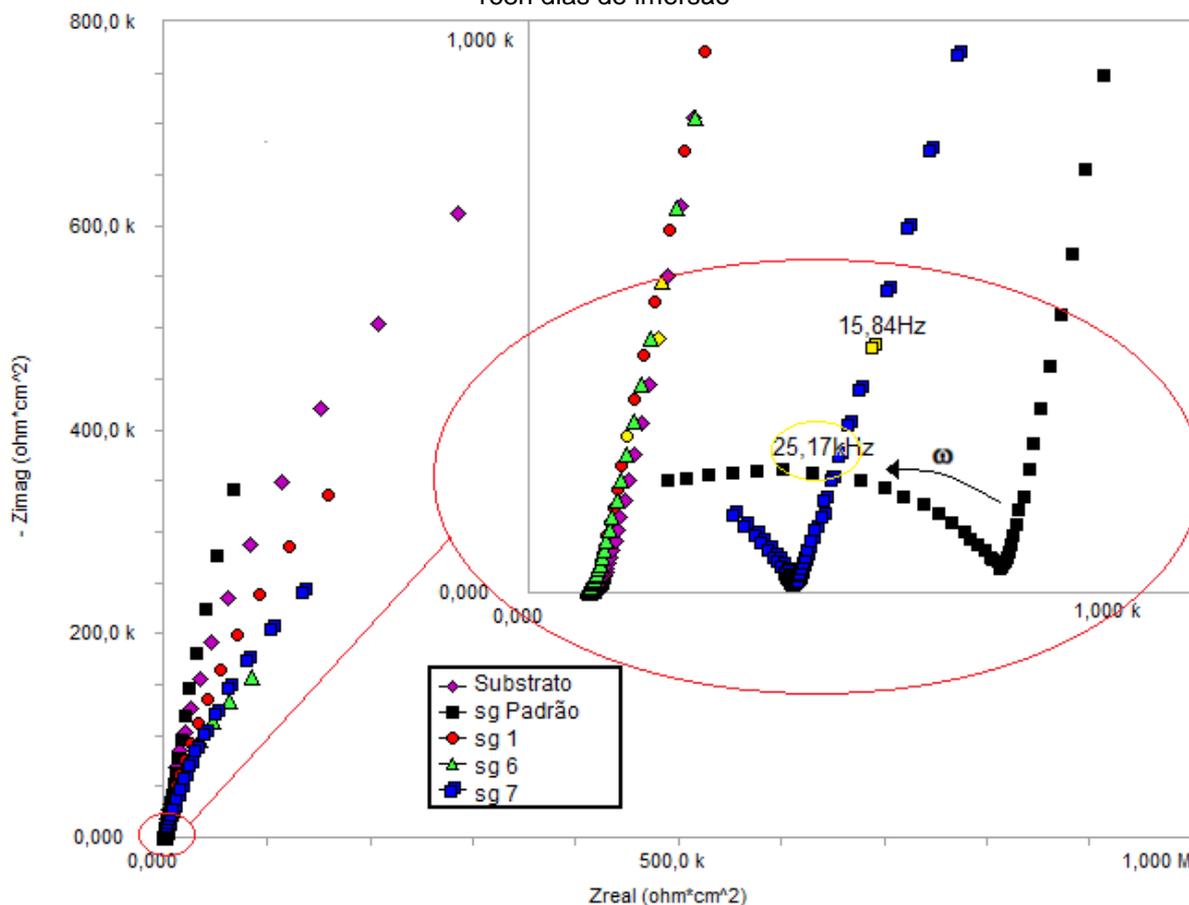
É possível notar o comportamento similar das curvas de sg 1 e sg 6 à curva do substrato, comparado-as a Figura 21. As flexões na curva do ângulo de fase, antes presentes, não aparecem mais, mostrando desta forma, a degradação do revestimento.

Ressalta-se que esse comportamento (desaparecimento da resistência) indica que não há mais uma resistência elétrica referente ao sol-gel sendo medida, e assim, apenas o módulo de impedância do substrato.

A curva do módulo da impedância mostrou um maior valor de impedância na região entre 100 Hz e 100 kHz, para os revestimentos de sg 7 e sg padrão, do que para as demais curvas. Indicando que para os revestimentos de sg 7 e sg padrão ainda existe uma resistência elétrica referente a eles.

A Figura 26 mostra as curvas do gráfico de Nyquist para as mesmas amostras apresentadas na Figura 25.

Figura 26 - Gráfico de Nyquist para as amostras de sg 1, sg 6, sg 7 e sg padrão e substrato após 168h dias de imersão



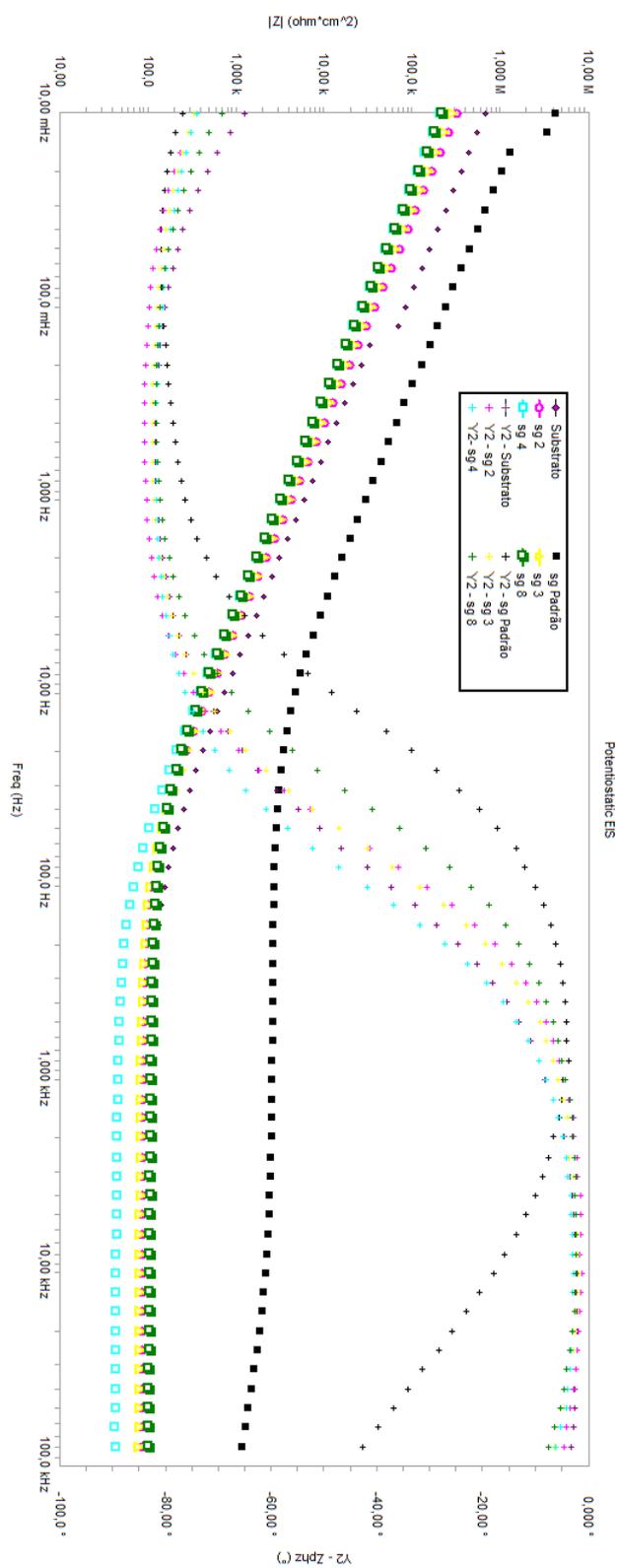
Fonte: Autor, 2014

Embora, no gráfico de Bode da Figura 25 não pode ser facilmente notada a presença da componente elétrica referente ao revestimento através da curva do ângulo de fase, no gráfico de Nyquist da Figura 26, após o período de 168h de imersão, as amostras de sg padrão e sg 7 apresentaram um valor significativo de resistência para o revestimento.

O sg padrão apresenta uma impedância real próxima a 684 Ohm e o sg 7 próxima a 400 Ohm nos instantes finais, enquanto os demais revestimentos demonstram uma resistência referente ao sol-gel sempre inferior a 83 Ohm. Conforme mostrado nas tabelas dos valores de resistências encontradas através das simulações, no Anexo A.

Na Figura 27 são apresentadas as curvas para as amostras recobertas com sg 2, sg 3, sg 4, sg 8 e sg padrão e para o substrato após o período de 168h de imersão.

Figura 27 - Gráfico de Bode para as amostras com sg 2, sg 3, sg 4, sg 8 e sg padrão e para o substrato após 168h de imersão

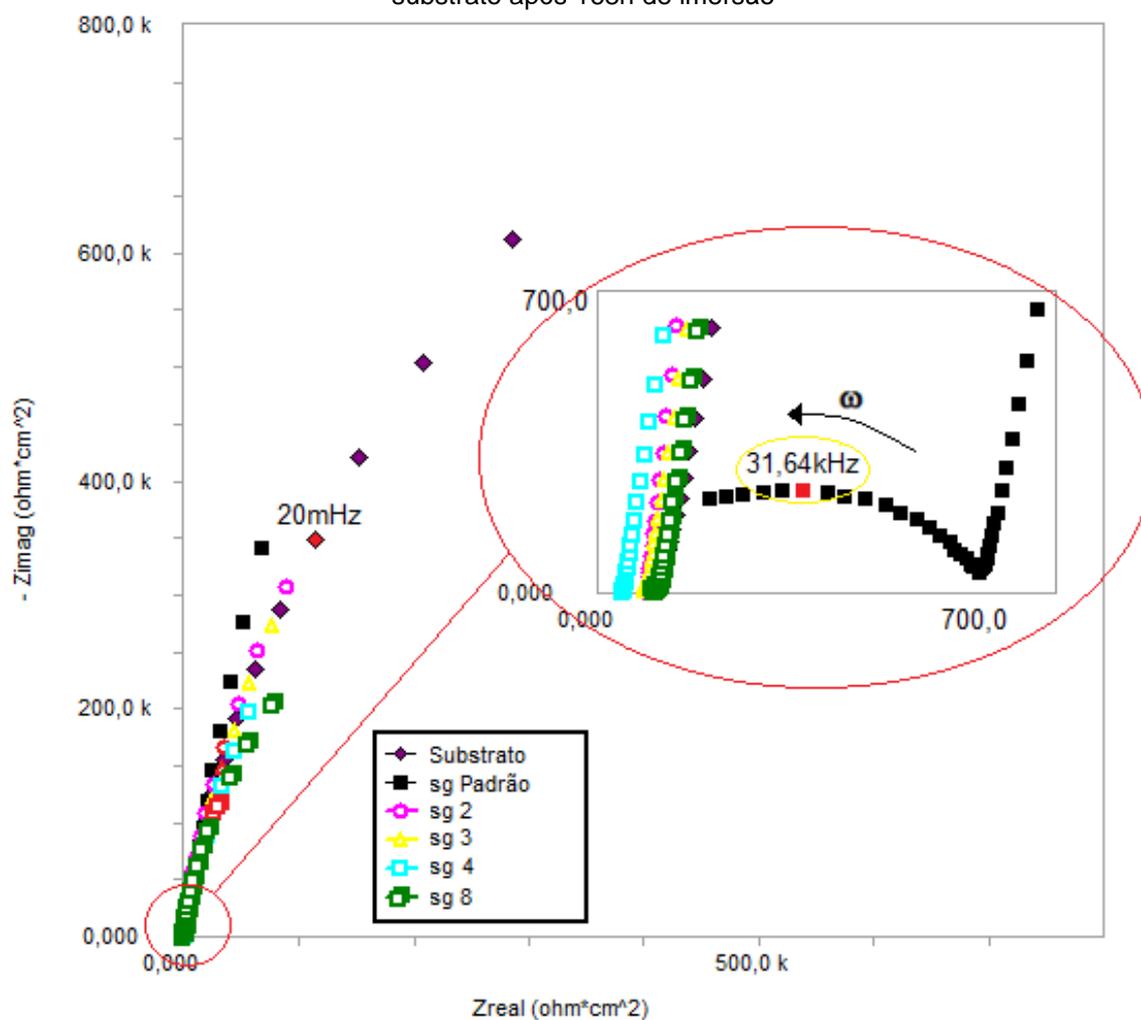


Fonte: Autor, 2014

Como observado na Figura 25, todas as curvas apresentadas na Figura 27, com exceção do sg padrão, mostraram, para o revestimento, um comportamento similar ao do substrato, quanto as componentes elétricas, indicando a degradação do revestimento.

A Figura 28 apresenta as curvas para o gráfico de Nyquist das amostras recobertas com sg 2, sg 3, sg 4, sg 8 e sg padrão e substrato após o período de 168h de imersão.

Figura 28 - Gráfico de Nyquist para as amostras de sg 2, sg 3, sg 4, sg 8 e sg padrão e para o substrato após 168h de imersão



Fonte: Autor, 2014

Observa-se, novamente, que embora não seja evidente na curva do ângulo de fase no gráfico de Bode da Figura 27, no gráfico de Nyquist da Figura 28, é possível verificar que o revestimento de sg padrão é o único que apresenta um valor de impedância significativo para o revestimento.

Pode-se observar, através do gráfico de Nyquist nas Figuras 26 e 28, que as curvas relativas as amostras, com exceção do sg padrão e sg 7, após um período de 168h de imersão, apresentaram, se comparadas ao substrato, o mesmo comportamento quanto aos componentes do C.E. indicando a degradação do revestimento de sol-gel.

Em todas as curvas apresentadas nos gráficos de Bode das Figura 21, 23, 25 e 27, observa-se em alta frequência (entre 100kHz e 1kHz) na curva do ângulo de fase um ângulo próximo a 0° , indicando um comportamento resistivo que é atribuído as resistências ohmicas não compensadas referentes a solução do eletrólito. Nas regiões de baixas frequências (entre 1Hz a 10mHz) o valor da curva do ângulo de fase é próximo à -90° , típico de um comportamento capacitivo atribuído a dupla camada.

Nos gráficos de Nyquist (Figura 22, 24, 26 e 28) observa-se que o resistor caracterizado pela distância, sobre o eixo de Z_{REAL} , do início da curva à origem é relativo às resistências ohmicas não compensadas referentes a solução do eletrólito. As resistências que aparecem subsequentemente, representam os componentes do sistema, que estão ordenados do eletrólito até o substrato.

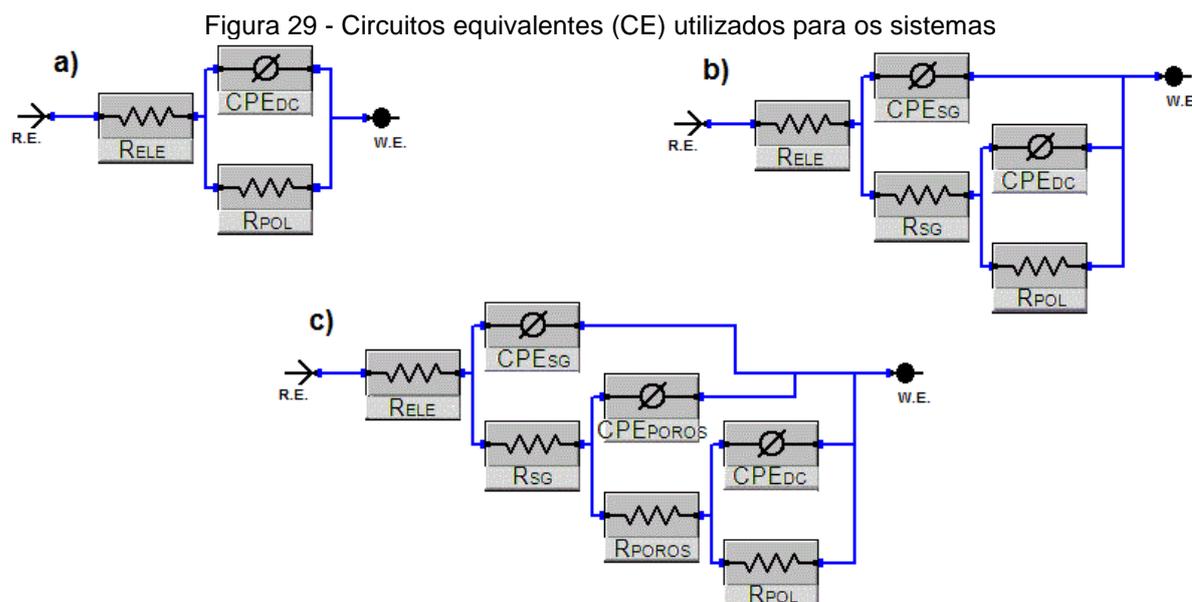
As curvas de Bode e Nyquist foram analisadas através de circuito equivalente, com o uso do *software* Gamry Echem Analyst pelo método simplex.

Os circuitos equivalentes (C.E.) mostrados na Figura 29, foram utilizados para simular os dados obtidos para os períodos de imersão do revestimento.

A escolha dos C.E. para simular as curvas de sol-gel foram realizados através de análises nos gráfico experimentais de Nyquist e Bode, através dos ajustes das curvas simuladas com os C.E. e baseados nas referências ^{11,13,18,20,60,119-122}.

Muitas vezes na análise dos gráficos de Nyquist e Bode não apresentaram, visivelmente, uma terceira constante de tempo. Entretanto, para o melhor ajuste das curvas, esta componente foi necessária no C.E.

Devido a pequena quantidade de trabalhos publicados analisando Ti recobertos com sol-gel, modelos de EIS para ligas de alumínio também foram usados devido a similaridade com o Ti nas propriedades de metal válvula. ^{124,126-131,134, 144-146}



Fonte: Autor, 2014

Os C.E. são formados por 1, 2 e 3 constantes de tempo, compostas pelo componente RC, entretanto o componente CPE foi usado no lugar dos capacitores para representar a diferença de um capacitor ideal. Nos circuitos R_{ELE} representa a resistência do eletrólito de teste (a solução de Ringer ácida) e resistências ôhmicas descompensadas. Esta componente é definida nas altas frequências do gráfico de Bode.

R_{POL} representa a resistência de polarização que caracteriza a cinética eletroquímica do processo de degradação. CPE_{DC} representa a capacitância da dupla camada. Desta forma, esta última constante de tempo está relacionada com as atividade de corrosão e é definida nas baixas frequências do gráfico de Bode¹²³⁻¹²⁴. Nos gráficos de Bode, a constante de tempo referente a resistência de polarização é definida nas baixas frequências.

R_{SG} refere-se a resistência relativa ao revestimento e CPE_{SG} representa a capacitância deste.^{61,119,121, 125-126}

Um outra constante de tempo é usada nos C.E.s para representar o comportamento eletroquímico em uma camada superficial porosa.^{18,132-133} Zheludkevich et. al, 2007, representa os poros presentes no sol-gel com esta constante de tempo.¹²³

Esta constante de tempo ainda pode ser relativa as atividades de corrosão originária de defeitos e processos de degradação.¹³⁴⁻¹³⁵

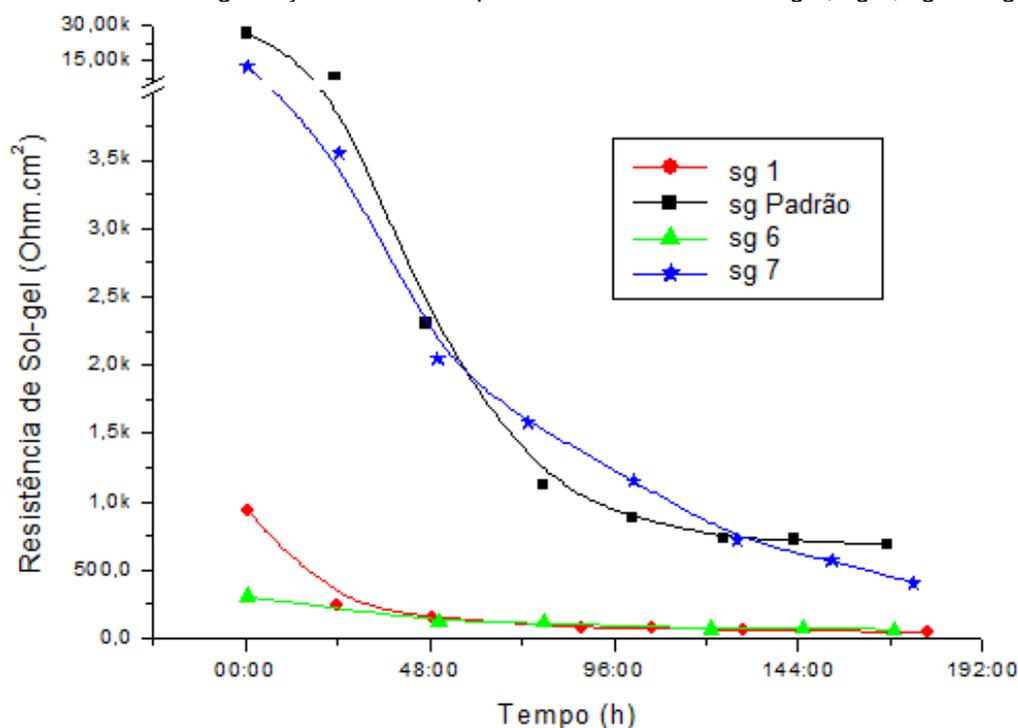
Quando há atividade corrosiva no metal, uma constante de tempo aparece na região de baixa frequência. Quando esta constante de tempo aparece na zona de frequência intermediária, relaciona-se à degradação do revestimento ¹²³. Zheludkevich et. al, 2005, cita que o aparecimento de uma resistência nas frequências intermediárias, por volta de 50Hz é resultante de fissuras no sol-gel que alcançam o substrato.¹²⁴

Assim, as constantes de tempo que apareceram a mais em alguns dos revestimentos de sol-gel, estão relacionadas com estes componentes. Então, R_{POROS} refere-se a resistência apresentada devido aos fenômenos relativos aos poros, degradação e corrosão no sistema e CPE_{POROS} sua capacitância.

Os valores simplificados para as simulações com C.E. para todas as medidas estão apresentados no anexo A.

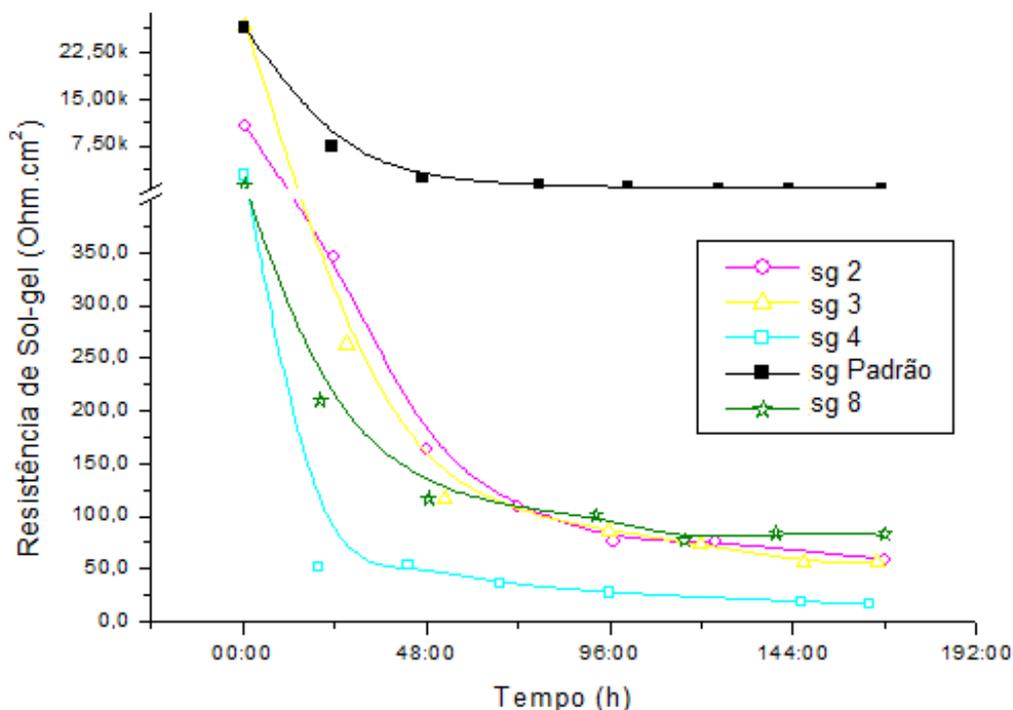
Para análise do comportamento do revestimento de sol-gel, ao longo do período de imersão em solução de Ringer ácida, os gráficos da Figura 30 e da Figura 31 expõem os dados de resistência referentes ao revestimento *versus* o tempo nas curvas de degradação do sg 1, sg 6, sg 7 e sg padrão e sg 2, sg 3, sg 4, sg 8 e sg padrão respectivamente.

Figura 30 - Curvas de degradação como o tempo dos revestimentos de sg 1, sg 6, sg 7 e sg padrão



Fonte: Autor, 2014

Figura 31 - Curvas de degradação como o tempo dos revestimentos de sg 2, sg 3, sg 4, sg 8 e sg padrão



Fonte: Autor, 2014

Nota-se em todos os casos das Figuras 30 e 31, uma degradação mais acentuada nas primeiras 24h de imersão no eletrólito. Comparando os demais revestimentos com o sg padrão percebe-se que a resistência decaiu com o passar do tempo, entretanto, os revestimentos com a composição alterada tiveram uma maior queda desta resistência, chegando a valores próximos a zero nos períodos finais.

Uma alta resistência para os poros que reduz rapidamente após 24h revela a formação de fissuras na barreira do revestimento de sol-gel.¹²⁴

O caso onde houve uma degradação mais acentuada foi o sg 4, onde todos os componentes da solução do sol-gel foram alterados, conforme exposto na Tabela 5. Já após o primeiros 30 min de imersão a degradação do revestimento é bastante notável, caindo de 2800 Ohm aos 30 min para 51,13 Ohm às 24h, 55 vezes menor que o valor inicial, como pode ser visto no Anexo A. Esta resistência após 24h de imersão é menor ou da mesma ordem de grandeza que todos os valores de resistências dos demais revestimentos de sol-gel encontrados após as 168h. Desta forma, pode-se afirmar que o sg 4 degrada-se significativamente após 24h de imersão.

Dentre os revestimentos de sol-gel em que foi modificado apenas um componente, o sg 6, onde a quantidade de metanol foi dobrada, é o que apresenta menores valores de resistência elétrica para o revestimento nas primeiras 72h, seguido do sg 1 (metade da quantidade do GPTMS) e sg 7 (dobro da quantidade do acetoacetato de etila). O sg padrão (solução 5) é o revestimento que apresenta menor degradação.

O sg 6 apresenta no período inicial uma resistência de 310 Ohm, que cai para 67,16 Ohm nas últimas horas de imersão, aproximadamente 5 vezes menor. A resistência apresentada por este revestimento é pequena desde os períodos iniciais. Após 48h de imersão houve uma queda de 2,6 vezes no valor da resistência. Conforme Figura 30, este revestimento degrada-se com um comportamento gradual após as 48h iniciais, apresentando uma queda de apenas 43% para as horas finais, permanecendo com uma resistência elétrica final na ordem de 70 Ohm.

O sg 1 mostrou uma resistência de 928 Ohm nos primeiros 30 min de imersão, caindo aproximadamente 4 vezes em seu valor após 24h, onde é observada a maior queda. Entre 24 e 48h de imersão, sua degradação fica em torno de 50 e 40%. Após este período degrada-se sempre a uma taxa inferior a 25%. Finaliza o período de imersão com uma resistência de 48,57 Ohm, 19 vezes menor que a inicial.

O sg 7, que inicia em 12300 Ohm, tem uma queda de 3,5 vezes no valor de resistência do sol-gel após 24h. Entretanto, após este período sua resistência não apresenta quedas maiores que, aproximadamente, 43% da resistência anterior, permanece com resistência elevada ao final do período, no valor de 402,5 Ohm.

O sg padrão, apresenta nos minutos iniciais uma resistência 3,6 vezes maior do que a mensurada 24h após. A degradação, deste, segue de forma bastante sutil, caindo para 3 e 2 vezes, respectivamente, com 48 e 72h. Mantém, depois disto, uma redução menor de 20% dia após dia. Entretanto, ao final do período de exposição à solução ácida, a resistência deste sol-gel permanece alta, na ordem de 684 Ohm.

Tanto o sg 2, como o sg 3 tem um queda expressiva após as primeiras 24h de exposição a solução ácida, 30 e 102 vezes menor, respectivamente. Para as 48h eles apresentam uma queda de 2 vezes no valor da resistência, e nas horas seguintes degradam-se aproximadamente 30% para o sg 2 e 25% para o sg 3, do valor de sua resistência anterior, reduzindo este percentual a cada medida. A

resistência final apresentadas por eles é de 58,5 Ohm para o sg 2 e 56,2 Ohm para o sg 3.

O revestimento de sg 8 inicia com uma resistência de 1150 Ohm, maior apenas que a do sg 1 e sg 6, para os 30 min de imersão. Apresenta uma redução de 5,5 vezes em sua resistência após as primeiras 24h. Em 48h e 72h tem uma redução de 44% e 20%, respectivamente, do seu valor anterior. Com 96h a resistência elétrica do revestimento de sg 8 permanece por volta de 80 Ohm.

Conforme seção 2.4, o GPTMS é o maior responsável pela resistência elétrica do sol-gel por alterar a quantidade de sílica presente. Desta forma, a redução da metade de sua quantidade original, reduziu também a resistência elétrica final do revestimento.

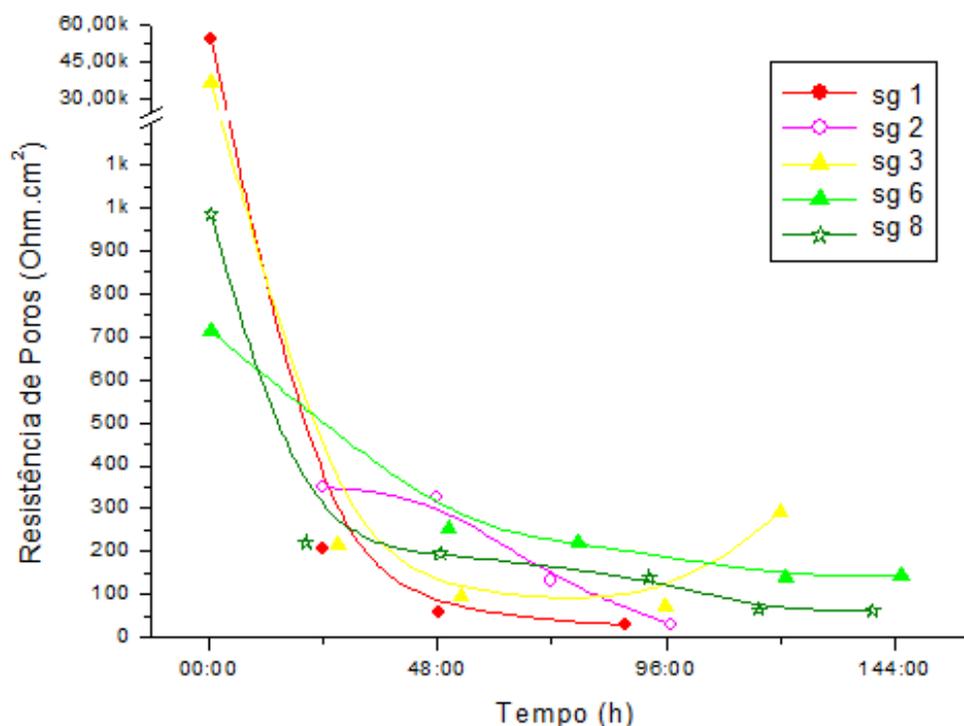
O acetoacetato de etila, por atuar como um agente quelante na reação do sol-gel, fez com que sua composição dobrada, frente à padrão, não altera-se significativamente a resistência elétrica do revestimento, por isso o revestimento de sg 7 teve um comportamento de degradação similar ao do sg padrão.

O metanol, que é usado como solvente e agente homogeneizador para facilitar a hidrólise, alterou de maneira brusca a resistência elétrica. Provavelmente o excesso deste componente prejudicou a reação de hidrólise, comprometendo a integridade do revestimento ao longo do tempo.

Os revestimentos de sol-gel em que dois ou mais componentes foram alterados simultaneamente e apresentaram uma degradação acentuada, observada após as primeiras horas de imersão. O que mostra que a alteração da composição de mais de um componente simultaneamente, afetam de forma mais brusca a resistência elétrica do revestimento de sol-gel, indicando um provável favorecimento à degradação do mesmo.

A Figura 32 apresenta o comportamento em função do tempo da componente R_{POROS} quando presente nos C.E. para as amostras revestidas com sol-gel.

Figura 32 - Resistência elétrica referente a componente R_{POROS} em função do tempo de imersão



Fonte: Autor, 2014

Pode-se observar que a resistência elétrica da componente R_{POROS} apresenta uma queda acentuada após as primeiras 24h de imersão. O valor reduz com o passar do tempo. Estes são os mesmos comportamentos apresentados para as resistências elétricas dos revestimentos. Mostrando, desta forma, que elas estão proporcionalmente relacionadas.

As amostras recobertas com sg 4, sg 7 e sg padrão não apresentam um comportamento para esta componente do C.E. pois elas apareceram em apenas uma ou duas medidas, conforme pode ser observado nas tabelas dos valores resistência elétrica no Anexo A. Foi possível deduzir, então, que as amostras de sg 7 e sg padrão não apresentaram uma alta porosidade, justificando também a menor taxa de degradação apresentada na Figura 30. Entretanto, a amostra revestida com o sg 4 foi a que apresentou a mais acentuada degradação. Esta amostra apresenta a constante de tempo referente aos poros apenas nas primeiras 24h. Desta forma, pode-se concluir que a degradação acentuada neste período reduz de forma significativa os poros devido a elevada degradação do revestimento.

A taxa de degradação dos revestimentos foi calculada através da linha de tendência pelo EXCEL 2007. As curvas e linhas de tendência, juntamente com a tabela dos valores resistivos dos componentes presentes nos respectivos C.E.

usados para a simulação, foram apresentados no ANEXO A e B. A Tabela mostra as taxas de degradação do revestimento de sol-gel e comportamento referente a componente R_{POROS} e também o valor de variância das linhas de tendência.

Tabela 6 - Taxa de degradação dos revestimento de sol-gel com o tempo

Revestimento	Taxa de degradação	R^2	Comportamento de R_{POROS}	R^2
sg 1	$y=793,14x^{-1,476}$	0,9785	$y= -29564x^{-5322}$	0,9385
sg 2	$y= 4508,1x^{-2,494}$	0,8854	$y=-115,84x+499,34$	0,9356
sg 3	$y= 7294,4x^{-2,924}$	0,8222	$y=-21494\ln(x)+28006$	0,787
sg 4	$y= 1004,4x^{-2,327}$	0,8205		
sg Padrão	$y= 22273x^{-1,862}$	0,9579		
sg 6	$y= 291,41x^{-1,006}$	0,9288	$y=633,37x^{-1,013}$	0,945
sg 7	$y= 11970x^{-1,563}$	0,9895		
sg 8	$y= 736,69x^{-1,32}$	0,8769	$y=873,53x^{-1,494}$	0,9515

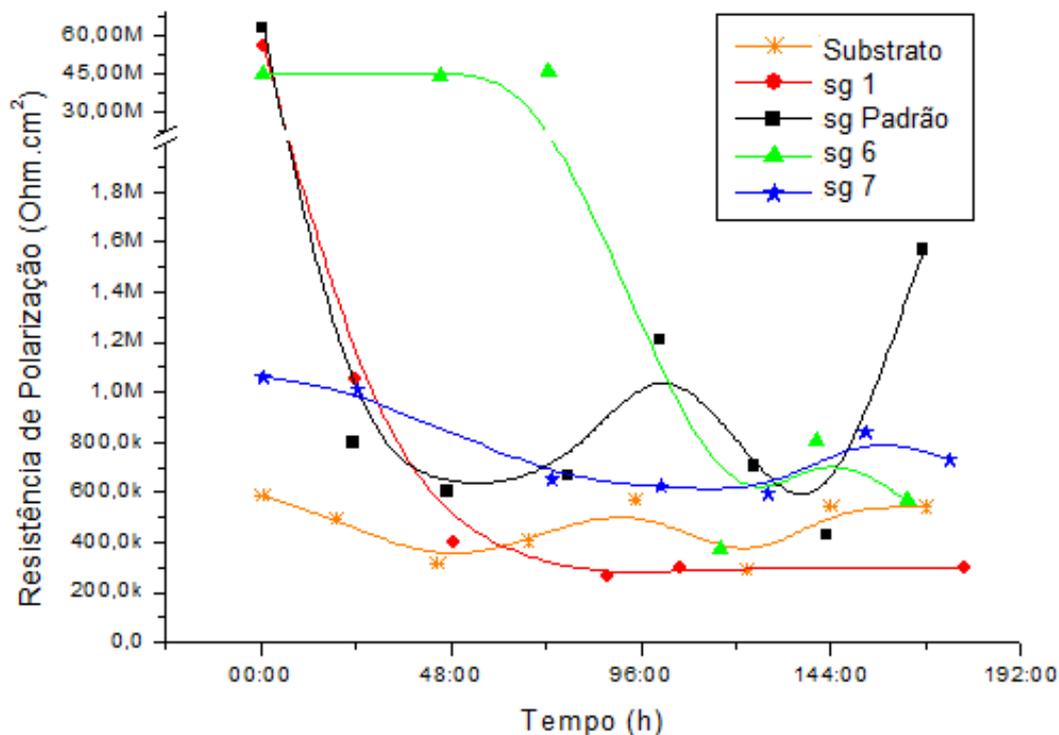
Fonte: Autor, 2014

Conforme mostrado nas Figuras 21 e 25, para os gráficos de Bode e Figuras 22 e 26, para os gráficos de Nyquist, bem como na Figura 30, do gráfico de degradação, foi observado que o revestimento do sg 7 possui um comportamento semelhante ao do revestimento de sg padrão. Também, na Tabela 6, a semelhança apresentada entre eles é observada na taxa de degradação destes revestimentos.

Nas primeiras horas de imersão, as resistências elétricas de todos os revestimentos de sol-gel tiveram uma queda significativa e, após, registram menores decaimentos das resistências para os períodos finais. As mudanças na resistência do revestimento indicam o aparecimento de degradações e micro-rachaduras presentes no sol-gel, as quais ocorreram devido as espécies agressivas presentes no eletrólito. ^{128,136}

As resistências de polarização das amostras estão apresentadas na Figura 33 e na Figura 34, para as placas revestidas com sg 1, sg 6, sg 7 e sg padrão e sg 2, sg 3, sg 4, sg 8 e sg padrão, respectivamente, comparadas com a resistência de polarização do substrato.

Figura 33 - Comportamento da resistência de polarização do substrato e das amostras com revestimento de sg 1, sg 6, sg 7 e sg padrão com o tempo de imersão



Fonte: Autor, 2014

As curvas de polarização para as placas com sg 1 e sg padrão mostram uma queda acentuada na resistência elétrica de polarização após as primeiras 24h de exposição à solução ácida.

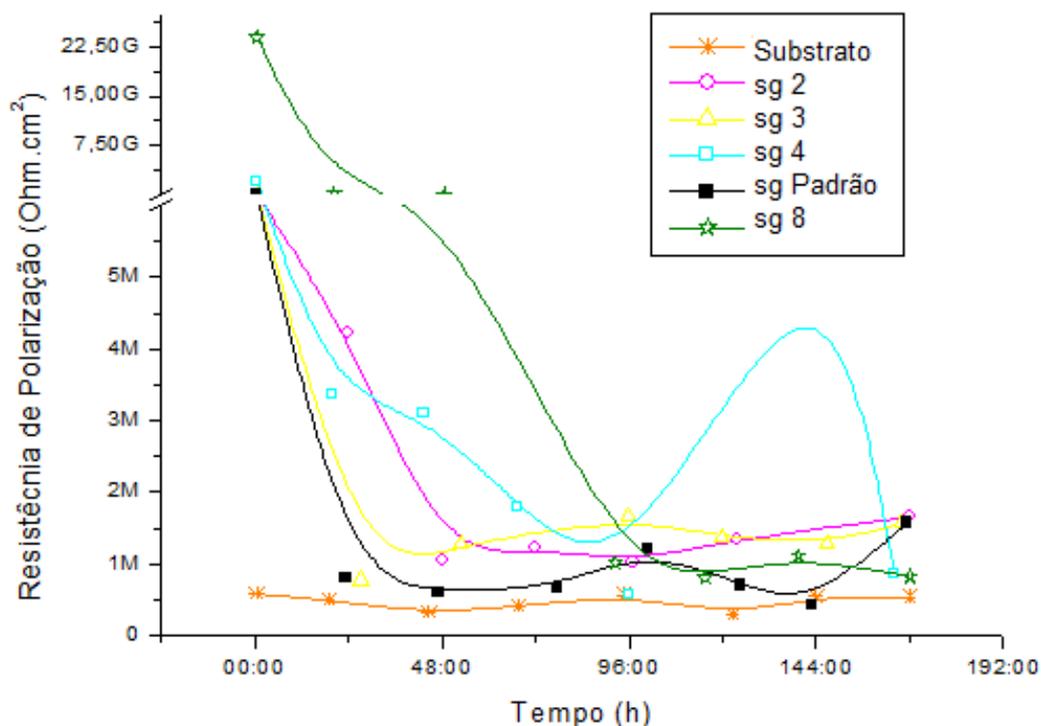
A curva do revestimento de sg 6 mostrou uma R_{POL} constante e elevada até 72h após a imersão, depois deste tempo ela decai para valores próximos ao R_{POL} do substrato. Isto pode ser justificado pela estabilidade do óxido do substrato, pois apresentou R_{SG} baixa, se comparada com os demais revestimentos. Acredita-se que a reação de hidrólise não ocorreu por completo devido à alteração na diluição do sg 6. Isto provavelmente, determinou que moléculas de isopropóxido de titânio permanecessem em uma posição dentro do revestimento próxima à superfície do substrato, sem reagir e com a degradação do revestimento reagiram com a superfície do titânio. Após este período este óxido se degrada e mostra um comportamento similar as demais amostras.

Para a amostra com sg 7, a curva de resistência elétrica de polarização permanece constante durante todo o período de imersão, bem como, a curva para a resistência de polarização do substrato.

A curva de sg padrão apresentou uma queda nas primeiras horas, mas por volta de 96h de exposição esta resistência volta a subir, caracterizando a formação

de uma barreira de óxido, não muito estável pois após 120h esta resistência volta a reduzir para os valores anteriores.

Figura 34 - Comportamento da resistência de polarização do substrato e das amostras com revestimento de sg 2, sg 3, sg 4, sg 8 e sg padrão com o tempo de imersão



Fonte: Autor, 2014

Todas as curvas de sol-gel mostradas no gráfico da Figura 34 apresentaram uma queda acentuada após as primeiras 24 e 48h de imersão. Após este período mantiveram-se constantes e similares a resistência elétrica de polarização do substrato. Entretanto a amostra com sol 4 demonstra um crescimento na resistência de polarização após 120h, que, no entanto, cai com 168h de exposição. Este comportamento pode ser justificado pelo surgimento de uma camada de óxido que não é muito estável, degradando-se após um período de 24h da formação deste.

Zheludkevich, et. al., 2007, relata em seu trabalho que a queda na resistência elétrica de polarização esta relacionada a defeito na camada protetora do metal, deixando-o exposto. A resistência elétrica de polarização retorna aos valores iniciais após a auto-reparação do revestimento estudado por ele. ¹²³

Considerando esta observação, pode-se atribuir a queda nos valores de R_{POL} das amostras à exposição, mesmo que por frestas, do substrato. O titânio é suscetível a corrosão por frestas e desta forma os aumentos apresentados nos

gráfico da Figura 33 e Figura 34 podem estar relacionados ao crescimento de óxido na superfície do metal.

Marino e Mascaro, 2004 relatam em suas pesquisas que o óxido de titânio é suscetível a muitas mudanças em função do tempo de imersão.¹³⁷

Yasakau et. al, 2013, mostra em sua pesquisa que a queda do valor de resistência elétrica de polarização corresponde a diminuição no processo corrosivo, e que os defeitos e imperfeições dos poros podem facilitar a penetração do eletrólito durante o período de imersão.¹³⁴

Foi realizada uma análise através do método de análise de variância "one-way" ANOVA para a avaliação do comportamento resistivo do R_{SG} durante o tempo de exposição relacionado com a variação de sua composição.

Este método analisa a média de duas ou mais populações, assumindo que estas possuem distribuição constante e normalizada. A variável "F" mostra a razão da variação entre as populações e a variação dentro de cada população. Se os valores de "p" forem menores que o nível de significância demonstram que as médias possuem diferenças significativas. Caso contrário esta afirmação não é verdadeira.¹³⁷⁻¹³⁸

As médias e variâncias das resistências das diferentes composições de sol-gel para a ANOVA estão expostas na Tabela 7. Foi usado um fator de classificação com um nível de significância de 0,05 para a análise estatística.

O comportamento apresentado para todas as curvas de R_{SG} aos 30 min de imersão mostrou sempre uma variação muito grande, comparado com as demais medidas. Esta variação pode ser referente a instabilidade inicial do sistema, principalmente referente as atividades nos poros. Desta forma, este valor inicial foi excluído do cálculo estatístico, considerando apenas os valores de R_{SG} para os demais tempos de imersão.

Tabela 7- Médias e variâncias das diferentes composições de sol-gel para as resistências do revestimento

Composição	Média de R_{SG}	Variância
sg 1	111,67167	5732,2143
sg 2	138,06	11704,5832
sg 3	108,6	6223,412
sg 4	34,12167	250,17058
sg padrão	1974,71429	$5,98499 \cdot 10^6$
sg 6	90,574	649,19008
sg 7	1431,18571	$1,21316 \cdot 10^6$
sg 8	112,01	2529,06684

Fonte: Autor, 2014

Para estes valores, foi possível determinar, que as médias possuem uma diferença significativa, com $F=3,62112$ e $P=0,00397$. Assim, podemos afirmar que a variação da composição foram influentes na resistência do sol-gel. Pôde-se observar, que as resistências médias das composições de sg padrão e sg 7 foram as mais próximas. As composições de sg 1, sg 2, sg 3 e sg 8 apresentaram médias próximas entre si e as composições de sg 4 e sg 6 foram as que tiveram as menores resistências médias.

A análise também foi realizada para comparar as composições onde mais de um componente foi variado. Assim, as médias das composições sg padrão, sg 2, sg 3, sg 4 e sg 8 mostraram diferenças significativas. Onde $F = 3,45079$ e $p = 0,02171$

As composições de sg padrão, sg 1, sg 6 e sg 7 não mostraram diferenças significativas para um nível de significância de 0,05, onde os valores foram de $F = 2,7245$ e $p = 0,07$.

A Tabela 8 mostra o percentual de degradação para as primeiras 48h e final de cada composição de sol-gel e o valor da resistência final.

Tabela 8 - Percentual de degradação do revestimento de sol-gel após 48h e 168h de imersão em solução de Ringer ácida e resistência final (Ohm) para cada composição

Composição do sol-gel	Degradação primeiras 48h (%)	Resistência final (Ohm)	Degradação final (%)
1	83,7	48,6	94,8
2	98,5	58,5	99,4
3	99,6	56,2	99,8
4	98,1	17,2	99,4
Padrão	91,3	684,0	97,4
6	61,7	67,2	78,3
7	83,3	402,5	96,7
8	89,8	82,7	92,8

Fonte: Autor, 2014

Nota-se que após as primeiras 48h houve uma elevada taxa de degradação. Com exceção do sg 6 todas as demais composições apresentaram uma degradação superior a 80%. Para o período final a taxa de degradação foi superior a 92,8%, sugerindo que, por hipótese, este seria o percentual de medicamento liberado em todos os casos, excluindo o sg 6. O revestimento de sg 6, apresentou uma degradação final de 78,3%, indicando que poderia ser aplicado em um caso onde um tempo maior para a liberação do fármaco fosse necessário.

Considerando como hipótese que a taxa de degradação do revestimento é igual a de liberação do fármaco, podemos admitir que uma maior dosagem de medicamento seria liberada nos períodos iniciais, reduzindo com o passar do tempo e caindo a valores reduzidos no período de uma semana.

Todos os revestimentos de sol-gel apresentaram uma degradação caracterizada por um comportamento potencial.

O sg padrão e o sg 7, apesar de apresentarem uma queda acentuada após as primeiras 24h, continuaram com um valor de resistência relativamente alto, quando comparados aos outros revestimentos.

O sg 1 e sg 6, também apresentaram um alto decaimento na resistência elétrica do revestimento para as primeiras 24h. No entanto, os valores iniciais foram consideravelmente menores do que os do sg 7 e sg padrão.

O sg 4 teve uma alta degradação inicial e mostrou resistências baixas já após 24h.

O sg 2, sg 3 e sg 8 apresentaram comportamentos similares, com elevada degradação inicial e reduzindo esta taxa a pequenos decaimentos para os últimos períodos.

Desta forma, é possível escolher o revestimento com o comportamento mais adequado para a aplicação do fármaco escolhido.

A Figura 35 mostra uma foto da placa de Ti recoberta com sg padrão após as análises.

Figura 35 - Foto da amostra com sg padrão sem HA após a análise



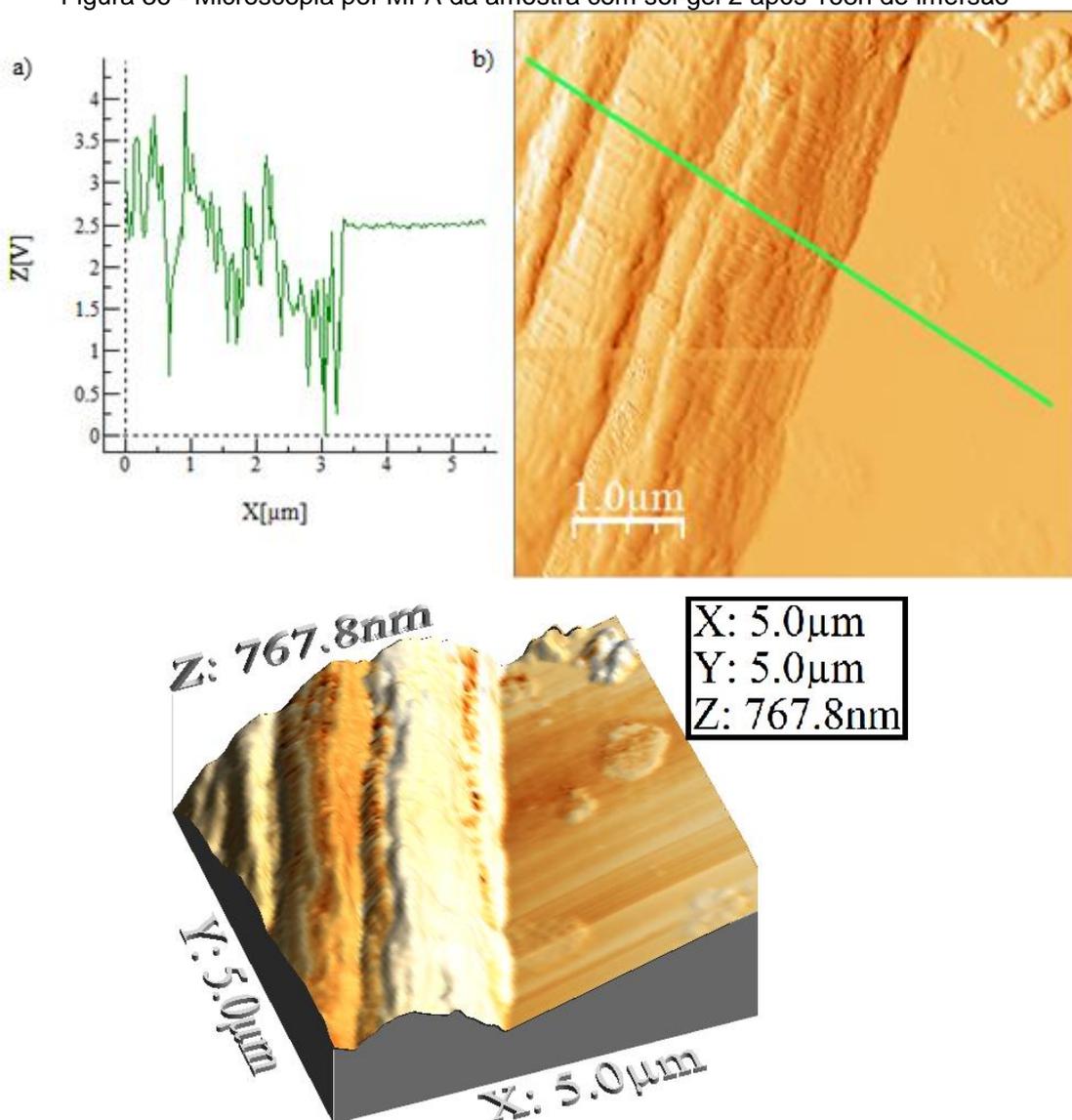
Fonte: Autor, 2014

Observa-se na foto a área delimitada onde a amostra foi exposta a solução de Ringer ácida. A olho nu não é possível observar evidências de fresta, rachaduras ou qualquer degradação do revestimento de sol-gel.

4.3. Análise da morfologia superficial por MFA

A morfologia superficial da amostra obtida através da MFA foi analisada através do software MsW 6.4¹⁴⁰ e é mostrada na Figura 36, o perfil de rugosidade (a) do percurso traçado em (b) vista de topo e imagem com vista 3D (c).

Figura 36 - Microscopia por MFA da amostra com sol-gel 2 após 168h de imersão



Fonte: Autor, 2013

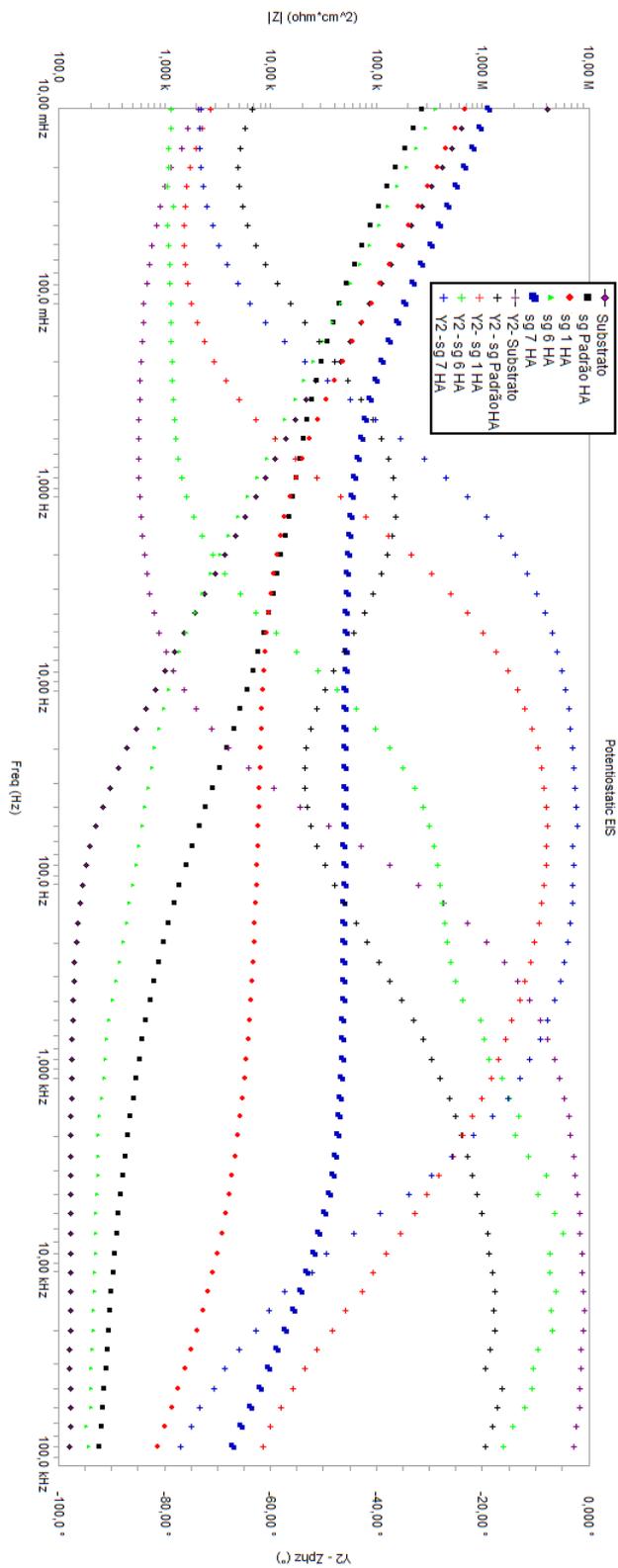
Nota-se, através da imagem na Figura 36, a degradação do sol-gel com a presença de uma zona com grande rugosidade.

4.4. Análise Eletroquímica do Revestimento Sol-gel Contendo HA

A escolha da disposição das curvas nos gráficos segue a mesma relação usada na seção 4.2, onde as composições com apenas uma alteração na concentração dos componentes foi feita (sg 1 HA, sg 6 HA e sg 7 HA) são mostrados juntos e comparados com a sg padrão HA e o substrato. As curvas para os revestimentos onde dois ou mais componentes foram alterados (sg 2 HA, sg 3 HA, sg 4 HA, sg 8 HA) são mostrados sobrepostos em outro gráfico, comparados, também, com a curva do sg padrão HA e o substrato.

A análise eletroquímica dos revestimentos para 30 min de imersão das amostras de sg 1 HA, sg 6 HA, sg 7 HA e sg padrão HA e comparados com o substrato, são mostrados nas Figura 37, onde estão as curvas para o gráfico de Bode.

Figura 37 - Gráfico de Bode para as curvas de sg 1 HA, sg 6 HA, sg 7 HA e sg padrão HA e para o substrato com 30 min de imersão



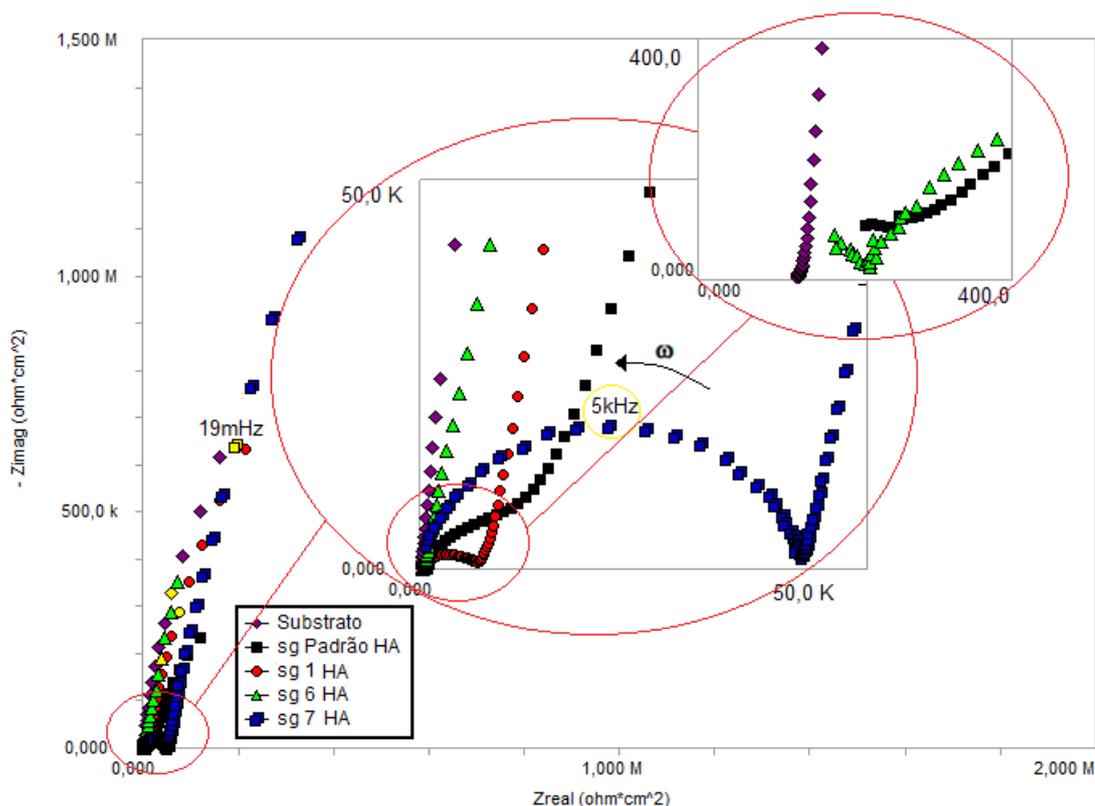
Fonte: Autor, 2014

O gráfico da Figura 37 mostra as curvas dos mesmos revestimentos de sol-gel apresentados na Figura 21, entretanto, contendo HA. Pode-se observar que, bem como na Figura 21, as curvas apresentam um comportamento que pode ser representado com duas ou três constantes de tempo, diferentes da curva do substrato que é apresentado apenas um resistor e uma constante de tempo.

O sg 6 HA e sg padrão HA, apresentam três constantes de tempo, diferente do gráfico da Figura 21, que apresentam apenas duas constantes de tempo. Desta forma, foi possível observar a influência das partículas HA no comportamento eletroquímico do sg 6 HA e sg padrão HA. O sg 1 HA, que na Figura 21 apresentou três constantes de tempo, na Figura 37, apresenta o comportamento de apenas duas constantes de tempo. O sg 7 HA foi o único que seguiu apresentando o mesmo comportamento, de duas constantes de tempo, da Figura 21.

A Figura 38 apresenta as curvas no gráfico de Nyquist para as amostras revestidas com sg 1 HA, sg 6 HA, sg 7 HA e sg padrão HA e comparadas com substrato para 30 min de imersão.

Figura 38 - Gráfico de Nyquist para as curvas dos revestimentos de sg 1 HA, sg 6 HA, sg 7 HA e sg padrão HA, comparados com substrato para 30 min de imersão



Fonte: Autor, 2014

Pode-se observar na Figura 38 que o valor de impedância real, referente ao revestimento, da amostra de sg 7 HA é o maior, seguido pelo sg padrão HA e sg 1 HA. O comportamento do sg padrão HA, no entanto, foi modificado, se comparado com a Figura 22, apresentando um comportamento com quatro resistores.

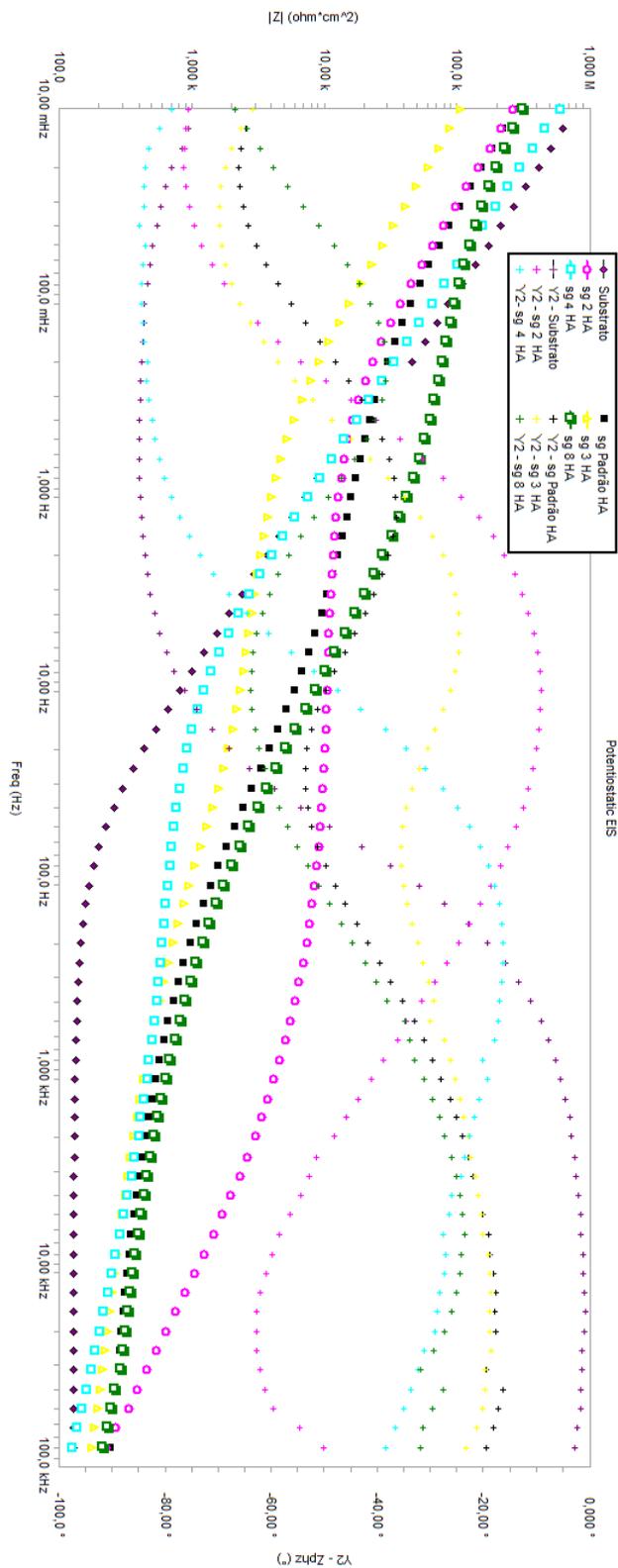
Os gráficos da Figura 37 e Figura 38 mostraram os mesmos comportamentos para as curvas revestida com sg 1 HA, sg 6 HA, sg 7 HA e sg padrão HA. Na curva do sg padrão HA foi possível verificar o aparecimento de uma constante de tempo a mais que na curva para a mesma composição de revestimento de sol-gel sem HA. Provavelmente houve um comportamento de maior porosidade destes revestimentos de sol-gel devido as partículas de HA.

O fato de o sg 1 HA ter apresentado uma constante de tempo a menos nos gráficos da Figura 37 e Figura 38 se comparados com os gráficos da Figura 21 e Figura 22 mostram que a presença da HA modificou o comportamento deste revestimento também. Entretanto as partículas de HA podem ter, neste caso, alterado a estrutura morfológica do revestimento neste primeiro instante, isso pode ter causado uma alteração na medida de EIS, sobrepondo dois resistores do C.E., que ao longo do tempo de imersão são observados de forma separada devido a ocorrência de uma constante de tempo decorrente do R_{POROS} .

Para o sg 7 HA as partículas de HA não apresentaram grandes modificações no comportamento eletroquímico nos instante iniciais de imersão em solução de Ringer ácida, como pode ser visto comparando as Figuras 21 e 37.

A Figura 39 apresenta as curvas no gráfico de Bode para as amostras recobertas com sg 2 HA, sg 3 HA, sg 4 HA, sg 8 HA e sg padrão HA, comparadas com o substrato para 30 min de imersão.

Figura 39 - Gráfico Bode para sg 2 HA, sg 3 HA, sg 4 HA, sg 8 HA e sg padrão HA e para o substrato para 30 de imersão

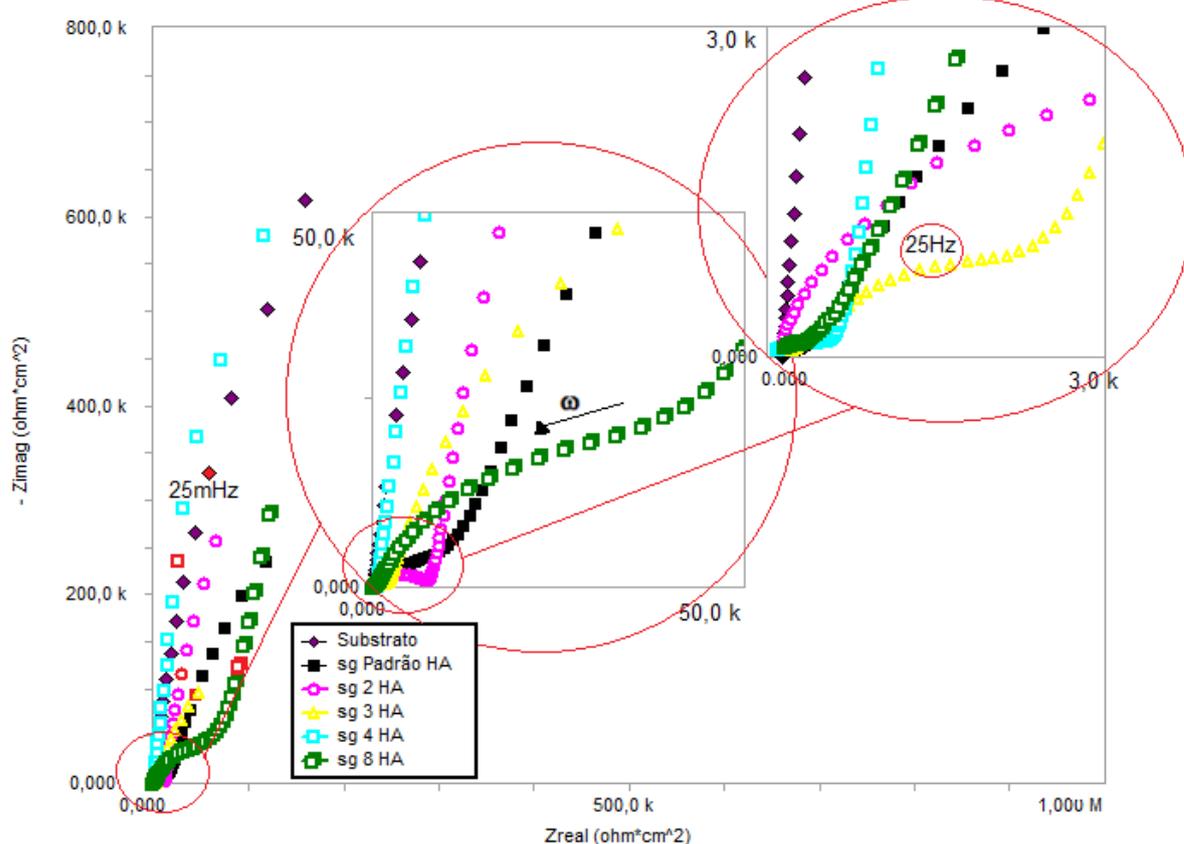


Fonte: Autor, 2014

Todas as curvas dos revestimentos de sol-gel apresentados na Figura 39 mostraram um comportamento representado por três constantes de tempo. Diferente das curvas para o mesmo período e mesmos revestimentos de sol-gel, sem HA, apresentados na Figura 23. Este fato demonstra a influência das partículas de HA contidas no revestimento.

A Figura 40 apresenta as curvas no gráfico de Nyquist para as amostras recobertas com sg 2 HA, sg 3 HA, sg 4 HA, sg 8 HA e sg padrão HA e comparadas com o substrato para 30 min de imersão.

Figura 40 - Gráfico de Nyquist para as curvas dos revestimentos de sg 2 HA, sg 3 HA, sg 4 HA, sg 8 HA e sg padrão HA e comparados com o substrato para 30 min de imersão



Fonte: Autor, 2014

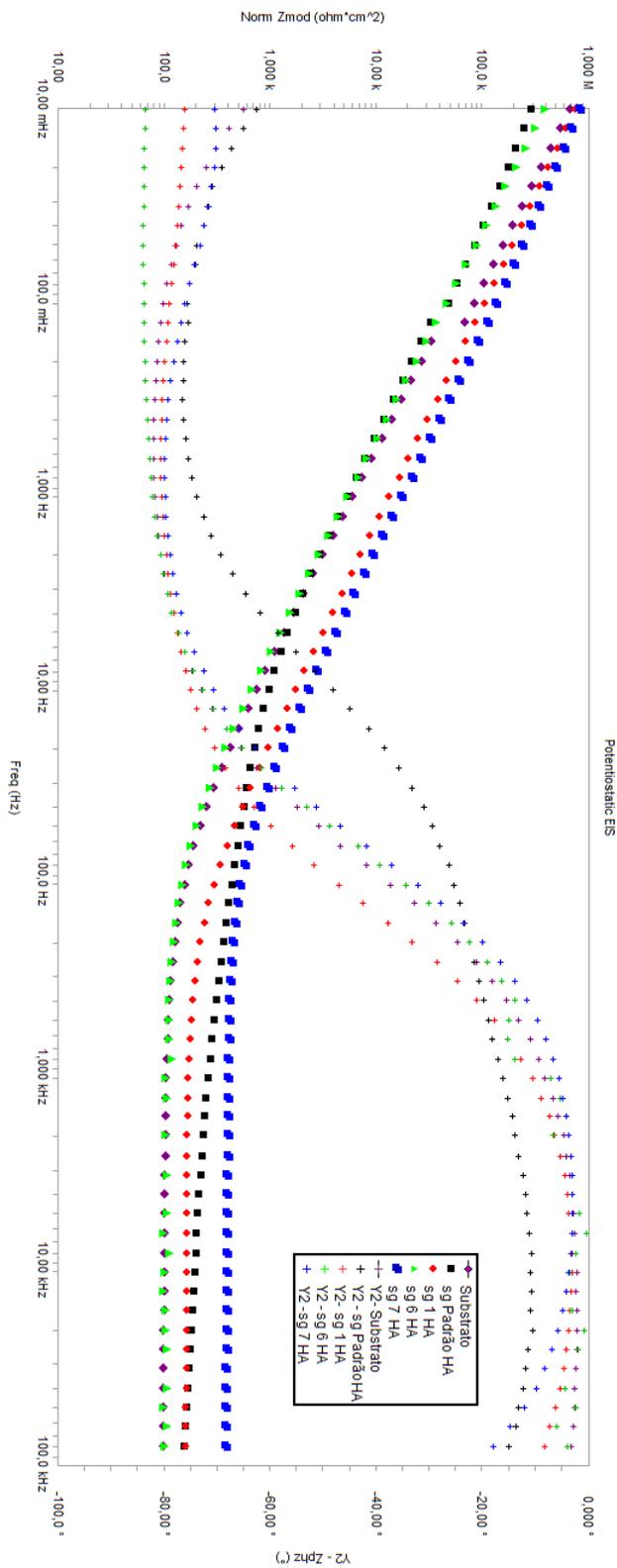
Nota-se, para as curvas da Figura 40, uma nítida diferença em relação ao gráfico da Figura 24, para o sg 2, sg 3, sg 4, sg 8 e sg padrão sem HA em função das constantes de tempo. Constata-se no gráfico de Bode da Figura 39, que apresentam um comportamento eletroquímico de quatro resistores. O revestimento de sg 8 HA foi o que teve maior impedância real relativa ao sol-gel.

Observou-se, como na seção 4.2, que todas as curvas das amostras recobertas com sol-gel apresentaram, mudanças na curva do ângulo de fase,

diferentes da amostra do substrato. Caracterizada pela presença de, pelo menos, uma constante de tempo a mais que a curva do substrato. Nota-se novamente a influência do revestimento no comportamento eletroquímico do substrato.

Após 168h de imersão, os gráficos de Bode obtidos para as amostras revestidas com sg 1 HA, sg 6 HA, sg 7 HA e sg padrão HA e para o substrato, são mostradas na Figura 41.

Figura 41 - Gráfico de Bode para sg 1 HA, sg 6 HA, sg 7 HA e sg padrão HA e para o substrato após o 168h de imersão



Fonte: Autor, 2014

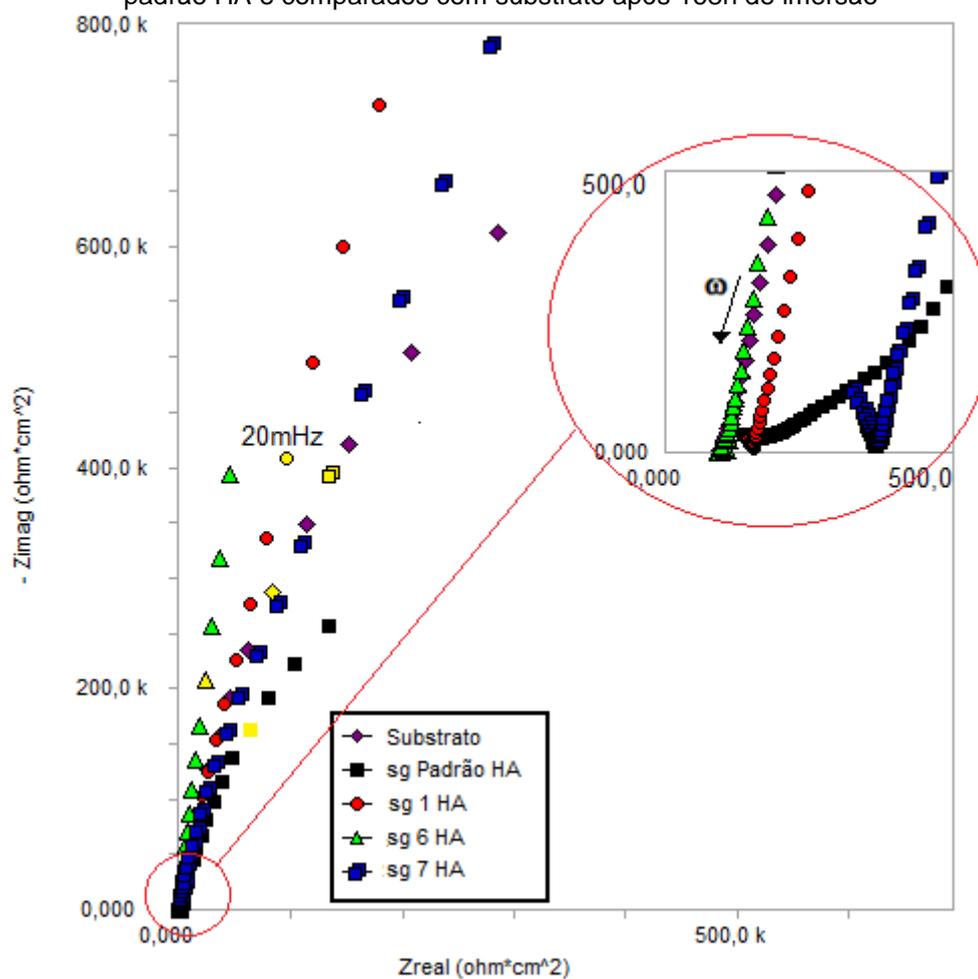
O comportamento das funções de transferência das medidas realizadas durante o período de 168h foi analisado, através da comparação entre a Figura 41 e a Figura 37, que o comportamento dos revestimentos mudou com o passar do tempo.

Na Figura 25 todas as curvas tiveram um comportamento similar ao do substrato, o que também pode-se observar na Figura 41. Entretanto, para o sg padrão HA ainda é nítida a presença de pelo menos, uma componente resistiva a mais que a curva do substrato.

As curvas do módulo de impedância mostraram que os revestimentos de sg 1 HA, sg 7 HA e sg padrão HA apresentam ainda um valor de impedância maior na região de altas frequências, 100 Hz a 100 kHz, que o da curva do substrato. Revelando a presença do revestimento após o período de 168h de imersão.

A Figura 42 mostra o comportamento das curvas, no gráfico de Nyquist, para o sg 1 HA, sg 6 HA, sg 7 HA e sg padrão HA e comparados com o substrato após 168h de imersão.

Figura 42 - Gráfico de Nyquist para as curvas dos revestimentos de sg 1 HA, sg 6 HA, sg 7 HA e sg padrão HA e comparados com substrato após 168h de imersão



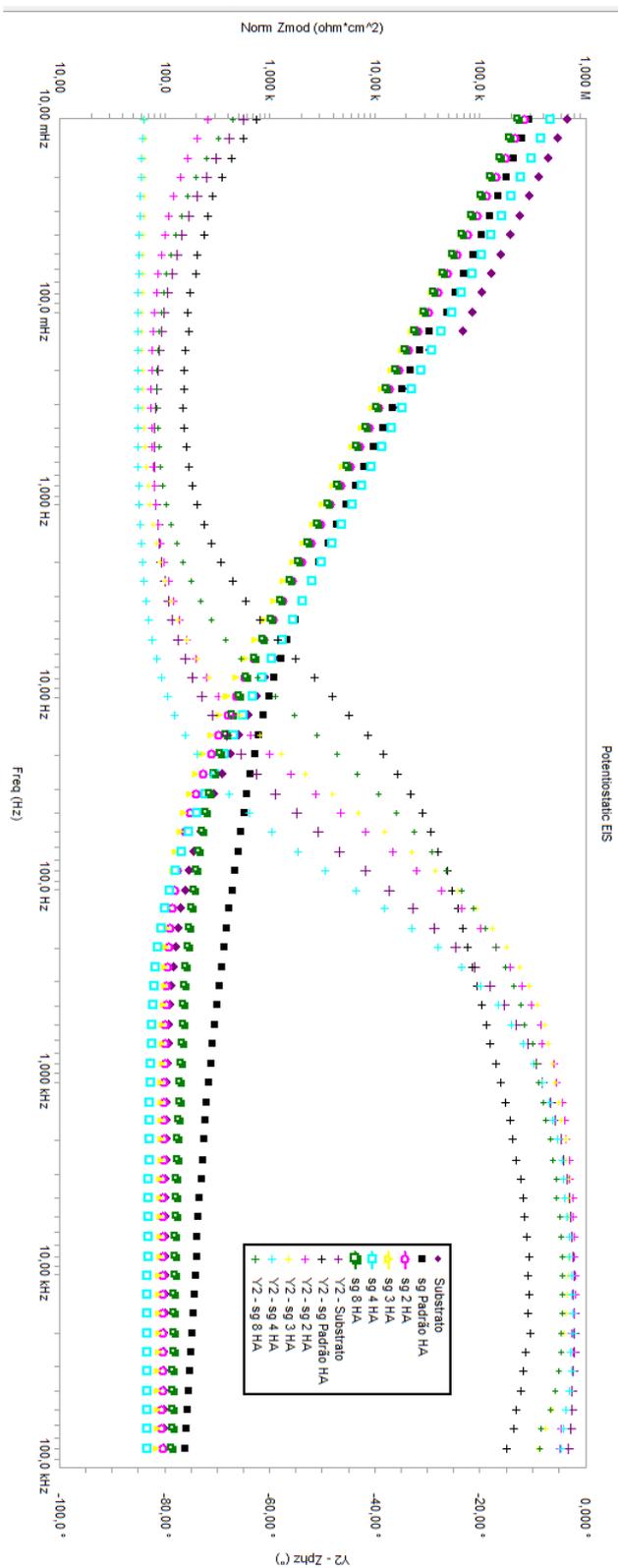
Fonte: Autor, 2014

Notou-se, na Figura 42 que a impedância real referente aos revestimentos diminuiu com o passar do tempo.

Comparando esta figura com a Figura 26, se pode observar que a impedância real para os revestimentos de sg 7 HA e sg padrão HA é menor para os revestimentos de sol-gel com HA do que os sem HA, após 168h de imersão.

A Figura 43 apresenta o gráfico de Bode para as curvas das amostras revestidas com sg 2 HA, sg 3 HA, sg 4 HA, sg 8 HA e sg padrão HA e para o substrato após 168h de imersão.

Figura 43 - Gráfico de Bode para sg 2 HA , sg 3 HA, sg 4 HA, sg 8 HA e sg padrão HA e substrato após 168h de imersão

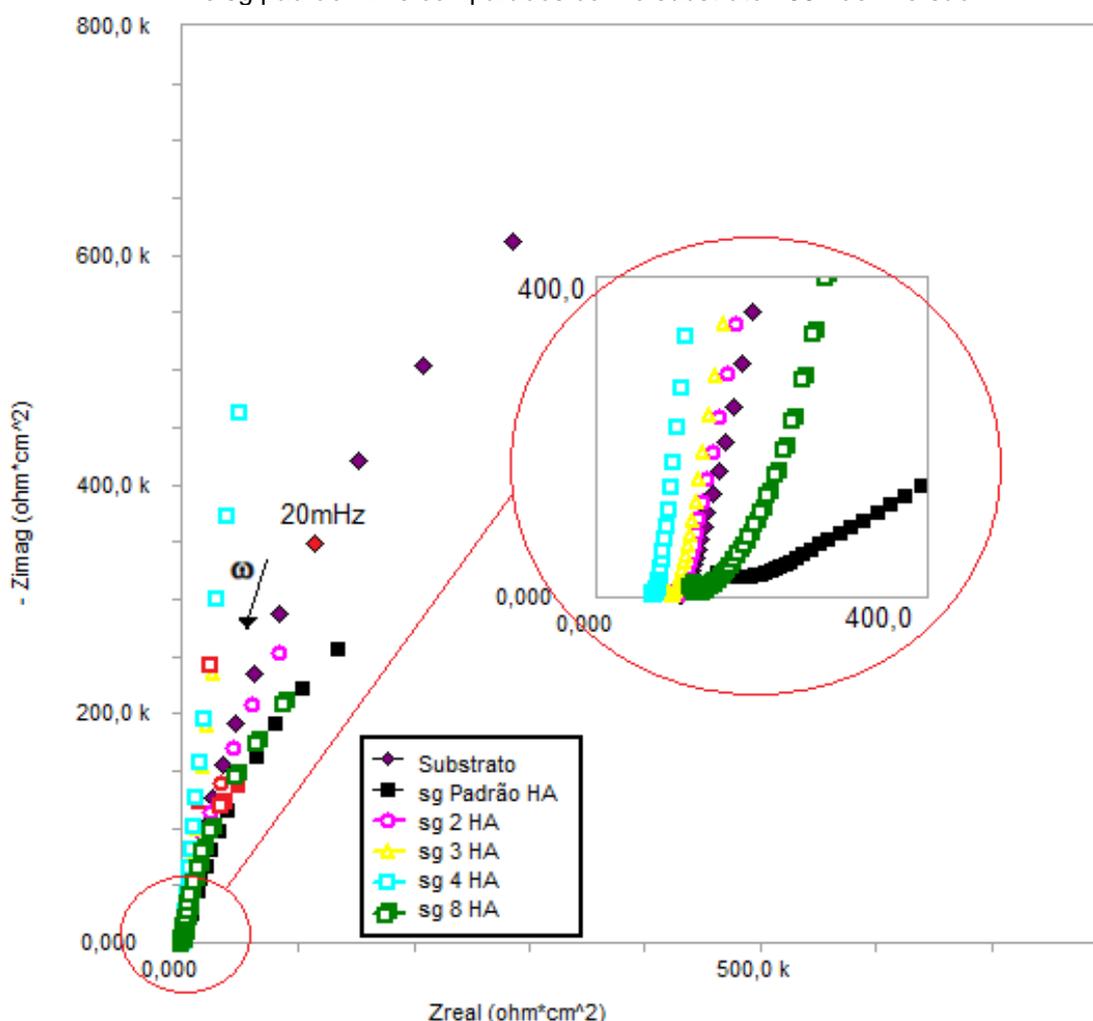


Notou-se, através da Figura 43 que as curvas apresentam um comportamento similar a curva do substrato, quanto as constantes de tempo, se comparadas as suas respectivas curvas em instantes iniciais de imersão (Figura 39).

Comparando as curvas do sg 2 HA, sg 3 HA, sg 4 HA e sg 8 HA (Figura 43) e sg 2, sg 3, sg 4 e sg 8 sem HA (Figura 27) nota-se um comportamento, quanto as constantes de tempo, similar em ambos os gráficos.

A Figura 44 mostra as curvas de Nyquist para as amostras recobertas com sg 2 HA, sg 3 HA, sg 4 HA, sg 8 HA e sg padrão HA, e comparadas ao do substrato após 168 horas de imersão no eletrólito.

Figura 44 - Gráfico de Nyquist para as curvas dos revestimentos de sg 2 HA, sg 3 HA, sg 4 HA, sg 8 HA e sg padrão HA e comparados com o substrato 168h de imersão



Pode-se observar, na Figura 44, que a impedância real referente ao revestimento, de todas as curvas, reduziu com o passar do tempo, comparando com as curvas referentes a 30 min de imersão no eletrólito (Figura 40). A impedância do

sg padrão HA foi a maior, observada neste último período, demonstrando sua menor degradação final.

Ao comparar as curvas das amostras com sg 2 HA, sg 3 HA, sg 4 HA e sg 8 HA do gráfico da Figura 44, com sg 2, sg 3, sg 4, sg 8 na Figura 28, sem HA, pode-se notar a menor impedância real final dos revestimentos sem HA.

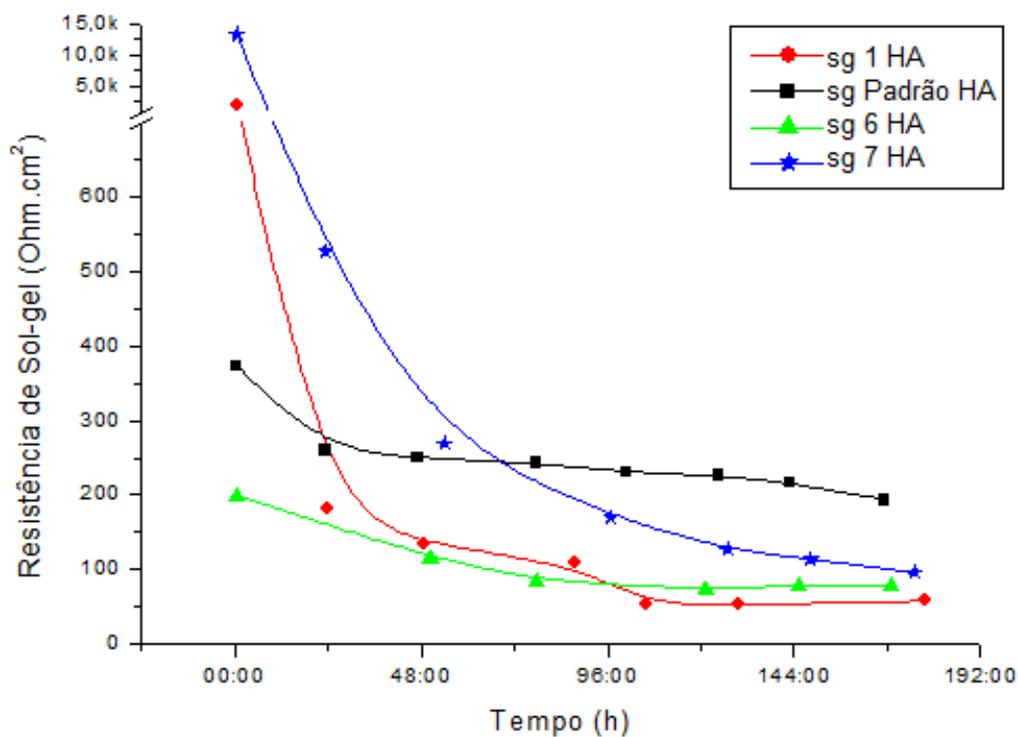
Nota-se novamente, nas Figuras 41, 42, 43 e 44, que as curvas das amostras recobertas e contendo HA mostraram-se similares à da amostra de substrato de Ti sem o recobrimento, demonstrando a degradação do sol-gel após o tempo total de imersão.

As curvas do revestimento com HA apresentam normalmente três constantes de tempo, conforme o C.E. da Figura 29 (c), nos períodos iniciais de imersão. Maior frequência se comparadas com as amostras sem HA. A frequência desta constante de tempo adicional também pode ser vista nas tabelas do Anexo A.

Pode-se atribuir este comportamento a maior atividade nos poros do sol-gel com as partículas de HA. Desta forma, foi possível observar uma maior permeabilidade nos revestimentos com HA do que os que não a contém e, também, maiores tensões mecânicas no revestimento com as partículas, como pode ser observado nas análises morfológicas de MEV (Seção 4.4, Figura 55).

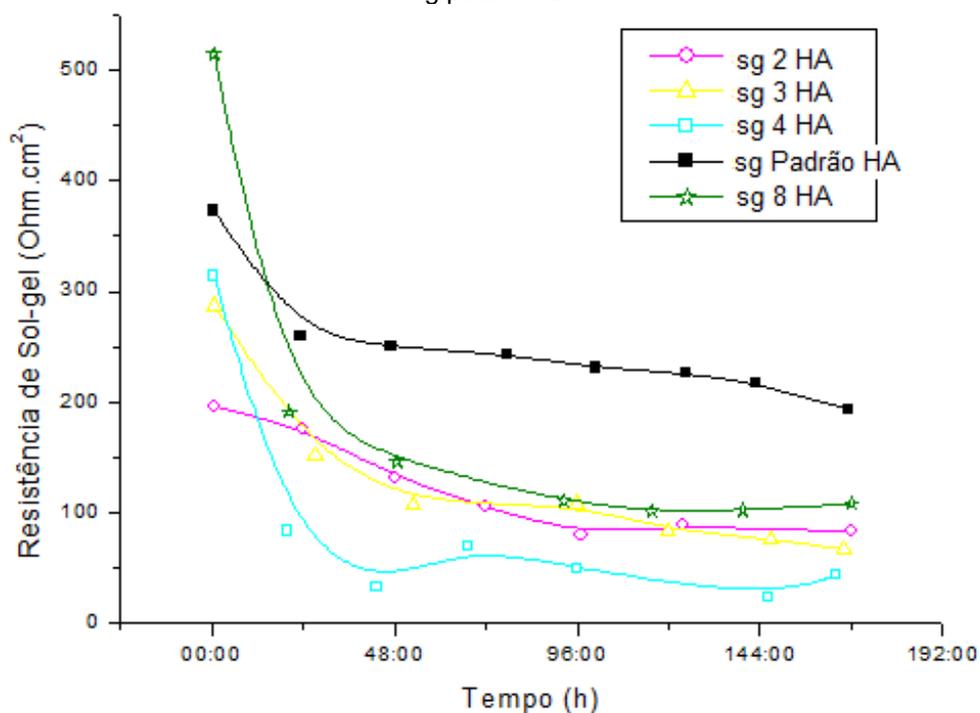
As Figuras 45 e 46 mostram a taxa de degradação com o decorrer do tempo para os revestimentos de sol-gel, contendo HA.

Figura 45 - Gráfico da degradação com o tempo de imersão do sg 1 HA, sg 6 HA, sg 7 HA e sg padrão HA



Fonte: Autor, 2014

Figura 46 - Gráfico da degradação com o tempo de imersão do sg 2 HA, sg 3 HA, sg 4 HA, sg 8 HA e sg padrão HA



Fonte: Autor, 2014

O revestimento de sg 7 HA (dobro da composição de acetoacetato de etila) apresentou uma taxa de degradação elevada até as primeiras 48h, com uma queda

da ordem de 25 vezes no valor da resistência para as primeiras 24h e uma redução de 2 vezes após 48h. Depois deste período, comportou-se com uma degradação gradual, em torno de 20% de queda para a resistência a cada 24h. Porém, ao final do período de 168h, ele permanece com uma resistência elétrica na faixa de 95,9 Ohm. Este valor é, entretanto, 4 vezes menor que a resistência final apresentada para o sg 7 sem HA, na seção 4.1.

O sg 1 HA (metade da concentração de GPTMS) degrada-se de forma acelerada nas primeiras 24h, diminuindo sua resistência em uma ordem de aproximadamente 11 vezes do valor inicial. Ao atingir 48h, sua resistência reduz em 26% do valor da última medida. E permaneceu degradando-se até 96h, após não apresentou mais variações significativas em sua resistência. A resistência final do sg 1 HA, para as 168h de imersão ficou em torno de 58,38 Ohm. O sg 1 sem HA apresentou uma resistência final 17% menor que a do revestimento com HA.

O sg padrão HA não apresenta uma queda acentuada na resistência elétrica no período de 30 min de exposição ao eletrólito, reduzindo em, aproximadamente, 30% do seu valor. Para os períodos seguintes, a redução de sua resistência gira em torno de 5%. Nas últimas horas 168h de imersão, apresenta uma queda de 11% da resistência, permanecendo, então com uma resistência final de 193 Ohm. A maior R_{SG} final para os revestimentos com HA. Uma resistência 3,5 vezes menor do que a apresentada para o revestimento padrão sem HA.

O sg 6 HA, inicia com uma resistência de 199 Ohm, próximo ao valor da resistência final do sg padrão HA. A queda de resistência para após 48h é de aproximadamente 41%, diminuindo esta taxa até um valor 84,5 Ohm para 72h de imersão. Não apresentando mais redução significativa na resistência após este período. O valor final de sua R_{SG} é de 78,99 Ohm. Um valor 15% maior do que o apresentado para o sg 6 (sem HA) no período final.

O sg 4 HA, possui uma resistência inicial de 314 Ohm e apresenta uma queda de aproximadamente 4 vezes no seu valor para as primeiras 24h. Assim como foi visto para o sg 4 sem HA, após as primeiras 24h o revestimento já está degradado. As variações da R_{SG} que ocorrem após 24h de imersão na curva de degradação do sg 4 HA, podem ser justificadas pelas partículas de HA, que após dispersas no eletrólito devido a degradação do mesmo se depositavam por gravidade na superfície da amostra, isso provavelmente causava uma alteração nas medidas do

$R_{\text{sol-gel}}$. Zheludkevich et al. (2005) citam comportamento similar em suas medidas e justificam com o bloqueio dos poros do sol-gel. ¹²⁴

O sg 8 HA, iniciam com uma resistência de 515 Ohm. Apresenta uma queda acentuada, na ordem de 2,7 vezes para as primeiras 24h. Nas horas de imersão que seguem, apresenta reduções menores de 30%, até 96h. Após este período não tem mais variações significativas, finalizando, o período de 168h, em 107,9 Ohm. Resistência 23% maior que a apresentada para esta composição de sg 8 sem HA.

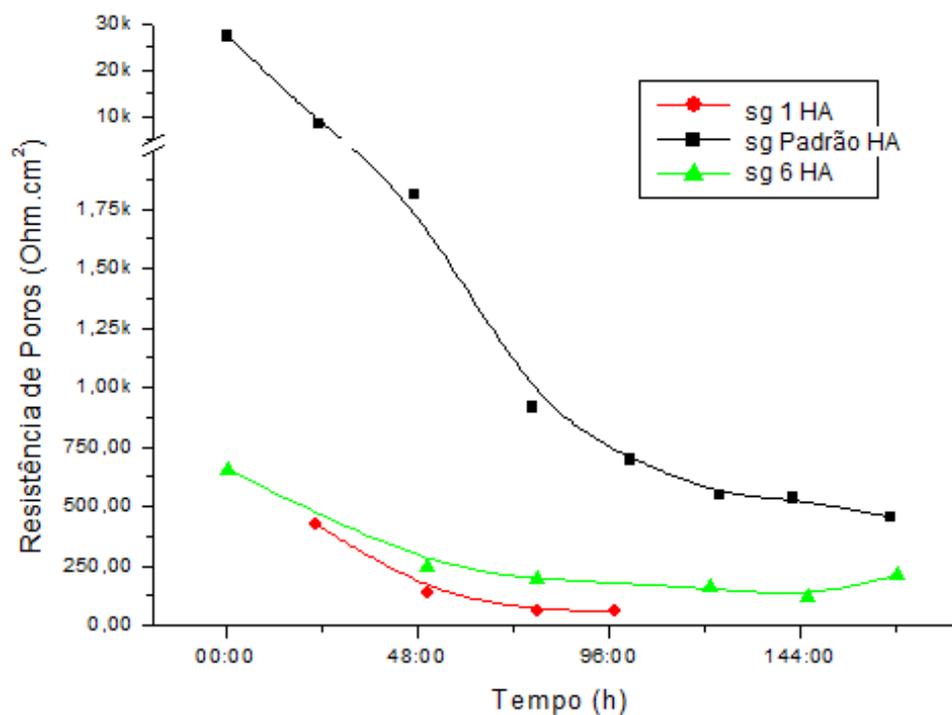
O valor inicial de resistência para o sg 2 HA, é de 196 Ohm. Apresenta uma redução da resistência de, aproximadamente 10% para as primeiras 24h. Para as 72h seguintes, apresenta uma redução sempre inferior a 25%, chegando a um valor de 80 Ohm. Após este período não apresenta mais variações significativas no valor da resistência. Valor 30% maior do que a resistência elétrica final do sg 2 sem HA.

O sg 3 HA, tem uma R_{SG} inicial de 287 Ohm que apresenta uma redução na ordem de 47% em sua resistência inicial nas primeiras 24h. Após um período de 72h permanecem com uma resistência da ordem de 107 Ohm por 24h. Após 96h de imersão teve uma queda de 22,5% na sua resistência. Nos períodos seguintes apresentou reduções na ordem de 10% de seu valor. Permanecendo com uma resistência elétrica de 66,5 Ohm até as 168h de imersão. Um valor 15% maior do que o apresentado para o sg 3 sem HA.

Ballarre et al. (2008) descreve que as quedas na resistência no revestimento podem ser atribuídas à dissolução de partículas, deixando as regiões próximas com rachaduras. ¹²¹

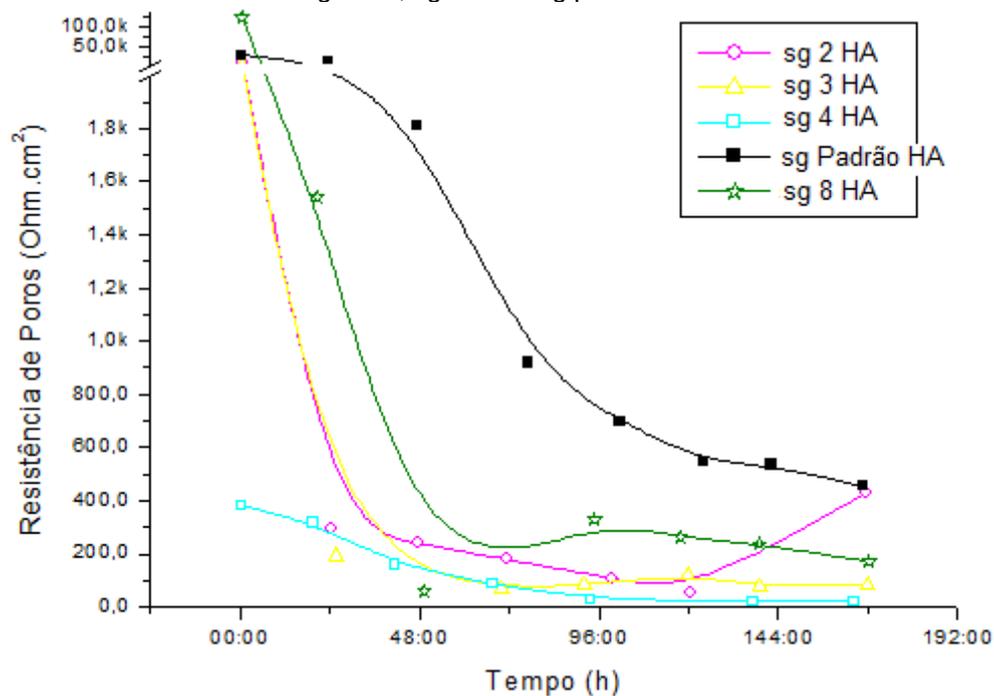
As Figuras 47 e 48 apresentam o comportamento da componente R_{POROS} dos sistemas, com o passar do tempo.

Figura 47 - Gráfico do comportamento da componente R_{POROS} , com o tempo, para sg 1 HA, sg 6 HA e sg padrão HA



Fonte: Autor, 2014

Figura 48 - Gráfico do comportamento da componente R_{POROS} , com o tempo para sg 2 HA, sg 3 HA, sg 4 HA, sg 8 HA e sg padrão HA



Fonte: Autor, 2014

A curva do sg 7 HA, não foi apresentada no gráfico da Figura 47 porque apresentou este comportamento apenas em um dia de avaliação.

Os recobrimentos de sg 1 HA, sg 4 HA e sg 6 HA, apresentaram um valor menor de R_{POROS} para os períodos iniciais se comparado com as demais curvas. Os revestimentos de sg 2 HA, sg 3 HA e sg 8 HA, mostraram um valor inicial alto para a resistência desta componente, mas após as primeiras 24h tiveram uma queda para valores próximos do sg 1 HA, sg 4 HA e sg 6 HA.

O comportamento da componente R_{POROS} segue a mesma tendência da degradação do revestimento, com uma queda acentuada nos primeiros instantes de exposição a solução.

As curvas do sg 4 HA e sg 6 HA, tiveram uma degradação acentuada do revestimento, apresentando valores mais baixos de resistências após, 24h para o sg 4 HA, e, 72h para o sg 6 HA. Entretanto, a componente relativa a atividades nos poros não teve valores expressivo neste período. Demonstrou, assim, que a fragilidade destes dois revestimentos provavelmente não está ligada a uma alta atividade nos poros.

O sg 1 HA não apresentou a componente R_{POROS} para os primeiros instantes de imersão. No entanto, apresentou o maior valor de resistência inicial, com exceção do sg 7 HA que apresentou a componente referente a atividade nos poros apenas para 96h de imersão. Para as horas seguintes, até 96h a componente R_{POROS} apareceu para o sg 1 HA. Desta forma, pode se acreditar que o valor das componentes referentes a atividade nos poros e ao revestimento podem estar sobrepostos na curva do sg 1 HA, e não foi possível mensura-las separadamente para o momento inicial.

O sg padrão HA apresenta um diminuição gradual da componente R_{POROS} , quando comparado aos demais. Mesmo comportamento que pôde ser observado para a degradação do revestimento.

O sg 7 HA não apresentou um comportamento para constante de tempo referente a atividade nos poros. Esta componente também não apareceu para este revestimento sem HA. A maior concentração de acetoacetato de etila, que atua como agente quelante, pode ter reduzido a quantidade de poros.

A Tabela 9 mostra a taxa de degradação dos revestimentos contendo HA e o comportamento da componente R_{POROS} , ajustados através da linha de tendência, apresentados, com suas respectivas retas, no ANEXO B.

Tabela 9 - Equações da linha de tendência para a degradação dos revestimentos de sol-gel contendo HA e comportamento da componente R_{POROS}

Revestimento	Taxa de degradação	R^2	Comportamento de R_{POROS}	R^2
sg 1 HA	$y = 1193,2x^{-1,785}$	0,8961	$y = 397,7x^{-1,493}$	0,9385
sg 2 HA	$y = 215,96x^{-0,512}$	0,9166	$y = 2703,1x^{-1,804}$	0,6218
sg 3 HA	$y = 267,27x^{-0,718}$	0,9775	$y = 1425,2x^{-1,773}$	0,7077
sg 4 HA	$y = 215,81x^{-1,045}$	0,7171	$y = 785,58x^{-0,576}$	0,9517
sg padrão HA	$y = 346,87x^{-0,263}$	0,9108	$y = 24816x^{-2,088}$	0,9606
sg 6 HA	$y = 177,52x^{-0,54}$	0,8813	$y = 514,61x^{-0,763}$	0,7454
sg 7 HA	$y = 6105,9x^{-2,39}$	0,8942	-----	-----
sg 8 HA	$y = 172,84x^{-0,286}$	0,9894	$y = 1084,9x^{-1,142}$	0,8636

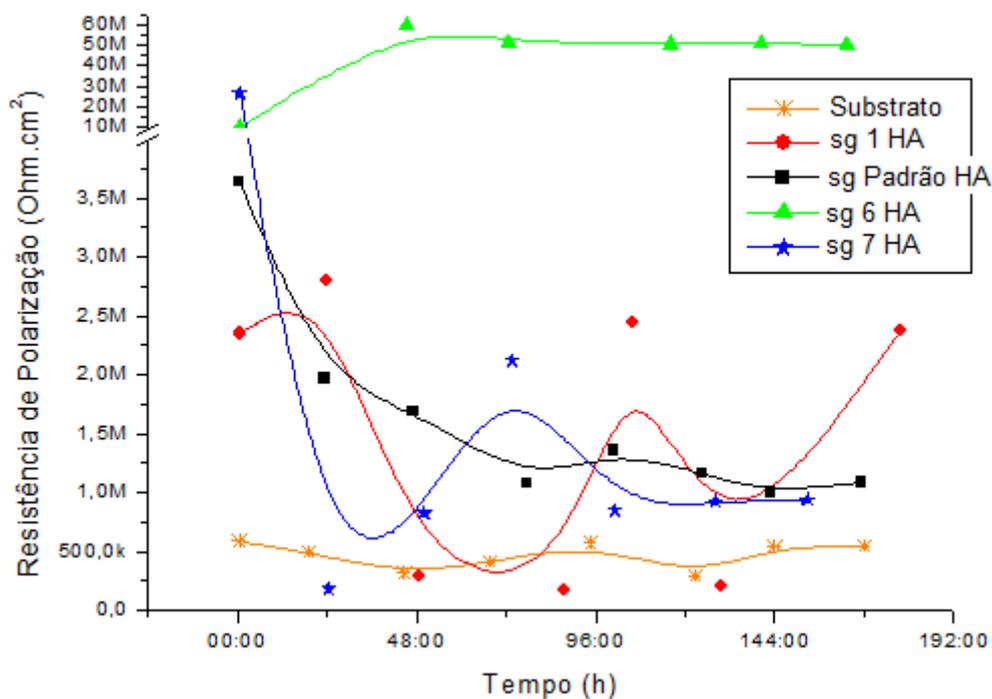
Fonte: Autor, 2014

Nota-se, comparando com a Tabela , que mais composições de sol-gel apresentaram um comportamento para a componente referente as atividades nos poros. Este fato pode ser atribuído a presença da HA, que favoreceu a permeabilidade do revestimento.

Zheludkevich et. al. (2005 e 2012) citam que a adição de partículas no revestimento de sol-gel contribuem para a perda das propriedades de barreira desta camada.^{124,147}

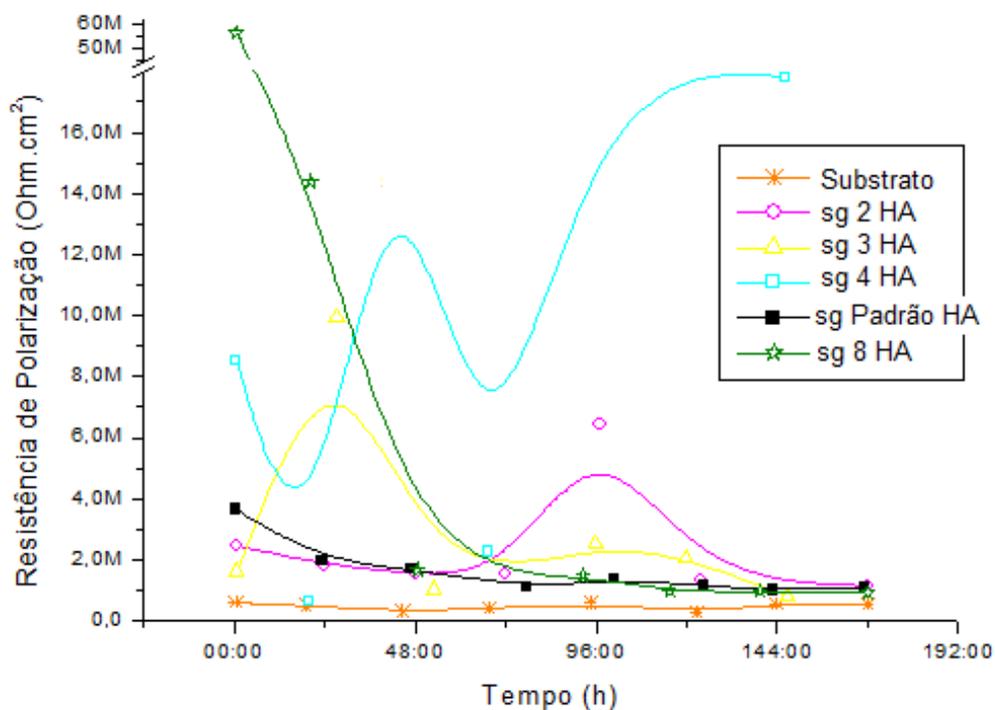
As Figura 49 e 50 apresentam o comportamento da resistência de polarização ao longo do tempo.

Figura 49 - Gráfico da resistência de polarização em função do tempo para as amostras com sg 1 HA, sg 6 HA, sg 7 HA e sg padrão HA, e para o substrato



Fonte: Autor, 2014

Figura 50- Gráfico da resistência de polarização em função do tempo para as amostras com sg 2 HA, sg 3 HA, sg 4 HA, sg 8 HA e sg padrão HA. e para o substrato



Fonte: Autor, 2014

Pode-se observar pelo gráfico da Figura 49 que a amostra revestida com sg 6 HA apresenta um elevado valor para a resistência de polarização em todos os

momentos, mostrando então a alta permeabilidade do revestimento, que permite a formação um camada de óxido no substrato de titânio com resistência de polarização elevada, permanecendo durante as 168h de imersão.

A amostra de sg padrão HA demonstra um caráter de processo corrosivo apenas para 24h de exposição, caracterizado pela queda na curva de polarização. Esta mesma queda pode também ser observada na amostra com sg 7 HA, entretanto, após 72h há um aumento na resistência de polarização, que cai novamente às 96h. Caracterizando o crescimento de um óxido que não teve estabilidade.

A amostra de sg 1 HA também apresenta oscilações nos valores da resistência de polarização com o tempo, caracterizando, da mesma forma, o crescimento de um óxido sem estabilidade suficiente para se manter durante o período de análise.

A resistência de polarização da amostra com sg 8 HA, na Figura 50, tem uma queda acentuada em 24h, caracterizando um processo corrosivo. A partir de 48h tem um comportamento similar ao substrato.

As amostra com sg 2 HA, sg 3 HA, e sg 4 HA, assim com a de sg 1 HA, mostraram oscilações nos valores de suas resistências de polarização, caracterizando o crescimento de óxidos não estáveis no substrato durante o período da análise.

A Tabela 10 mostra os percentuais de degradação de cada composição de revestimento de sol-gel com HA para as primeiras 48h e para o período final, de 168h de imersão em solução de Ringer ácida e também a resistência final em Ohm.

Tabela 10 - Percentual de degradação do revestimento de sol-gel com HA após 48h e 168h de imersão em solução de Ringer ácida e resistência final (Ohm) para cada composição

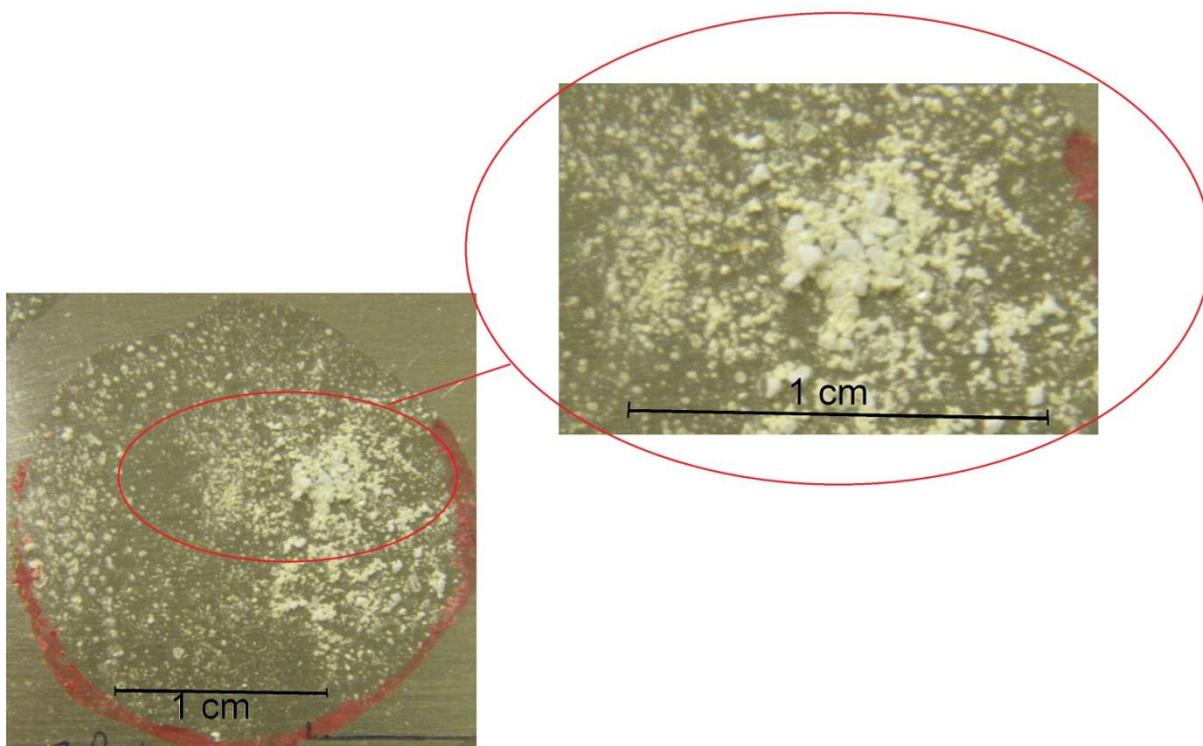
Composição do sol-gel	Degradação primeiras 48h (%)	Resistência final (Ohm)	Degradação final (%)
1 HA	93,5	58,4	97,1
2 HA	32,8	82,4	58,0
3 HA	62,6	66,5	76,8
4 HA	89,7	43,5	86,1
Padrão HA	32,9	193,0	48,2
6 HA	43,8	79,0	61,6
7 HA	98,0	95,9	99,3
8 HA	71,6	107,9	79,0

Fonte: Autor, 2014

Pode-se constatar novamente, que a maior taxa de degradação é observada nos períodos iniciais. Ao final do período total de imersão, apenas o sol-gel 1 e 7 com HA tiveram mais de 90% de degradação sugerindo assim maior liberação de medicamento que os demais. O sg 2HA e sg padrão HA foram os que apresentaram menor degradação final, inferior a 60%, indicando uma aplicação mais apropriada para um período maior de dosagem de medicamentos. O sg 3 HA, sg 4 HA, sg 6 HA e sg 8 HA tiveram uma degradação final entre 61 e 86,1%, o que demonstram a possibilidade de utilização para um período de dosagem de medicamentos superior a 1 semana.

A Figura 51 mostra a fotografia da placa de titânio recoberta com sg 8 HA após 168h de exposição a solução de Ringer ácida.

Figura 51 - Foto da amostra de sg 8 HA após o período de 168h de imersão



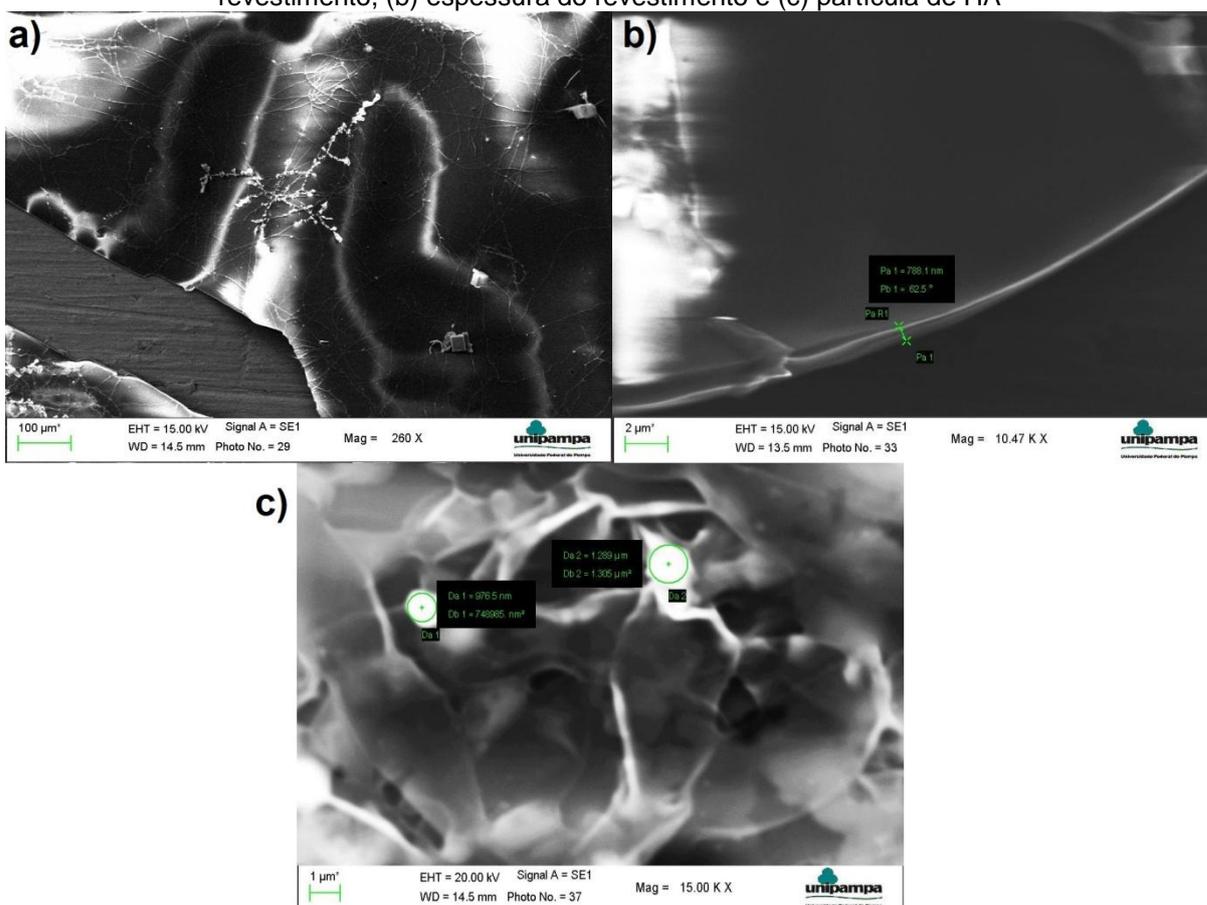
Fonte: Autor, 2014

Pode-se notar na Figura 51 que mesmo após o período estipulado para as análises, que as partículas de HA ainda permanecem na amostra. No detalhe observa-se uma coloração alaranjada sobre a HA, que caracteriza a presença do revestimento de sol-gel sobre esta.

4.5. Análise Morfológica por Microscopia Eletrônica de Varredura

A Figura 52 mostra as análises de MEV realizadas para as amostras com sol-gel e HA, a Figura 52 (a) apresenta uma região com a degradação do revestimento de sol-gel, (b) a espessura do revestimento e (c) mostra as partículas de HA no sol-gel.

Figura 52 - Análises realizadas no MEV para amostras revestidas com o sg HA (a) degradação do revestimento, (b) espessura do revestimento e (c) partícula de HA



Fonte: Autor, 2014

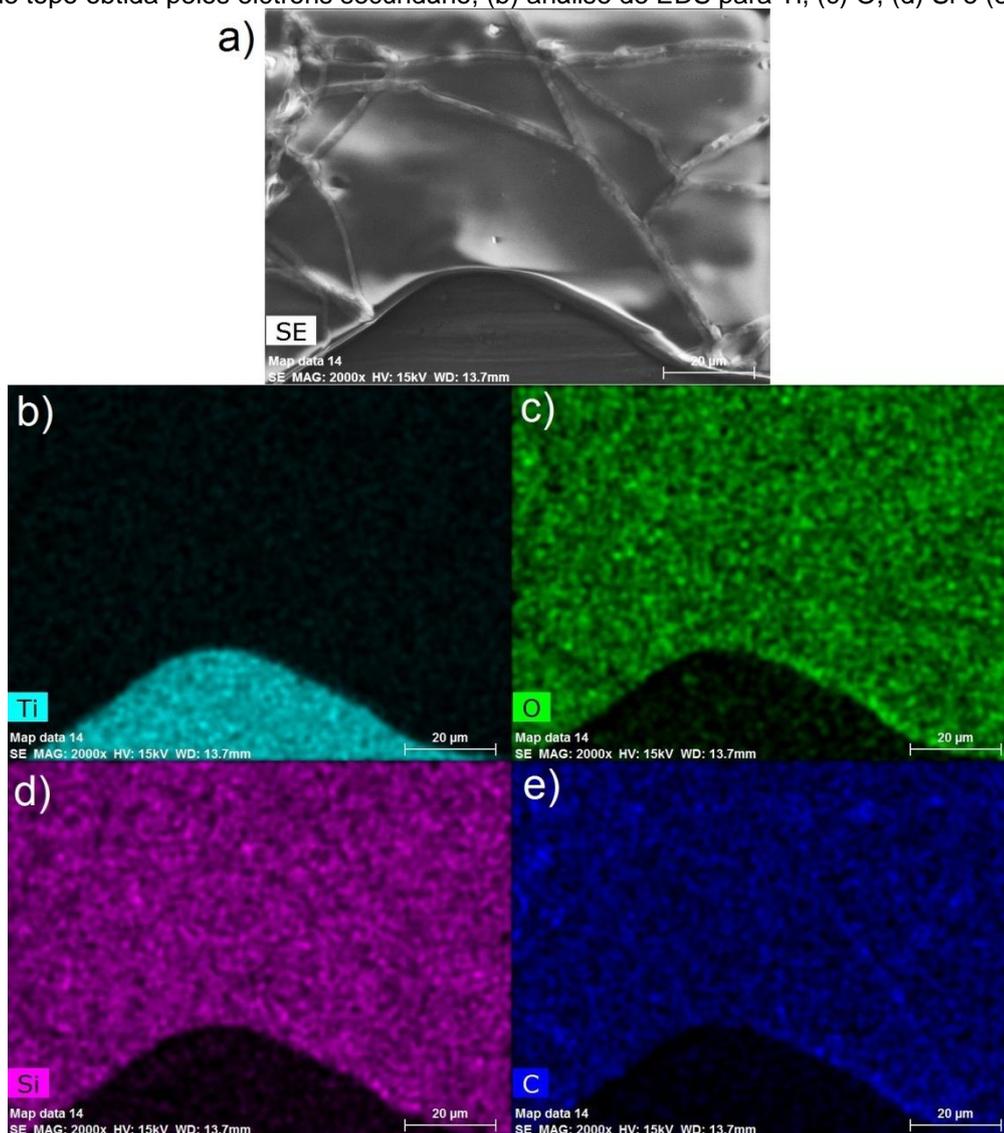
A Figura 52 (a) mostra uma área onde aconteceu a degradação do revestimento sol-gel, a região mais condutora é o titânio que ficou exposto ao eletrólito. A Figura 52 (b) mostra a espessura de 788 nm para o revestimento após a análise. No período anterior a exposição a solução ácida, o sol-gel padrão possui uma espessura de 5 a 4 μm.¹²⁵

As partículas de HA apresentadas na Figura 52 (c), com um tamanho de aproximadamente 976,5 a 1200 nm, 13,8 vezes maior do que o tamanho das partículas encontradas na análise de raios X. Este fato, pode ser justificado pela

absorção de água das partículas e/ou devido a não realização de seleção de tamanhos das partículas para a mistura no revestimento.

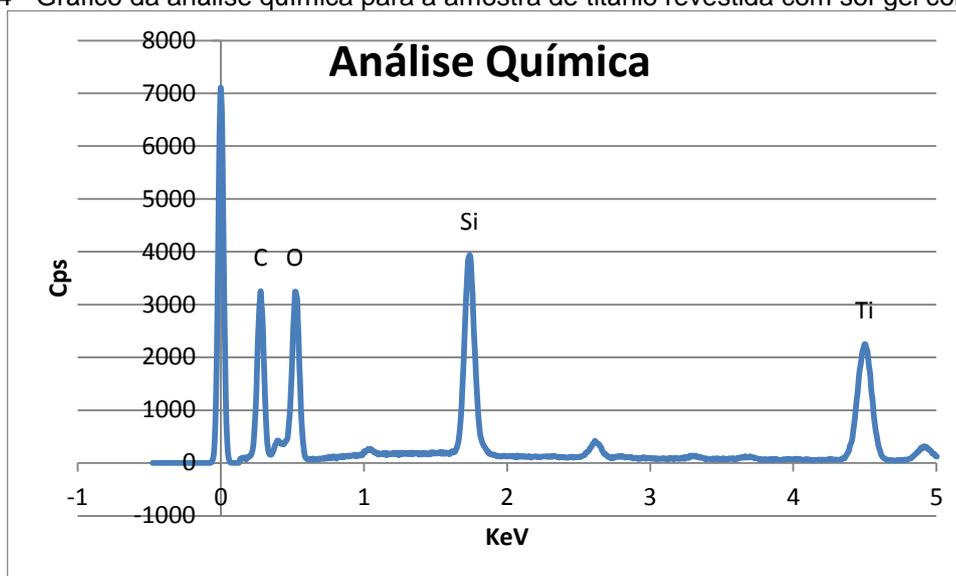
A Figura 53 apresenta as análise química de EDS realizadas para a imagem na figura (a) e a Figura 54 apresenta o gráfico da análise química dos elementos presentes na amostra.

Figura 53 - Análise de MEV realizada para uma placa recoberta com sol-gel contendo HA. (a) imagem de topo obtida pelos elétrons secundário, (b) análise de EDS para Ti, (c) O, (d) Si e (e) C



Fonte: Autor, 2014

Figura 54 - Gráfico da análise química para a amostra de titânio revestida com sol-gel contendo HA

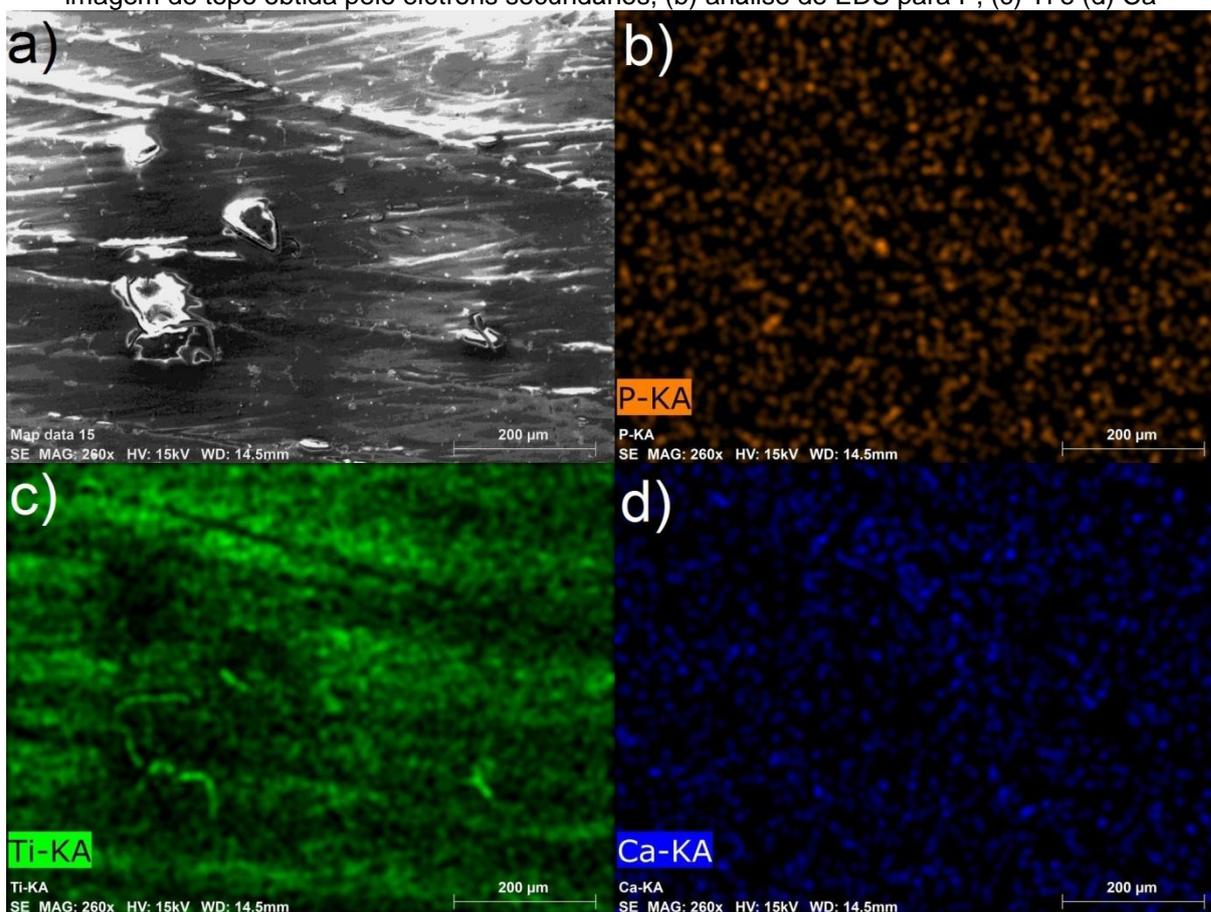


Fonte: Autor, 2014

Na Figura 53 pode-se observar a presença de O (c), Si (d), e C (e) na região mais clara da Figura (a), componentes presentes no revestimento de sol-gel. Na Figura (b) nota-se que a região mais escura refere-se ao Ti. A Figura 54 confirma o resultado apresentado na Figura 53.

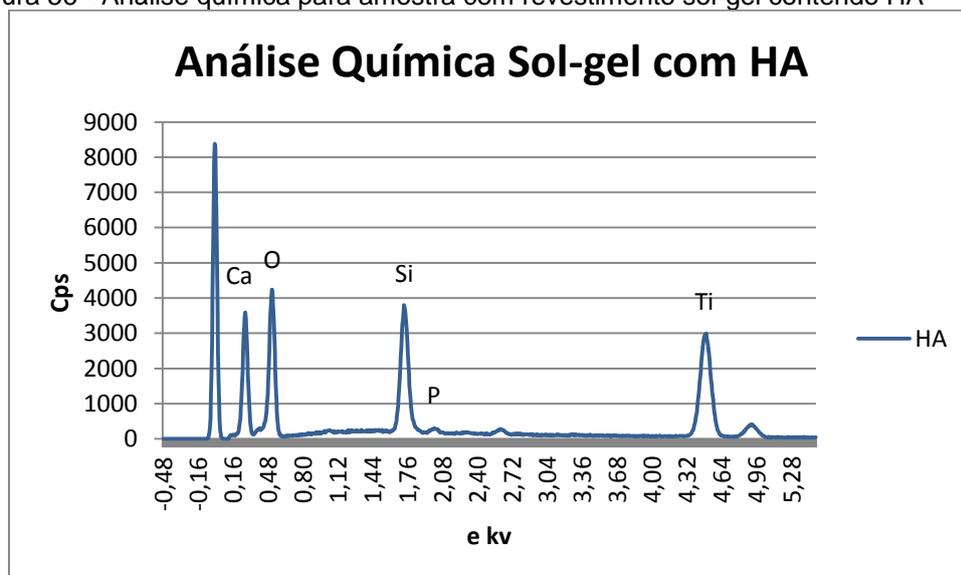
A Figura 55 mostra a imagem adquirida por MEV para a amostra de titânio revestida com sol-gel contendo HA, sobre uma partícula de HA e a Figura 56 mostra a análise química por EDS para esta região.

Figura 55 - Análise por MEV para a amostra revestida com revestimento de sol-gel contendo HA (a) imagem de topo obtida pelo elétrons secundários, (b) análise de EDS para P, (c) Ti e (d) Ca



Fonte: Autor, 2014

Figura 56 - Análise química para amostra com revestimento sol-gel contendo HA



Fonte: Autor, 2014

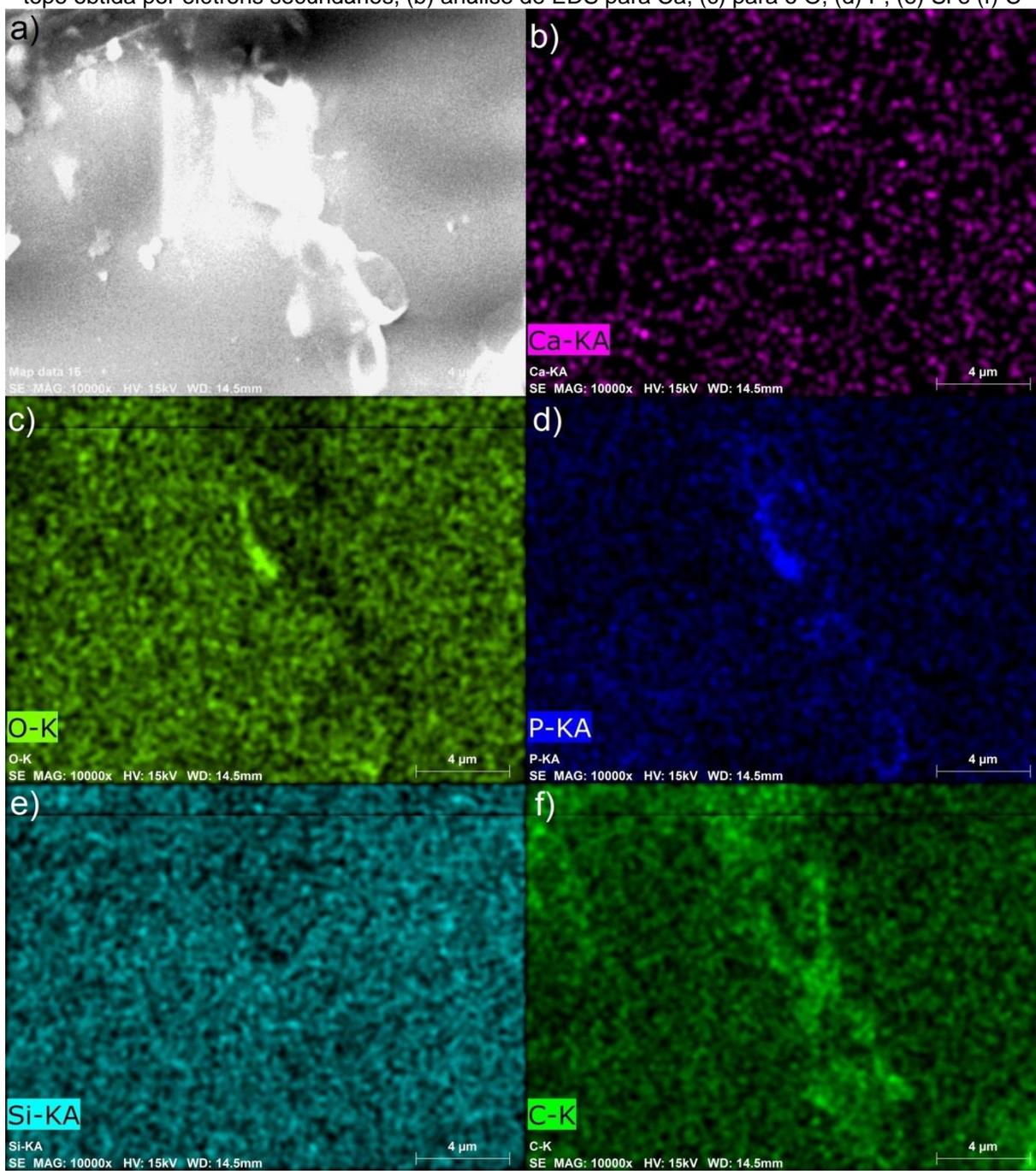
Foi possível observar através das imagens da Figura 55 (a) a presença de partículas de HA, a Figura 55 (b) mostra, através de análise química por EDS a

presença de moléculas de fósforo sobre a região onde apareceram as partículas, (c) mostrou ausência de titânio e (d) a presença de cálcio na região onde observou-se a presença das partículas de HA. A Figura 56 mostra o gráfico da análise química, comprovando os resultados vistos na Figura 55.

Na Figura 55 (a e c) também foi possível verificar a presença de micro-trincas na região ao redor das partículas de HA.

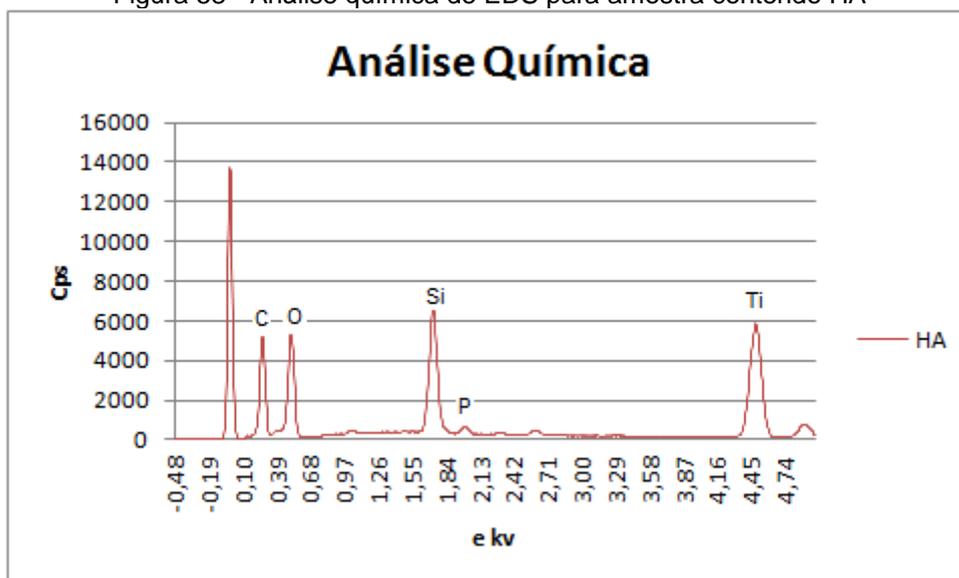
A Figura 57 mostra uma imagem de EDS para uma maior ampliação da mesma região da amostra vista na Figura 55. Onde (a) mostra a imagem obtida por elétrons secundários, (b) a análise química para o elemento cálcio, (c) o elemento oxigênio, (d) o elemento fósforo, (e) o elemento silício e (f) o elemento carbono.

Figura 57 - Análise de MEV para amostra com revestimento de sol-gel contendo HA. (a) Imagem de topo obtida por elétrons secundários, (b) análise de EDS para Ca, (c) para o O, (d) P, (e) Si e (f) C



Fonte: Autor, 2014

Figura 58 - Análise química de EDS para amostra contendo HA



Fonte: Autora, 2014

Foi possível notar, na Figura 57 (b), a presença de cálcio, (c) fósforo, (d) oxigênio e (f) carbono na região onde encontra-se a partícula da Figura 53 (a). Pôde-se observar também, na Figura 57 (e), uma imperfeição sobre o revestimento pela diferença na imagem da análise química da sílica. A Figura 58 mostra a composição química da região apresentada na Figura 57 (a).

4.6 Comparação dos Resultados

A degradação dos revestimentos de sol-gel com composições 7 e padrão foi mais acentuada com a presença das partículas de HA do que sem. Pois mostraram maiores resistências finais para o sistema sem HA.

Para o revestimento de sol-gel de composição 6 não foi significativa a mudança na degradação com e sem a presença de HA.

A resistência final para as amostras revestidas com sg 1 HA, sg 2 HA, sg 3 HA, sg 4 HA, sg 6 HA e sg 8 HA foi maior do que suas respectivas composições, sem as partículas de HA. Demonstrando, desta forma, que embora as partículas favoreceram a permeabilidade da solução no revestimento, elas permaneceram sobre as placas após o período final de análise.

Assim, pode-se observar que as amostras com revestimentos nas composições dos revestimentos de sol-gel 1, 2, 3, 4 e 8 apresentaram nos períodos finais, para os revestimentos sem HA, resistências menores do que as partículas de HA possuem.

A técnica de EIS foi eficiente para a análise das placas de titânio recobertas com sol-gel, contendo ou não HA. O comportamento através do tempo para as resistências elétricas permitiu a análise do sol-gel feitas em solução de Ringer ácida.

144-150

A transferência de massa observada neste trabalho pode ser similar à transferência de medicamentos pelo corpo. Se isso for verdadeiro, as equações da taxa de degradação calculadas poderão ser utilizadas como parâmetro para a liberação do fármaco adicionado.

CONCLUSÕES

As análises de raios X e infravermelho possibilitaram a identificação dos elementos presentes e comprovaram a pureza da HA. Com a caracterização foi possível verificar a obtenção em nanoescala das partículas de HA. As modificações no volume e velocidade de rotação influenciaram no tamanho das partículas.

Através da análise de ANOVA foi possível verificar que houve influências significativas na resistência do revestimento de sol-gel com a variação das composições.

A técnica de impedância eletroquímica permitiu a análise da degradação dos revestimentos ao longo do tempo de imersão em solução de Ringer ácida, a verificação da influência dos componentes alterados nas soluções dos revestimentos de sol-gel e influência das partículas de HA.

Os revestimentos onde dois ou mais componentes foram alterados simultaneamente mostraram maiores taxas de degradação nos períodos iniciais das análises.

Nas curvas dos revestimentos onde apenas um componente foi alterado, o acetoacetato de etila foi o componente que provocou menores influências na resistência do revestimento quando comparada a do revestimento de sol-gel de composição padrão. A utilização do dobro do acetoacetato de etila acarretou uma pequena queda na resistência elétrica, quando comparado aos demais, mas também reduziu as atividades nos poros.

A concentração dobrada do metanol e a metade da concentração do GPTMS, provocaram reduções nas resistências dos revestimentos comparados com sol-gel de composição padrão.

As taxas de liberação de medicamento, considerando a hipótese de igualdade a taxa de degradação do revestimento foram, para os revestimentos sem HA: sg 1 $y=793,14x^{-1,476}$, sg 2 $y= 4508,1x^{-2,494}$, sg 3 $y= 7294,4x^{-2,924}$, sg 4 $y= 1004,4x^{-2,327}$, sg padrão $y= 22273x^{-1,862}$, sg 6 $y= 291,41x^{-1,006}$, sg 7 $y= 11970x^{-1,563}$, sg 8 $y= 736,69x^{-1,32}$. Para os revestimentos com HA foram: sg 1 HA $y= 1193,2x^{-1,785}$, sg 2 HA $y= -66,56.\ln(x)+203,92$, sg 3 HA $y= 267,27x^{-0,718}$, sg 4 HA $y= 215,81x^{-1,045}$, sg padrão HA $y= 346,87x^{-0,263}$, sg 6 HA $y= 177,52x^{-0,54}$, sg 7 HA $y= 6105,9x^{-2,39}$, sg 8 HA $y= 172,84x^{-0,286}$.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

1. Realizar análises biológicas com o revestimento
2. Analisar o comportamento do revestimento com um medicamento específico.

REFERÊNCIAS

1. EKDAHJ, K. N.; LAMBRIS, J. D.; ELWING, H.; RICKLIN, D.; NILSSON, P. H.; TERAMURA, Y.; NICHOLLS, I. A.; NILSSON, B. Innate immunity activation on biomaterial surfaces: A mechanistic model and coping strategies. **Advanced Drug Delivery Reviews**, Vol. 63, 12, pp. 1042-1050, 2011.
2. BRANEMARK, P. **The osseointegration book from calvarium to calcaneus**. Alemanha: Quintessence books, 2005.
3. SMALLMAN, R. E.; BISHOP, R. J. **Modern Physical Metallurgy and Materials Engineering**. 6. Oxford: Butterworth Heinemann. 1999.
4. SMALLMAN, R. E.; NGAN A. H. W. Case examination of biomaterials, sports materials and nanomaterials In: **Physical Metallurgy and Advanced Materials Engineering**. Oxford: Butterworth Heinemann. 2007.
5. BAVEJA, J. K.; WILLCOX, M.D.P.; HUME, E.B.H.; KUMAR, N.; ODELL, R.; POOLE-WARREN, L.A. Furanones as potential anti-bacterial coating on biomaterials. **Biomaterials**, Vol. 25, 20, pp. 5003-5012, 2004.
6. ENDERLE, J.; BRONZINO, J. **Introduction to biomedical Engineering**.2. Oxford: Academic Press. 2005.
7. PARK, J.; LAKES, R. S. **Biomaterials: an introduction**. 3. Iowa: Springer. 2007
8. PARK, J. P.; BRONZINO, J. D. **Biomaterials principle and applications**. Boca Raton: CRC Press, 2003.
9. FARIA, A. C. L., RODRIGUES, R. C. S.; CLARO, A. P. Wear resistance of experimental titanium alloys for dental applications. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, Vol. 4, pp. 1873–1879, 2011.
10. OCHSENBEIN, A.; CHAI, F.; WINTER, S; TRAISNEL, M.; BREME, J.; HILDEBRAND, H. F. Osteoblast Responses to Different Oxide Coating Produced by the Sol-gel Process on Titanium Substrates. **Acta biomaterialia**, Vol. 4, pp. 1506-1517, 2008.
11. IBRIS, N.; ROSCA, J. C. M. EIS study of Ti and its alloys in biological media. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Vol. 526, pp. 53-62, 2003.
12. TAMILSELVI, S.; RAMAN, V. ; RAJENDRAN, N. Corrosion behaviour of Ti–6Al–7Nb and Ti–6Al–4V ELI alloys in the simulated body fluid solution by electrochemical impedance spectroscopy. **Electrochimica Acta**, Vol. 52, pp. 839-846, 2006.

13. ASSIS, S. L.; WOLYNEC, S.; COSTA, I. Corrosion characterization of titanium alloys by electrochemical techniques. **Electrochimica Acta**, Vol. 51, pp. 1815–1819, 2006.
14. HUANG, H. Electrochemical impedance spectroscopy study of strained titanium in fluoride media. **Electrochimica Acta**, Vol. 47, pp. 2311-2318, 2002.
15. WONG, J. Y.; BRONZINO, J. D.; PETERSON, D. R. **Biomaterials Principle and Practices**. Boca Raton: CRC Press, 2012.
16. HRYNIEWICZ, T.; ROKOSZ, K.; VALÍČEK, J.; ROKICKI, R. Effect of magnetoelectropolishing on nanohardness and Young's modulus of titanium biomaterial. **Materials Letters**, Vol. 83, pp. 69-72, 2012.
17. JOHN, K. R. St. Biocompatibility of Dental Materials. **The Dental Clinics of North America**, Vol. 51, pp.747-760, 2007.
18. ALVES, V.A. ; REIS, R.Q. ; SANTOS, I.C.B. ; SOUZA, D.G. ; GONÇALVES, T. de F. ; PEREIRA-DA-SILVA, M.A. ; ROSSI, A.; SILVA, L.A. da. In situ impedance spectroscopy study of the electrochemical corrosion of Ti and Ti-6Al-4V in simulated body fluid at 25°C and 37°C, **Corrosion Science**, Vol. 10, pp. 2473-2482, 2009.
19. HRYNIEWICZ, T., ROKICKI, R. e ROKOSZ, K. Corrosion and surface characterization of titanium biomaterial after magnetoelectropolishing. 10-11, **Surface and Coatings Technology**, Vol. 203, pp. 1508-1515, 2009.
20. BOLAT G., MARECI D., CHELARIU R., IZQUIERDO J., GONZÁLEZ S., SOUTO R.M. Investigation of the electrochemical behaviour of TiMo alloys in simulated physiological solutions. **Electrochimica Acta**, Vol. 113, PP. 470-480, 2013.
21. LYE, W. e REED, M. Biomedical Systems. In: **MEMS: A Practical Guide To Design, Analysis & Applications**. 6. EUA: Material today, 2006.
22. BREME, H. J. e HELSEN, J. A. **Metals as Biomaterials**. Inglaterra: Wiley, 1998.
23. PALMA, F. Di ; GUIGNANDON, A.; CHAMSON, A.; LAFAGE-PROUST, M.; LAROCHE, N.; PEYROCHE, S.; VICO, L.; RATTNER, A. Modulation of the responses of human osteoblast-like cells to physiologic mechanical strains by biomaterial surfaces. 20, **Biomaterials**, Vol. 26, pp. 4249-4257, 2005.
24. ANSELME, M. B. Topography effects of pure titanium substrates on human osteoblast long-term adhesion. 2, **Acta Biomaterialia**, Vol. 1, pp. 211-222, 2005.
25. PONSONNET , L.; REYBIER, K.; JAFFREZIC, N.; COMTE, V. LAGNEAU, C.; LISSAC, M.; MARTELET, C. Relationship between surface properties (roughness,

wettability) of titanium and titanium alloys and cell behaviour. 4, **Materials Science and Engineering**, Vol. 23, pp. 551-560, 2003.

26. DELIGIANNI, D. D.; KATSALA, N.; LADAS, S.; SOTIROPOULOU, D.; AMEED J.; MISSIRLIS, Y. F. Effect of surface roughness of the titanium alloy Ti-6Al-4V on human bone marrow cell response and on protein adsorption. 11, **Biomaterials**, Vol. 22, pp. 1241-1251, 2001.

27. MÉNDEZ-VILAS, A.; DONOSO, M.G.; GONZÁLEZ-CARRASCO, J.L.; GONZÁLEZ-MARTÍN, M.L. Looking at the micro-topography of polished and blasted Ti-based biomaterials using atomic force microscopy and contact angle goniometry. 2, **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, Vol. 52, pp. 157-166, 2006.

28. OSHIDA, Y. **Bioscience and Bioengineering of Titanium Materials. 2**, London: Elsevier, 2007.

29. MENDEZ- VILAS, A; BRUQUE, J. M.; GO, M. L. Sensitivity of surface roughness parameters to changes in the density of scanning points in multi-scale AFM studies. Application to abiomaterial surface. 8, **Ultramicroscopy**, Vol. 107, pp. 617-625, 2007.

30. BRUNETTE, D. M.; HAMILTON, D.W.; CHEHROUDI, B.; WATERFIELD, J.D. Update on improving the bio-implant interface by controlling cell behaviour using surface topography. **International Congress Series**, Vol. 1284, pp. 229-238, 2005.

31. JONES, F.H. Teeth and bone applications of surface Science dental materials and related biomaterials. **Surface science reports**. Vol. 42, pp. 75-205, 2001.

32. FRANZ, S.; RAMMELT, S.; SCHARNWEBER, D.; SIMON, J. Immune responses to implants: A review of the implications for the design of immunomodulatory biomaterials. **Biomaterials**, Vol. 32, pp. 6692-6709, 2011.

33. AZEVEDO, C. R. F.; HIPPERT Jr., E. Análise de falhas de implantes cirurgicos no Brasil: a necessidade de uma regulamentação adequada. 5, Rio de Janeiro: **Cad. Saúde Pública**, Vol. 18, pp. 1347-1358, 2002.

34. BRAEM, A.; NEIRINCK, B.; SCHROOTEN, J.; BIEST, O. V.; VLEUGELS, J. Biofunctionalization of porous titanium coatings through sol-gel impregnation with a bioactive glass-ceramic **Materials Science and Engineering: C**, Vol. 32, pp 2292-2298, 2012.

35. CATTINI, A.; BELLUCCI, D. ; SOLA, A.; PAWŁOWSKI, L.; CANNILLO, V. Functional bioactive glass topcoats on hydroxyapatite coatings: Analysis of microstructure and in-vitro bioactivity. **Surface and Coatings Technology**. Vol. 240, pp 110-117, 2014.

36. NELSON, G.M. ; NYCHKA, J.A. ; MCDONALD, A.G. . Structure, phases, and mechanical response of Ti-alloy bioactive glass composite coatings. **Materials Science and Engineering: C**, Vol. 36, pp 261-276, 2014.
37. CATTINI, A.; ŁATKA, L.; BELLUCCI, D.; BOLELLI, G.; SOLA, A.; LUSVARGHI, L.; PAWŁOWSKI, L.; CANNILLO, V.. Suspension plasma sprayed bioactive glass coatings: Effects of processing on microstructure, mechanical properties and in-vitro behaviour. **Surface and Coatings Technology**, Vol. 220, pp 52-59, 2013.
38. FATHI, M.H.; DOOSTMOHAMMADI, A. Bioactive glass nanopowder and bioglass coating for biocompatibility improvement of metallic implant. **Journal of Materials Processing Technology**, Vol. 209, pp 1385-1391, 2009.
39. SOUNDRAPANDIAN, C.; BHARATI, S.; BASU, D.; DATTA, Someswar. Studies on novel bioactive glasses and bioactive glass–nano-HAp composites suitable for coating on metallic implants. **Ceramics International**, Vol. 37, pp759-769, 2011.
40. ZHITOMIRSKY; ROETHER, J.A.; BOCCACCINI, A.R.; ZHITOMIRSKY, I. Electrophoretic deposition of bioactive glass/polymer composite coatings with and without HA nanoparticle inclusions for biomedical applications. **Journal of Materials Processing Technology**, Vol. 209, pp 1853-1860D, 2009.
41. FATHI, M.H.; DOOSTMOHAMMADI, A. Preparation and characterization of sol–gel bioactive glass coating for improvement of biocompatibility of human body implant. **Materials Science and Engineering: A**, Vol. 474, pp 128-133, 2008.
42. ARCOS, D.; VALLET-REGÍ, M. Sol–gel Silica-Based Biomaterials and Bone Tissue Regeneration. **Acta Biomaterialia**, Vol. 6, pp. 2874–2888, 2010.
43. WANG, D.; BIERWAGEN; G. P. Sol-gel coatings on metal for corrosion protection. **Progress in Organic Coatings**, Vol. 64, pp. 327-338, 2009.
44. MAURITZ; KEN. **School of Polymers and High Performance Materials. Sol-Gel Chemistry**. The University of Southern Mississippi. Disponível em:< <http://www.usm.edu/polymer> >. Acesso em:16 set. 2013.
45. POMOGAILO A.D. KESTELMAN, V.N. The Sol–Gel Process in Formation of Hybrid Nanocomposites. In: **Metallopolymer Nanocomposites**. Nova York: Springer, 2005.
46. PAVAN, F. A. **Híbridos à base de anilina/sílica obtidos através do processo sol-gel: Síntese, caracterização e propriedades**. Porto Alegre: UFRGS, Programa de pós-graduação em química, 2003.

47. HORKAVCOVÁ, D.; BĚLOUBKOVÁ, T.; MIZEROVÁ, Z.; ŠANDA, L.; CÍLOVÁ, Z.; ČASTORÁLOVÁ, M.; HELEBRANT, A. Comparison of sol-gel silicate coatings on ti substrate. **Ceramics-Silikáty**. Vol. 56, pp 314-322, 2012.
48. FEDEL, M. **Environmentally friendly hybrid coatings for corrosion protection: silane based pre-treatments and nanostructured waterborne coatings**. Italy: University of Trento. Department of Materials Engineering and Industrial Technologies, 2010.
49. GALIO, A. F.; RODRIGUES, L. M.; CARDOSO, H. R. P.; BATISTA, P. M.; SCHROEDER, R. M.; MÜLLER, I. L. **Desenvolvimento de Revestimento de Sol-gel Nano-porosos Híbridos com Propriedades Ativas para Aplicações em Recobrimento de Implantes Dentário**. 2008, Relatório Final do Projeto CNPq – Edital Universal. Laboratório de Pesquisa em Corrosão (LAPEC) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
50. RAHIMI, H.; MOZAFFARINIA, R.; NAJAFABADI, A. H. ; RAZAVI, R. S.; PAIMOZD, E. Optimization of process factors for the synthesis of advanced chrome-free nanocomposite sol-gel coatings for corrosion protection of marine aluminum alloy AA5083 by design of experiment, **Progress in Organic Coatings**, Vol. 2–3, pp. 307-317, 2013.
51. BRUDNA, L. Ciências e variedades - Luís Brudna. Disponível em: <<http://www.gluon.com.br/>> Acesso em: 16 nov. 2013.
52. MEKERIDIS, E. D.; KARTSONAKIS, I. A.; KORDAS, G. C. Multilayer organic-inorganic coating incorporating TiO₂ nanocontainers loaded with inhibitors for corrosion protection of AA2024-
53. BABHU, R.; MATHUR, V.; SETHURAMAN, G. Corrosion protection behaviour of sol-gel derived N,N-dimethylthiourea doped 3-glycidoxypropyltrimethoxysilane on aluminium. **Progress in Organic Coatings**, Vol. 77, pp. 136-141, 2014.
54. YAACOUB, S.; CALAS, S.; JABBOUR, J.; TAUKE, R.; ZAOUK, D.; KHOURY, A.; ETIENNE, P. Study of the mechanical properties of two organic-inorganic hybrid systems: GPTMS/colloidal silica and GPTMS/TEOS. **Journal of Non-Crystalline Solids**, Vol. 358, pp. 3036-3041, 2012.
55. MRAD, M; MONTEMOR, M. F.; DHOUBI, L.; TRIKI, E. Deposition of hybrid 3-GPTMS's film on AA2024-T3: Dependence of film morphology and protectiveness performance on coating conditions. **Progress in Organic Coatings**, Vol 73, pp 264-271, 2012.
56. LIU, J.; ZHAN, Z.; YU, M.; LI, S. Adsorption behavior of glycidoxypropyl-trimethoxy-silane on titanium alloy Ti-6.5Al-1Mo-1V-2Zr. **Applied Surface Science**. Vol. 264, pp. 507-515, 2013.

57. JIANG, Y.; WANG, W.; JING, C.; CAO, C.; CHU, J. Sol-gel synthesis, structure and magnetic properties of Mn-doped ZnO diluted magnetic semiconductors. **Materials Science and Engineering: B**, Vol 176, pp 1301-1306, 2011.
58. JING, C.; JIANG, Y.; BAI, W.; CHU, J.; LIU, A. Synthesis of Mn-doped ZnO diluted magnetic semiconductors in the presence of ethyl acetoacetate under solvothermal conditions. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**. Vol 322, pp 2395-2400, 2010.
59. LO, J.; TSENG, T. Phase development and activation energy of the Y₂O₃-Al₂O₃ system by a modified sol-gel process **Materials Chemistry and Physics**, Vol 56, pp 56-62, 1998.
60. LAMAKA, S. V.; MONTEMOR, M. F.; GALIO, A. F.; ZHELUDKEVICH, M. L.; TRINDADE, C. DICK, L. F.; FERREIRA, M. G. S. Novel hybrid sol-gel coatings for corrosion protection of AZ31B magnesium alloy. **Electrochim. Acta**. Vol. 53, pp. 4778-4783, 2008.
61. GALIO, A.; SVIATLANA, V.; ZHELUDKEVICH, M. L.; DICK, L. F.; MÜLLER, I. L.; FERREIRA, M. G. S. Evaluation of Corrosion Protection of Sol-Gel Coatings on AZ31B Magnesium Alloy. **Material Science Forum**. Vols. 587-588, pp. 390-394, 2008.
62. SATO, K.; YOSHIDA, K.; TAKAHASHI, S.; ANZAI, J. pH- and sugar-sensitive layer-by-layer films and microcapsules for drug delivery. 9, **Advanced Drug Delivery Reviews**, Vol. 63, pp. 809-821, 2011.
63. ZHANG, Y.; CHAN, H. F.; LEONG, K. W. Advanced materials and processing for drug delivery: The past and the future. 1, **Advanced Drug Delivery Reviews**, Vol. 65, pp. 104-120, 2013.
64. QIU, Y.; PARK, K. Environment-sensitive hydrogels for drug delivery. 3, **Advanced Drug Delivery Reviews**, Vol. 53, pp. 321-339, 2001.
65. HEARNDEN, V.; SANKAR, V.; HULL, K.; JURAS, D.; GREENBERG, M.; KERR, A.; LOCKHART, P.; PATTONI, L.; POTER, S.; THORNHILL, M. New developments and opportunities in oral mucosal drug delivery for local and systemic disease. 1, **Advanced Drug Delivery Reviews**, Vol. 64, pp. 16-28, 2012.
66. GONG, C. Y.; SHI, S.; WU, L.; GOU, M. L.; YIN, Q. Q.; GUO, Q. F.; DONG, P. W.; ZHANG, F.; LUO, F.; ZHAO, X.; WEI, Y. Q.; QIAN, Z. Y. Biodegradable in situ gel-forming controlled drug delivery system based on thermosensitive PCL-PEG-PCL hydrogel. Part 2: Sol-gel-sol transition and drug delivery behavior. **Acta Biomaterialia**, Vol. 5, pp. 3358-3370, 2009.

67. HERRLICH, S.; SPIETH, S.; MESSNER, S.; ZENGERLE, R. Osmotic micropumps for drugs delivery. **Advanced Drug Delivery Reviews**, Vol. 64, pp. 1617-1627, 2012.
68. BÖTTCHER, H.; JAGOTA, C.; TREPTE, J.; KALLIES, K.; HAUFE, H. Sol-gel composite films controlled release of biocides. **Journal of Controlled Release**, Vol. 60, pp. 57–65, 1999.
69. CHU, C.; XUE, X.; ZHU, J.; YIN, Z. In vivo study on biocompatibility and bonding strength of Ti/Ti–20 vol.% HA/Ti–40 vol.% HA functionally graded biomaterial with bone tissues in the rabbit. 1-2, **Materials Science and Engineering: A**, Vol. 429, pp. 18-24, 2006.
70. METIKOŠ-HUKOVIĆ, M.; TKALČEC, E.; KWOKAL, A.; PILJAC, J. An in vitro study of Ti and Ti-alloys coated with sol–gel derived hydroxyapatite coatings. 1, **Surface and Coatings Technology**, Vol. 165, pp. 40-50, 2003.
71. FATHI, M. H.; HANIFI, A.; MORTAZAVI, V. Preparation and bioactivity evaluation of bone-like hydroxyapatite nanopowder. 1-3, **Journal of Materials Processing Technology**, Vol. 202, pp. 536-542, 2008.
72. LEÓN, B.; JANSEN, J. **Thin Calcium Phosphate Coatings for Medical Implants**. Springer: New York, 2009.
73. RHEE, S. Synthesis of hydroxyapatite via mechanochemical treatment, **Biomaterials**, Vol 23, pp. 1147-1152, 2002.
74. SADAT-SHOJAI, M.; KHORASANI, M. T.; DINPANA-KHOSHDARGI, E.; JAMSHIDI, A. Synthesis methods for nanosized hydroxyapatite with diverse structures, **Acta Biomaterialia**, Vol 9, pp. 7591-7621, 2013
75. LIU, J.; YE, X.; WANG, H.; ZHU, M.; WANG, B. ;YAN, H. The influence of pH and temperature on the morphology of hydroxyapatite synthesized by hydrothermal method, **Ceramics International**, Vol 29, pp. 629-633, 2003.
76. WU, S. C.; TSOU, H. K.; HSU, H. C.; HSU, S. K.; LIOU, S. P.; HO, W. F. A hydrothermal synthesis of eggshell and fruit waste extract to produce nanosized hydroxyapatite, **Ceramics International**, Vol 39, pp 8183-8188, 2013
77. YANG, H.; HAO, L.; ZHAO, N.; HUANG, M.; DU, C.; WANG, Y. The growth process of regular radiated nanorod bundles hydroxyapatite formed by thermal aqueous solution approach, **Materials Chemistry and Physics**, Vol 141, pp. 488-494, 2013
78. SANOSH, K.P.; CHU, M. C.; BALAKRISHNAN, A.; LEE, Y. J.; KIM, T.N.; CHO, S. J. Synthesis of nano hydroxyapatite powder that simulate teeth particle

morphology and composition, **Current Applied Physics**, Vol 9, pp. 1459-1462, 2009.

79. DHAND, V.; RHEE, K.Y.; PARK, S. J. The facile and low temperature synthesis of nanophase hydroxyapatite crystals using wet chemistry, **Materials Science and Engineering: C**, Vol. 36, pp. 152-159, 2014.

80. BAKAN, F.; LAÇIN, O.; SARAC, H. A novel low temperature sol–gel synthesis process for thermally stable nano crystalline hydroxyapatite, **Powder Technology**, Vol 233, pp. 295-302, 2013.

81. SALIMI, M.N.; ANUAR, A. Characterizations of Biocompatible and Bioactive Hydroxyapatite Particles, **Procedia Engineering**, Vol 53, pp. 192-196, 2013.

82. FARZADI, A.; BAKHSHI, F.; SOLATI-HASHJIN, M.; ASADI-EYDIVAND, M.; OSMAN, N. A. A. Magnesium incorporated hydroxyapatite: Synthesis and structural properties characterization, **Ceramics International**, Vol 40, pp. 6021-6029, 2014.

83. MOBASHERPOUR; SOULATI HESHAJIN, M.; KAZEMZADEH, A.; ZAKERI, M. Synthesis of nanocrystalline hydroxyapatite by using precipitation method, **Journal of Alloys and Compounds**, Vol 430, pp. 330-333, 2007.

84. STIPNIECE, L.; SALMA-ANCANE, K.; BORODAJENKO, N.; SOKOLOVA, M.; JAKOVLEVS, D.; BERZINA-CIMDINA, L. Characterization of Mg-substituted hydroxyapatite synthesized by wet chemical method, **Ceramics International**, Vol 40, pp. 3261-3267, 2014

85. TARI, N. E.; MOHAMMAD, M.; MOTLAGH, K.; SOHRABI, B. Synthesis of hydroxyapatite particles in cationic mixed surfactants template, **Materials Chemistry and Physics**, Vol 131, pp. 132-135, 2011

86. GIRIJA, E.K. ; SURESH KUMAR, G. ; THAMIZHAVEL, A. ; YOKOGAWA, Y. ; NARAYANA KALKURA, S. Role of material processing on the thermal stability and sinterability of nanocrystalline hydroxyapatite, **Powder Technology**, Vol 225, pp. 190-195, 2012.

87. KHALID, M.; MUJAHID, M.; AMIN, S.; RAWAT, R.S.; NUSAIR, A.; DEEN, G.R. Effect of surfactant and heat treatment on morphology, surface area and crystallinity in hydroxyapatite nanocrystals, **Ceramics International**, Vol 39. pp. 39-50, 2013.

88. LEE, J. H.; KO, I. H.; JEON, S. H.; CHAE, J. H.; CHANG, J. H. Micro-structured hydroxyapatite microspheres for local delivery of alendronate and BMP-2 carriers, **Materials Letters**, Vol 105, pp. 136-139, 2013.

89. WANG A. J.; LU, Y. P.; ZHU, R. F.; LI, S. T.; XAO-LONG, M. Effect of process parameters on the performance of spray dried hydroxyapatite microspheres, **Powder Technology**, Vol 191, pp.1-6, 2009.
90. SOBCZAK-KUPIEC, A.; WZOREK, Z. The influence of calcination parameters on free calcium oxide content in natural hydroxyapatite, **Ceramics International**, Vol 38, pp. 641-647, 2012.
91. SADAT-SHOJAI, M.; KHORASANI, M. T.; JAMSHIDI, A. Hydrothermal processing of hydroxyapatite nanoparticles—A Taguchi experimental design approach, **Journal of Crystal Growth**, Vol 361, pp.73-84, 2012.
92. AFSHAR, A.; GHORBANI, M.; EHSANI, N.; SAERI, M.R.; SORRELL, C.C. Some important factors in the wet precipitation process of hydroxyapatite, **Materials & Design**, Vol 24, pp. 197-202, 2003.
93. RUSU, V. M.; NG, C. H.; ILKE, M.; TIERSCH, B.; FRATZL, P.; PETER, M. G. Size-controlled hydroxyapatite nanoparticles as self-organized organic–inorganic composite materials, **Biomaterials**, Vol 26, pp. 5414-5426, 2005.
94. BLEEK, K.; TAUBERT, A. New developments in polymer-controlled, bioinspired calcium phosphate mineralization from aqueous solution, **Acta Biomaterialia**, Vol 9, pp. 6283-6321, 2013.
95. SAMAVEDI, S.; WHITTINGTON, A. R.; GOLDSTEIN, A. S. Calcium phosphate ceramics in bone tissue engineering: A review of properties and their influence on cell behavior, **Acta Biomaterialia**, Vol 9, pp. 8037-8045, 2013.
96. LAMAKA, S.V.; ZHELUDKEVICH, M.L.; YASAKAU, K.A.; SERRA, R.; POZNYAK, S.K.; FERREIRA, M.G.S. Nanoporous titania interlayer as reservoir of corrosion inhibitors for coatings with self-healing ability. **Progress in Organic Coatings**. Vol. 58, pp. 127–135, 2007.
97. INSTRUMENTS, GAMRY. A Snapshot of Electrochemical Impedance Spectroscopy. Disponível em: <<http://www.gamry.com/assets/Application-Note/A-Snapshot-of-EIS.pdf>> Acesso em 02 jul. 2012.
98. Basics of Electrochemical Impedance Spectroscopy. *GAMRY INSTRUMENTS*. Disponível em: <<http://www.gamry.com/assets/Application-Notes/Basics-of-EIS.pdf>> Acesso em: 02 jul. 2012.
99. FELIPE, A. M. P. F.; FREIRE, C. M. A.; CARDOSO, J.C. Aplicação De Espectroscopia De Impedância Eletroquímica Na Avaliação Da Interação Embalagem Metálica Estanhada E Polpa De Cupuaçu. Foz do Iguaçu-PR: **Artigo apresentado no 17º CBECIMat**, 2006.

100. PACHECO, L. G. **Análise De Viabilidade De Implantação Da Técnica De Espectroscopia De Impedância Eletroquímica Para Controle De Processos De Tratamento De Superfície No Setor Aeroespacial**. Programa de pós graduação em Engenharia, Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo. Lorena SP. 2007. Dissertação de mestrado.
101. FERNANDES S., J. **Curso de EIS Introdução à Espectroscopia de Impedância Eletroquímica. Electroquímica e Inovação**. Lisboa: Instituto Superior Técnico, 2007.
102. DAMOS, F. S., MENDES, R. K. e KUBOTA, L. T. Aplicações de QCM, EIS e SPR na investigação de superfícies e interfaces para o desenvolvimento de (bio)sensores. 6. **Química Nova**, Vol. 27, 2004.
103. QUARTO, F. Di; LA MANTIA, F.; SANTAMARIA, M. Recent advances on physico-chemical characterization of passive films by EIS and differential admittance techniques, **Corrosion Science**, Vol 49, pp. 186-194, 2007
104. STOYNOV, Z.; VLADIKOVA, D.. **Differential Impedance Analysis**, Academic Publishing House, Sofia, 2005.
105. WOLYNEC, S. **Técnicas Eletroquímicas em corrosão**, 2002.
106. XU, L.-C.; SIEDLECKI, C.A. Atomic Force Microscopy. **Comprehensive Biomaterials**. Vol. 3, pp. 23-35, 2011.
107. JOHNSON, D.; HILAL, N.; BOWEN, R. W. Chapter 1 - Basic Principles of Atomic Force Microscopy. **Atomic Force Microscopy in Process Engineering**. pp. 1-30, 2009.
108. CHINAGLIA, E. F. **Microscopia de Varredura por Sonda Mecânica**. s.l.: Shimadzu do Brasil Comércio Ltda.
109. LIU, S.; WANG, Y. Chapter 6 - A Review of the Application of Atomic Force Microscopy (AFM) in Food Science and Technology. **Advances in Food and Nutrition Research**. Vol. 62, 6, pp. 201-240, 2011.
110. GEMELLI, E. **Corrosão de materiais metálicos e sua caracterização**, LTC, Rio de Janeiro, 2001.
111. DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. **Microscopia Eletrônica de varredura aplicação e preparação de amostra**, edipucRS, Porto Alegre, 2007.
112. KISS, F. J. **Introdução à operação do Microscópio Eletrônico de Varredura**, Departamento de Metalurgia Escola de Engenharia Universidade Federal do rio Grande do Sul, Porto Alegre 1992.

113. MANNHEIMER, W. A. **Microscopia de Materiais uma Introdução**, e-paper, Rio de Janeiro, 2002.
114. KUSRINI, E.; SONTANG, M. Characterization of x-ray diffraction and electron spin resonance: Effects of sintering time and temperature on bovine hydroxyapatite. **Radiation Physics and Chemistry**. 2, Vol. 81, 118-125, 2012.
115. VENKATESWARLU, K.; CHANDRA BOSE, A.; RAMESHBABU, N. X-ray peak broadening studies of nanocrystalline hydroxyapatite by Williamson–Hall analysis. **Physica B: Condensed Matter**. 20, Vol. 405, pp. 4256-4261, 2010.
116. REYES-GASGA, J.; MARTÍNEZ-PIÑEIRO, E.; RODRÍGUEZ-ÁLVAREZ, G.; TIZNADO-OROZCO, G.; GARCÍA-GARCÍA R.; BRÈS, E. XRD and FTIR crystallinity indices in sound human tooth enamel and synthetic hydroxyapatite. **Materials Science and Engineering: C**. 2013.
117. GOLOSHCHAPOV, D.L.; KASHKAROV, V.M.; RUMYANTSEVA, N. A.; SEREDIN, P. V.; LENSIN, A. S.; AGAPOV, B. L.; DOMASHEVSKAYA, E. P. Synthesis of nanocrystalline hydroxyapatite by precipitation using hen's eggshell. **Ceramics International**. 4, Vol. 39, pp. 4539-4549, 2013.
118. WILLIAMSON, G.K; HALL, W.H. X-ray line broadening from fcc Aluminium and Wolfram, **Acta Metallurgica**, Vol. 1, pp. 22-31, 1953.
119. YAO, Z.; JIANG, Z.; XIN, S.; SUN, X.; WU, X. Electrochemical impedance spectroscopy of ceramic coatings on Ti–6Al–4V by micro-plasma oxidation, **Electrochimica Acta**, Vol.16–17, pp. 3273-3279, 2005.
120. GONZÁLEZ, J.E.G; MIRZA-ROSCA J.C. Study of the corrosion behavior of titanium and some of its alloys for biomedical and dental implant applications, **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Vol. 2, pp. 109-115, 1999.
121. BALLARRE, J.; LÓPEZ, D. A.; ROSERO, N. C.; DURÁN, A. ; APARICIO, M. ; CERÉ, S. M. Electrochemical evaluation of multilayer silica–metacrylate hybrid sol–gel coatings containing bioactive particles on surgical grade stainless steel **Surface and Coatings Technology**, Vol 1–2, pp. 80-86, 2008.
122. GALIO, A. F. ; LAMAKA, S.V. ; ZHELUDKEVICH, M.L.; DICK, L.F.P. ; MÜLLER, I.L. ; FERREIRA, M.G.S. Inhibitor-doped sol–gel coatings for corrosion protection of magnesium alloy AZ31, **Surface and Coatings Technology**, Vol. 9–10, pp. 1479-1486, 2010.
123. ZHELUDKEVICH, M.L.; YASAKAU, K.A. ; BASTOS, A.C. ; KARAVAI, O.V. ; FERREIRA, M.G.S. On the application of electrochemical impedance spectroscopy to study the self-healing properties of protective coatings, **Electrochemistry Communications**, Vol 9, pp. 2622-2628, 2007

124. ZHELUDKEVICH, M.L.; SERRA, R.; MONTEMOR, M.F.; YASAKAU, K.A.; SALVADO, I.M. Miranda; FERREIRA, M.G.S. Nanostructured sol–gel coatings doped with cerium nitrate as pre-treatments for AA2024-T3: Corrosion protection performance, **Electrochimica Acta**, Vol 51, pp. 208-217, 2005.
125. GALIO, A. F; LAMAKA, S. V.; ZHELUDKEVICH, M. L.; DICK, L. F. P.; FERREIRA, M G. S. Novel hybrid sol–gel coatings for corrosion protection of AZ31B magnesium alloy, **Electrochimica. Acta**, , V. 53, 4778-4783. 2008.
126. RAHIMI, H.; MOZAFFARINIA, R.; NAJAFABADI; A. H.; RAZAVI, R. S.; PAIMOZD, E. Optimization of process factors for the synthesis of advanced chrome-free nanocomposite sol–gel coatings for corrosion protection of marine aluminum alloy AA5083 by design of experiment. **Progress in Organic Coatings**, Vol. 76, pp 307-317, 2013.
127. YASAKAU, K.A.; Zheludkevich, M.L.; KARAVAI, O.V; FERREIRA, M.G.S. Influence of inhibitor addition on the corrosion protection performance of sol–gel coatings on AA2024. **Progress in Organic Coatings**, Vol 63, pp. 352-361, 2008.
128. ROSERO-NAVARRO, N.C.; PELLICE, S.A.; CASTRO, Y.; APARICIO, M., DURÁN, A. Improved corrosion resistance of AA2024 alloys through hybrid organic–inorganic sol–gel coatings produced from sols with controlled polymerisation, **Surface and Coatings Technology**, Vol 203, pp. 1897-1903, 2009.
129. POZNYAK, M.L. ZHELUDKEVICH, D. RAPS, F. GAMMEL, K.A. YASAKAU, M.G.S. FERREIRA, Preparation and corrosion protective properties of nanostructured titania-containing hybrid sol–gel coatings on AA2024, **Progress in Organic Coatings**, Vol 62, pp. 226-235 S.K, 2008.
130. DIAS, S.A.S.; LAMAKA, S.V.; NOGUEIRA, C.A.; DIAMANTINO, T.C.; FERREIRA, M.G.S. Sol–gel coatings modified with zeolite fillers for active corrosion protection of AA2024, **Corrosion Science**, Vol 62, pp. 153-162, 2012.
131. ROSERO-NAVARRO, N.C. ; PELLICE, S.A. ; DURÁN, A. ; APARICIO, M. Effects of Ce-containing sol–gel coatings reinforced with SiO₂ nanoparticles on the protection of AA2024, **Corrosion Science**, Vol 50, pp. 1283-129, 2008.
132. PAN, J.; THIERRY, D.; LEYGRAF, C. Electrochemical impedance spectroscopy study of the passive oxide film on titanium for implant application, **Electrochimica Acta**, Vol 41, pp 1143-1153, 1996.
133. SATHISH, S.; GEETHA, M.; PANDEY, N.D.; RICHARD, C.; ASOKAMANI, R. Studies on the corrosion and wear behavior of the laser nitrided biomedical titanium and its alloys, **Materials Science and Engineering: C**, Vol 30, pp. 376-382, 2010.

134. YASAKAU, K.A. ; KALLIP, S. ; ZHELUDKEVICH, M.L.; FERREIRA, M.G.S. Active corrosion protection of AA2024 by sol–gel coatings with cerium molybdate nanowires, **Electrochimica Acta**, Vol 112, pp. 236-246, 2013.
135. MONTEMOR, M.F.; SNIHIROVA, D.V. ; TARYBA, M.G. ; LAMAKA, S.V. ; KARTSONAKIS, I.A.; BALASKAS, A.C. ; KORDAS, G.C. ; TEDIM, J.; KUZNETSOVA, A.,; . ZHELUDKEVICH, L.; FERREIRA, M.G.S.. Evaluation of self-healing ability in protective coatings modified with combinations of layered double hydroxides and cerium molibdate nanocontainers filled with corrosion inhibitors, **Electrochimica Acta**, Vol 60, pp. 31-40, 2012.
136. QUINET, M.; NEVEU, B.; MOUTARLIER, V.; AUDEBERT, P.; RICQ, L. Corrosion protection of sol–gel coatings doped with an organic corrosion inhibitor: Chloranil, **Progress in Organic Coatings**, Vol 58, pp. 46-53, 2007.
137. Origin 6.0 Manual, Microcal Software (1999).
138. GALIO, A. F. **Produção de Implantes de Titânio, Via Modelagem por Injeção de Pós de Hidreto de Titânio**, Tese para título de doutor em engenharia, PPGEM-UFRGS, Porto-Alegre, 2004.
139. MARINO, C. E.B. ; MASCARO, L. H. EIS characterization of a Ti-dental implant in artificial saliva media: dissolution process of the oxide barrier, **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Vol 568, pp. 115-120, 2004.
140. HORCAS et al. Rev. Sci. Instrum. Vol. 78, 2007.
141. YE, X.; CAI, S.; DOU, Y.; XU, G.; HUANG, K.; REN, M.; WANG, X. Bioactive glass–ceramic coating for enhancing the in vitro corrosion resistance of biodegradable Mg alloy, **Applied Surface Science**, Vol 259, pp. 799-805, 2012.
142. BALAMURUGAN, A.; BALOSSIER, G.; KANNAN, S.; MICHEL, J.; RAJESWARI. S.. In vitro biological, chemical and electrochemical evaluation of titania reinforced hydroxyapatite sol–gel coatings on surgical grade 316L SS, **Materials Science and Engineering: C**, Vol 27, pp. 162-171, 2007.
143. HOSSEINALIPOUR, S.M. ERSHAD-LANGROUDI, A.; HAYATI, A. N.; NABIZADE-HAGHIGHI, A.M.. Characterization of sol–gel coated 316L stainless steel for biomedical applications, **Progress in Organic Coatings**, Vol. 67, pp. 371-374, 2010.
144. ÁLVAREZ, D.; COLLAZO, A.; HERNÁNDEZ, M.; NÓVOA, X.R. ; PÉREZ,C. Characterization of hybrid sol–gel coatings doped with hydrotalcite-like compounds to improve corrosion resistance of AA2024-T3 alloys, **Progress in Organic Coatings**, Vol 67, pp. 152-160, 2010.

145. WANG, H.; AKID, R. A room temperature cured sol–gel anticorrosion pre-treatment for Al 2024-T3 alloys, **Corrosion Science**, Vol 49, pp. 4491-4503, 2007.

146. COLLAZO, A.; COVELO, A.; IZQUIERDO, M.; NÓVOA, X.R. ; PÉREZ, C. Effect of the experimental setup in the behaviour of sol–gel coatings **Progress in Organic Coatings**, Vol. 63, pp. 291-298, 2008.

147. ZHELUDKEVICH, M.L.; TEDIM, J.; FERREIRA, M.G.S.. “Smart” coatings for active corrosion protection based on multi-functional micro and nanocontainers **Electrochimica Acta**, Vol. 82, pp. 314-323, 2012.

ANEXO A - Tabelas dos valores de resistências elétricas, conforme Circuito Equivalente, para as diferentes composições de sol-gel ao longo do tempo de exposição à solução de Ringer ácida.

Os circuitos utilizados para as simulações foram apresentados na seção 4.2 na Figura 25. Nas tabelas as letras a, b ou c para as colunas do C.E. são referentes aos C.E. desta Figura.

Substrato de Ti

Substrato de Ti sem sol-gel							
	Dia	Tempo	C.E.	R _{ELE}	R _{SG}	R _{POROS}	R _{POL}
dia 0	03/02/2014	00:30	a)	35,9			5,87E+05
dia 1	04/02/2014	18:57	a)	32,1			4,91E+05
dia 2	05/02/2014	44:36	a)	36,8			3,17E+05
dia 3	06/02/2014	67:27	a)	29,9			4,04E+05
dia 4	07/02/2014	94:30	a)	28,0			5,70E+05
dia 5	08/02/2014	122:31	a)	28,7			2,87E+05
dia 6	09/02/2014	143:57	a)	29,7			5,44E+05
dia 7	10/02/2014	167:57	a)	25,9			5,40E+05

Revestimentos sem HA

sol gel 1 sem HA							
	Dia	Tempo	C.E.	R _{ELE}	R _{SG}	R _{POROS}	R _{POL}
dia 0	11/03/2013	00:30	c)	24	928	54000	5,60E+07
dia 1	12/03/2013	23:56	c)	24	248,5	206	1,05E+06
dia 2	13/03/2013	48:31	c)	24	151,1	58,4	3,96E+05
dia 3	14/03/2013	87:26	c)	24	79,78	28,1	2,62E+05
dia 4	15/03/2013	106:08	b)	24	77,51		2,96E+05
dia 5	16/03/2013	129:32	b)	24	64,57		7,73E+06
dia 7	18/03/2013	177:33	b)	24	48,57		3,00E+05

sol gel 2 sem HA							
	Dia	Tempo	C.E.	R _{ELE}	R _{SG}	R _{POROS}	R _{POL}
dia 0	22/04/2013	00:30	b)	24	10600		1,40E+07
dia 1	23/04/2013	24:05	c)	24	345,9	352	4,22E+06
dia 2	24/04/2013	48:01	c)	24	162,3	324	1,06E+06
dia 3	25/04/2013	71:53	c)	24	108,1	132	1,23E+06
dia 4	26/04/2013	97:03	c)	24	76,76	30,3	1,02E+06
dia 5	27/04/2013	123:52	b)	24	76,8		1,35E+06
dia 7	29/04/2013	168:10	b)	24	58,5		1,65E+06

sol gel 3 sem HA							
	Dia	Tempo	C.E.	R _{ELE}	R _{SG}	R _{POROS}	R _{POL}
dia 0	04/04/2013	00:30	c)	24	26800	36500	6,30E+07
dia 1	05/04/2013	27:10	c)	24	263	216	7,72E+05
dia 2	06/04/2013	53:01	c)	24	116,4	97,6	1,28E+06
dia 4	08/04/2013	95:47	c)	24	86,0	74,1	1,65E+06
dia 5	09/04/2013	119:57	c)	24	73,9	291	1,36E+06
dia 6	10/04/2013	146:59	b)	24	56,1		1,29E+06
dia 7	11/04/2013	166:08	b)	24	56,2		1,56E+06

sol gel 4 sem HA							
	Dia	Tempo	C.E.	R _{ELE}	R _{SG}	R _{POROS}	R _{POL}
dia 0	19/03/2013	00:30	c)	24	2800	5280	2,11E+09
dia 1	20/03/2014	19:54	c)	24	51,13	68,3	3,36E+06
dia 2	21/03/2014	43:19	b)	24	53,98		3,10E+06
dia 3	22/03/2014	67:30	b)	24	36,12		1,79E+06
dia 4	23/04/2013	95:58	b)	24	27,4		5,78E+05
dia 6	25/03/2013	146:11	b)	24	18,9		6,30E+06
dia 7	26/03/2014	164:06	b)	24	17,2		8,57E+05

sol gel 5 sem HA							
	Dia	Tempo	C.E.	R _{ELE}	R _{SG}	R _{POROS}	R _{POL}
dia 0	08/01/2014	00:30	b)	24	26400		6,31E+07
dia 1	09/01/2014	23:25	c)	24	7370	5610	7,99E+05
dia 2	10/01/2014	47:11	c)	24	2307	2580	6,03E+05
dia 3	11/01/2014	77:42	b)	24	1120		6,65E+05
dia 4	12/01/2014	100:53	b)	24	886		1,21E+06
dia 5	13/01/2014	124:31	b)	24	733		7,04E+05
dia 6	14/01/2014	142:50	b)	24	723		9,09E-01
dia 7	15/01/2014	167:17	b)	24	684		6,97E+06

sol gel 6 sem HA							
	Dia	Tempo	C.E.	R _{ELE}	R _{SG}	R _{POROS}	R _{POL}
dia 0	14/11/2012	00:30	c)	24	310	713	4,53E+07
dia 2	16/11/2012	45:26	c)	24	118,6	252	4,45E+07
dia 3	17/11/2012	72:44	c)	24	117	222	4,60E+07
dia 5	19/11/2012	116:05	c)	24	68,61	140	3,74E+05
dia 6	20/11/2012	140:22	c)	24	81,5	143	8,05E+05
dia 7	21/11/2012	163:24	b)	24	67,16		5,67E+05

sol gel 7 sem HA							
	Dia	Tempo	C.E.	R _{ELE}	R _{SG}	R _{POROS}	R _{POL}
dia 0	03/02/2014	00:30	b)	24	12300		1,06E+06
dia 1	04/02/2014	24:30	b)	24	3550		1,01E+06
dia 2	05/02/2014	50:06	c)	24	2048	5600	1,40E+07
dia 3	06/02/2014	73:42	b)	24	1580		6,51E+05
dia 4	07/02/2014	101:05	b)	24	1150		6,23E+05
dia 5	08/02/2014	128:07	b)	24	714,80		5,94E+05
dia 6	09/02/2014	152:40	b)	24	573		8,40E+05
dia 7	10/02/2014	174:05	b)	24	402,5		7,29E+05

sol gel 8 sem HA							
	Dia	Tempo	C.E.	R _{ELE}	R _{SG}	R _{POROS}	R _{POL}
dia 0	11/04/2013	00:30	c)	24	1150	984	2,39E+10
dia 1	12/04/2013	20:21	c)	24	210,2	221	2,54E+08
dia 2	13/04/2013	48:35	c)	24	117	195	2,81E+07
dia 4	15/04/2013	92:26	c)	24	101	140	1,01E+06
dia 5	16/04/2013	115:30	c)	24	77,18	64,0	8,09E+05
dia 6	17/04/2013	139:121	c)	24	84,0	62,9	1,11E+06
dia 7	18/04/2013	167:56	b)	24	82,68		8,22E+05

Revestimentos com HA

sol gel 1 com HA							
	Dia	Tempo	C.E.	R _{ELE}	R _{SG}	R _{POROS}	R _{POL}
dia 0	11/03/2013	00:30	b)	24	2040		2,35E+06
dia 1	12/03/2013	22:52	c)	24	181,4	425	2,80E+06
dia 2	13/03/2013	50:39	c)	24	133,4	134	2,88E+05
dia 3	14/03/2013	78:18	c)	24	107,8	63,8	1,78E+05
dia 4	15/03/2013	97:50	c)	24	52,38	59,9	2,44E+06
dia 5	16/03/2013	125:56	b)	24	52,35		2,07E+05
dia 7	18/03/2013	166:17	b)	24	58,38		2,38E+06

sol gel 2 com HA							
	Dia	Tempo	C.E.	R _{ELE}	R _{SG}	R _{POROS}	R _{POL}
dia 0	22/04/2013	00:30	c)	24	196	7270	2,47E+06
dia 1	23/04/2013	24:39	c)	24	176,3	295	1,83E+06
dia 2	24/04/2013	47:41	c)	24	131,7	239	1,53E+06
dia 3	25/04/2013	71:28	c)	24	104,6	179	1,54E+06
dia 4	26/04/2013	99:42	c)	24	80,11	107	6,87E+09
dia 5	27/04/2013	120:04	c)	24	88,7	52,4	1,36E+06
dia 7	29/04/2013	167:37	c)	24	82,4	431	1,16E+06

sol gel 3 com HA							
	Dia	Tempo	C.E.	R _{ELE}	R _{SG}	R _{POROS}	R _{POL}
dia 0	05/04/2013	00:30	c)	24	287	3910	1,63E+06
dia 1	06/04/2013	25:37	c)	24	152	192	9,92E+06
dia 3	08/04/2013	69:53	c)	24	107,2	65,0	1,03E+06
dia 4	09/04/2013	92:01	c)	24	108	84,5	2,51E+06
dia 5	10/04/2013	119:52	c)	24	83,7	123	2,07E+06
dia 6	11/04/2013	138:59	c)	24	76,3	77,6	7,78E+05
dia 7	12/04/2013	168:00	c)	24	66,5	82,6	3,92E+07

sol gel 4 com HA							
	Dia	Tempo	C.E.	R _{ELE}	R _{SG}	R _{POROS}	R _{POL}
dia 0	19/03/2013	00:30	c)	24	314	383	8,54E+06
dia 1	20/03/2014	19:32	c)	24	83,41	316	6,23E+05
dia 2	21/03/2014	41:32	c)	24	32,26	159	2,42E+07
dia 3	22/03/2014	67:39	c)	24	69,99	84,8	2,25E+06
dia 4	23/04/2013	93:52	c)	24	49,1	29,2	2,58E+07
dia 6	25/03/2013	137:15	c)	24	23,4	19,3	1,78E+07
dia 7	26/03/2014	164:18	c)	24	43,5	20,1	1,85E+07

sol gel 5 com HA							
	Dia	Tempo	C.E.	R _{ELE}	R _{SG}	R _{POROS}	R _{POL}
dia 0	08/01/2014	00:30	c)	24	373	27400	3,64E+06
dia 1	09/01/2014	23:32	c)	24	260	8290	1,97E+06
dia 2	10/01/2014	47:14	c)	24	250,1	1810	1,69E+06
dia 3	11/01/2014	77:04	c)	24	243	918	1,08E+06
dia 4	12/01/2014	101:35	c)	24	231	697	1,36E+06
dia 5	13/01/2014	123:54	c)	24	226	546	1,16E+06
dia 6	14/01/2014	142:12	c)	24	217	534	1,00E+06
dia 7	15/01/2014	166:36	c)	24	193	455	1,09E+06

sol gel 6 com HA							
	Dia	Tempo	C.E.	R _{ELE}	R _{SG}	R _{POROS}	R _{POL}
dia 0	14/11/2012	00:30	c)	24	206	604	1,00E+07
dia 2	16/11/2012	50:42	c)	24	115,8	246	5,98E+07
dia 3	17/11/2012	78:01	c)	24	84,5	194	5,16E+07
dia 5	19/11/2012	121:29	c)	24	73,18	159	5,08E+07
dia 6	20/11/2012	145:58	c)	24	79,5	117	5,15E+07
dia 7	21/11/2012	168:25	c)	24	78,99	214	5,01E+07

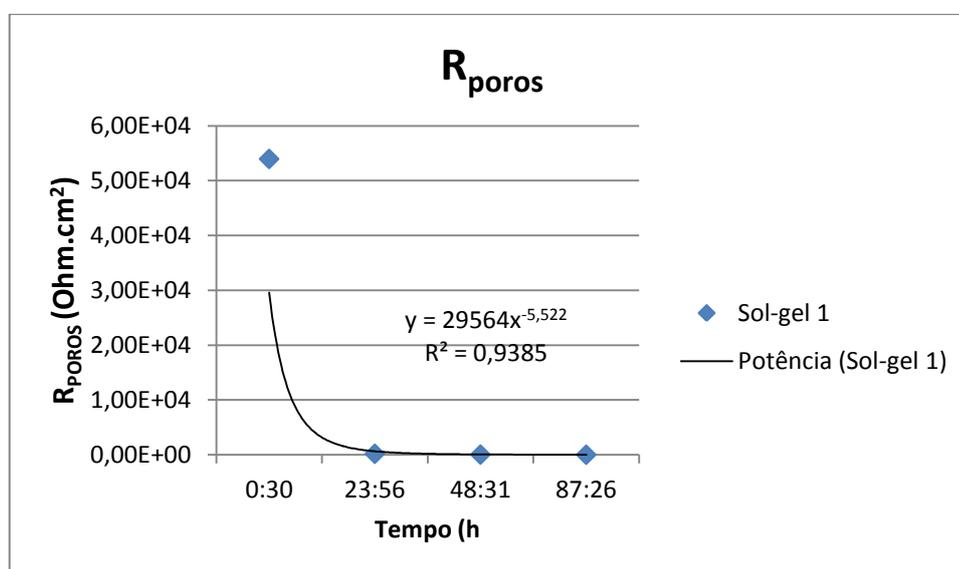
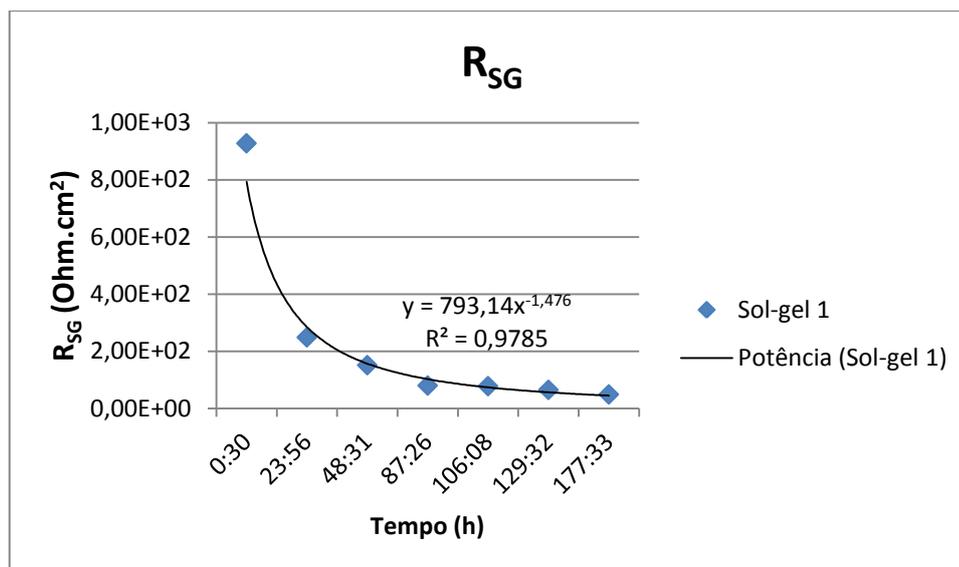
sol gel 7 com HA							
	Dia	Tempo	C.E.	R _{ELE}	R _{SG}	R _{POROS}	R _{POL}
dia 0	28/02/2013	00:30	b)	24	13400		2,67E+07
dia 1	01/03/2013	23:29	b)	24	527		1,82E+05
dia 2	02/03/2013	53:56	b)	24	269		8,22E+05
dia 4	04/03/2013	96:50	c)	24	170	7070	2,12E+06
dia 5	05/03/2013	126:52	b)	24	127		8,47E+05
dia 6	06/03/2013	148:16	b)	24	114		9,22E+05
dia 7	07/03/2013	175:13	b)	24	95,9		9,40E+05

sol gel 8 com HA							
	Dia	Tempo	C.E.	R _{ELE}	R _{SG}	R _{POROS}	R _{POL}
dia 0	11/04/2013	00:30	c)	24	515	1,23E+05	5,66E+07
dia 1	12/04/2013	20:32	c)	24	191	1540	1,44E+07
dia 2	13/04/2013	49:19	c)	24	146	58,4	1,67E+06
dia 4	15/04/2013	94:52	c)	24	110	328	1,48E+06
dia 5	16/04/2013	117:52	c)	24	101,2	262	9,61E+05
dia 6	17/04/2013	138:56	c)	24	102	236	9,54E+05
dia 7	18/04/2013	168:15	c)	24	107,9	171	9,14E+05

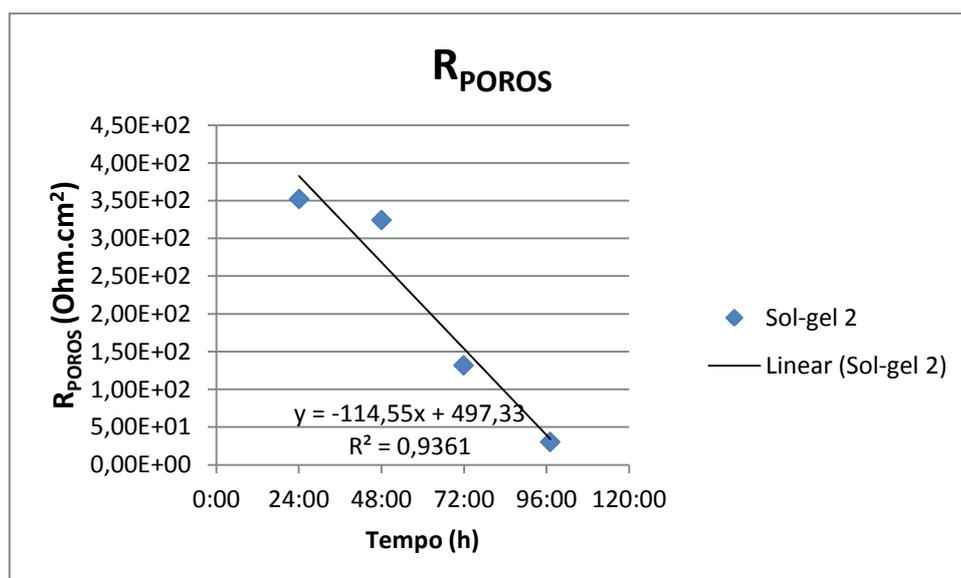
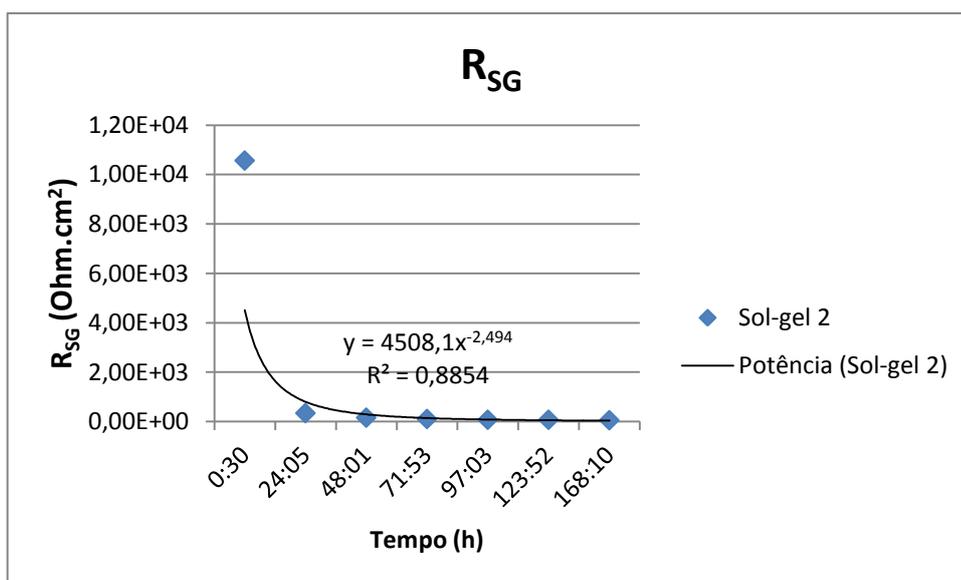
ANEXO B - Gráficos de R_{SG} e R_{POROS} ao longo do tempo de exposição à solução de Ringer ácida.

Revestimentos sem HA

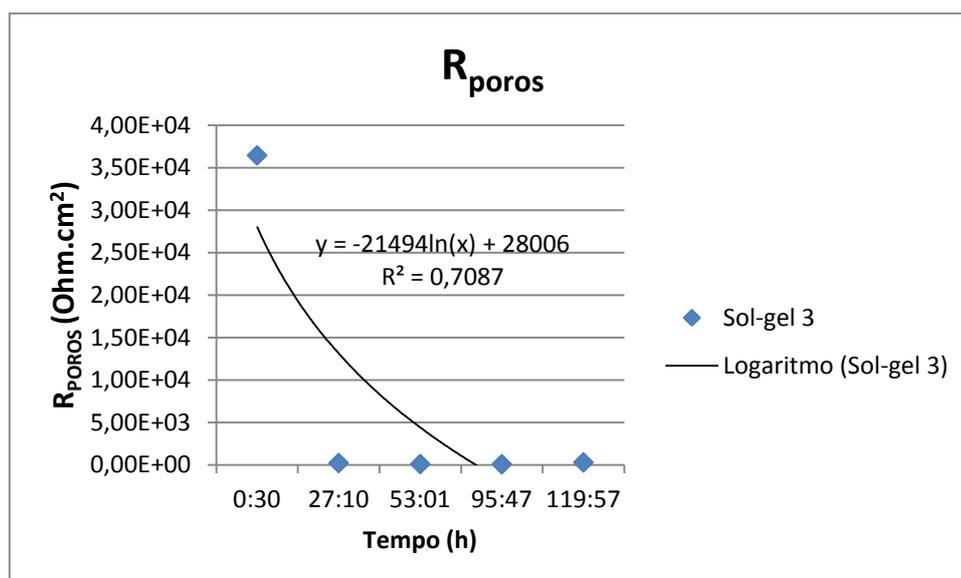
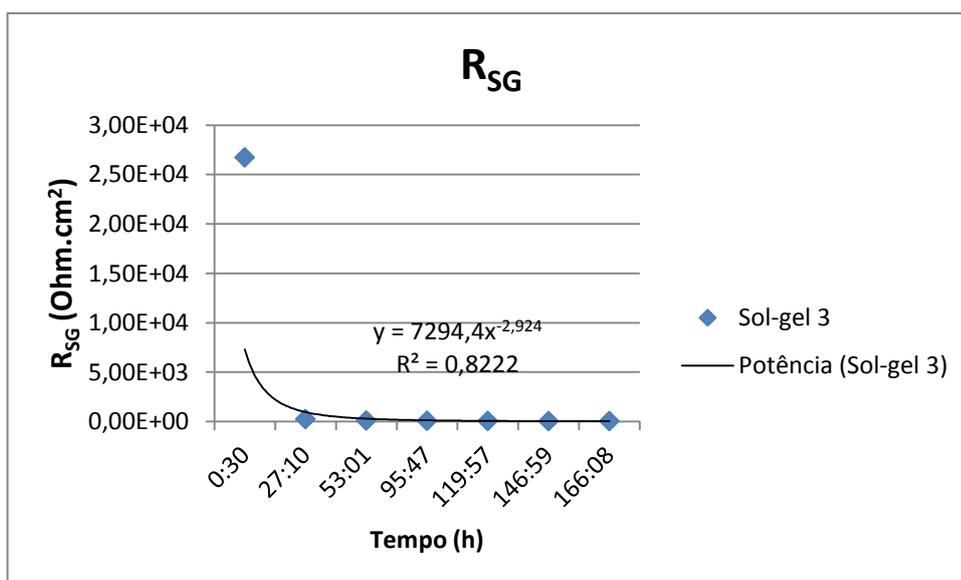
Sol-gel 1 sem HA



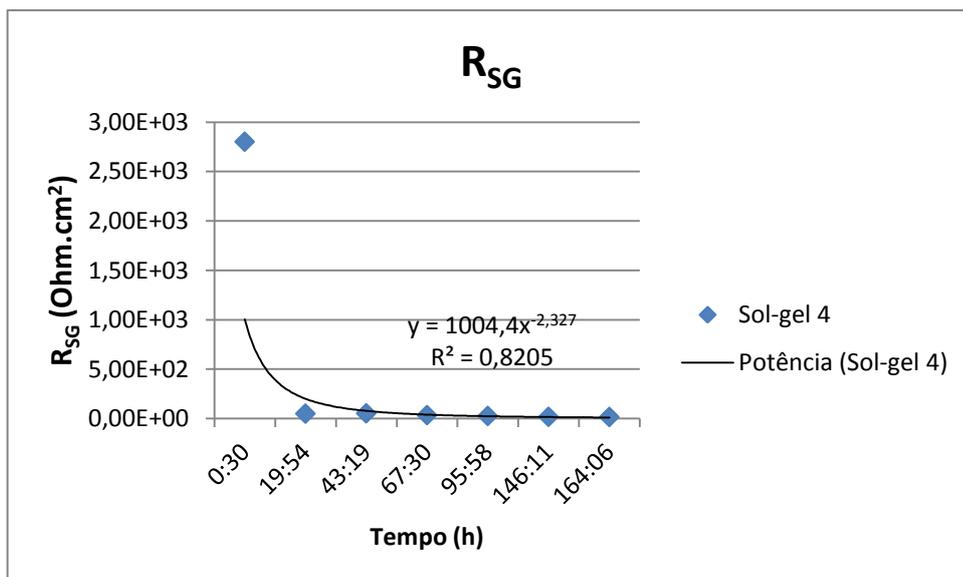
Sol-gel 2 sem HA



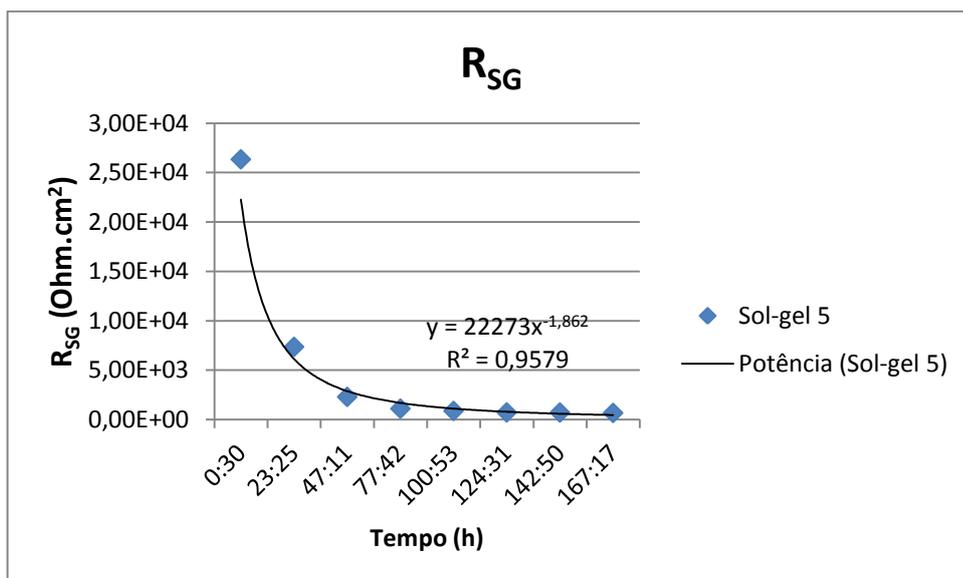
Sol-gel 3 sem HA



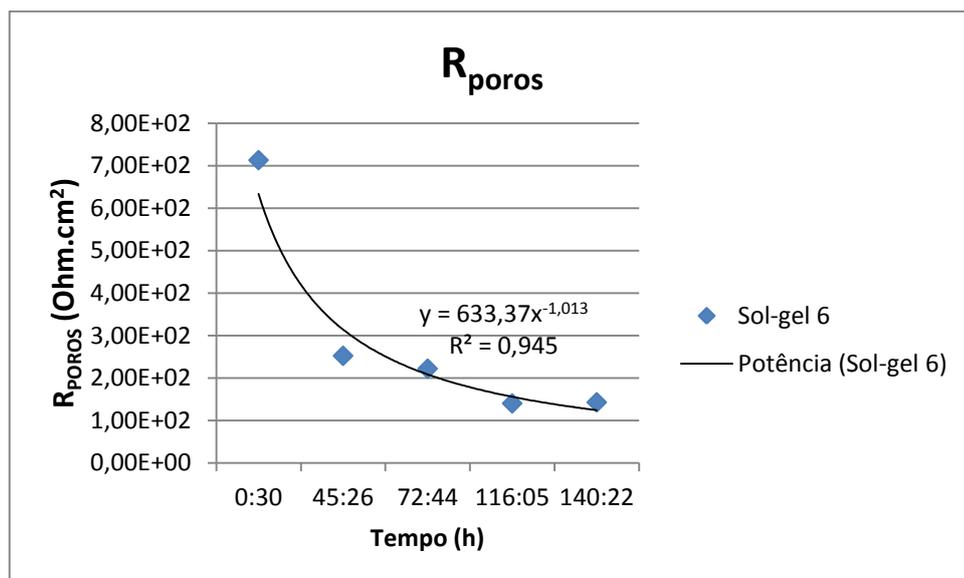
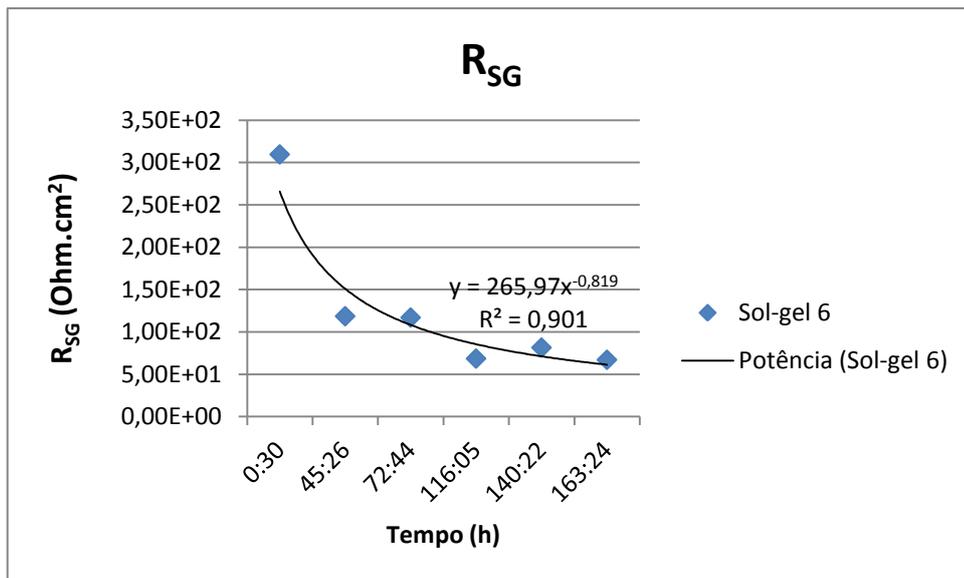
Sol-gel 4 sem HA



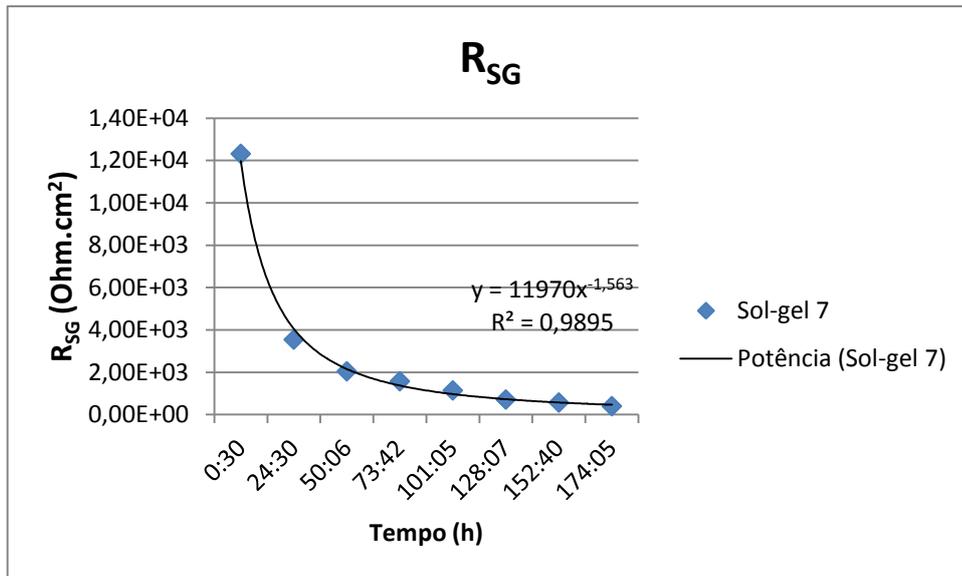
Sol-gel 5 sem HA



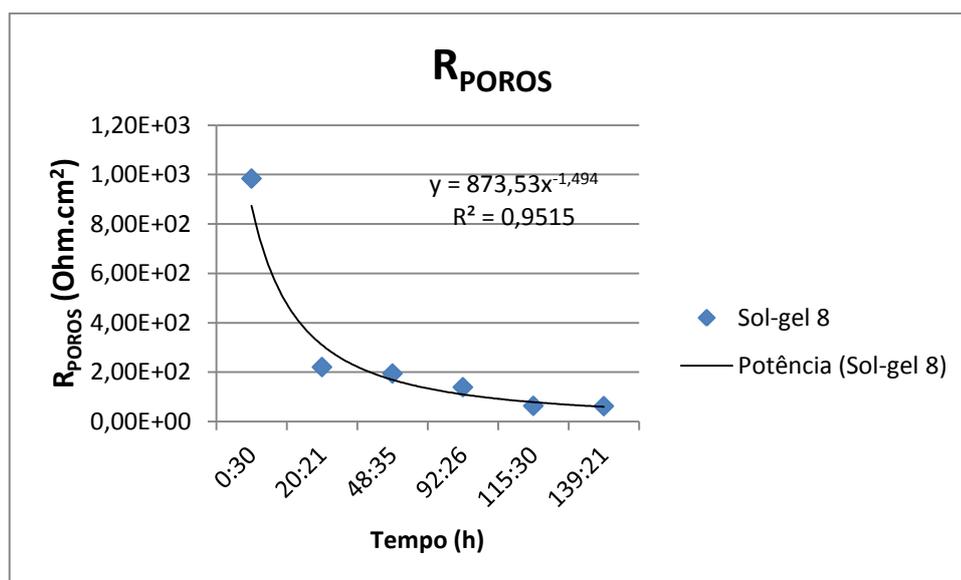
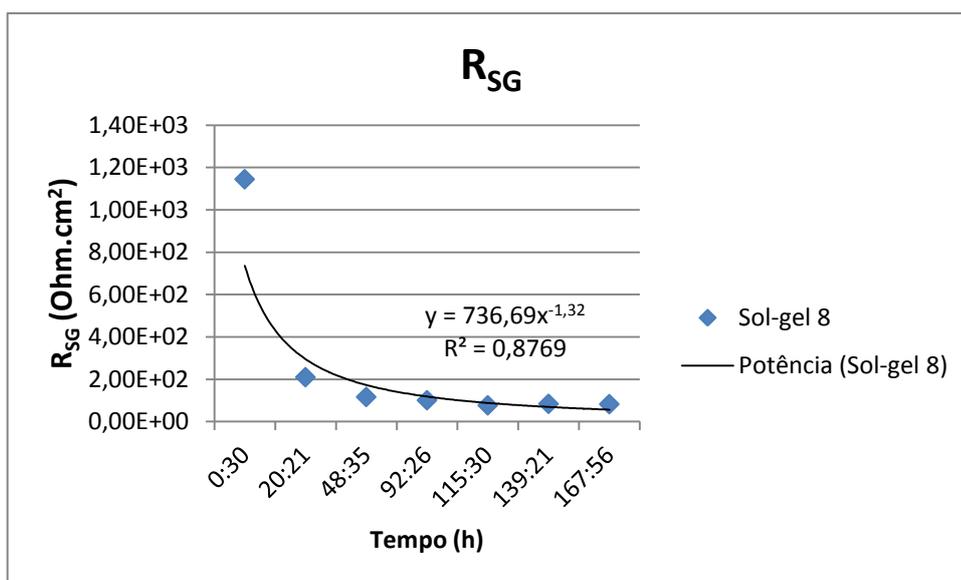
Sol-gel 6 sem HA



Sol-gel 7 sem HA

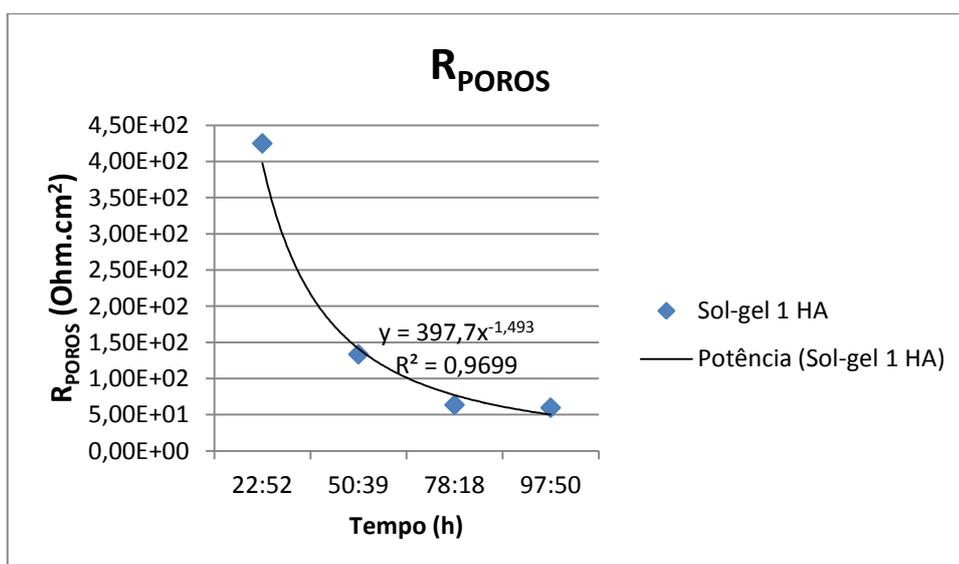
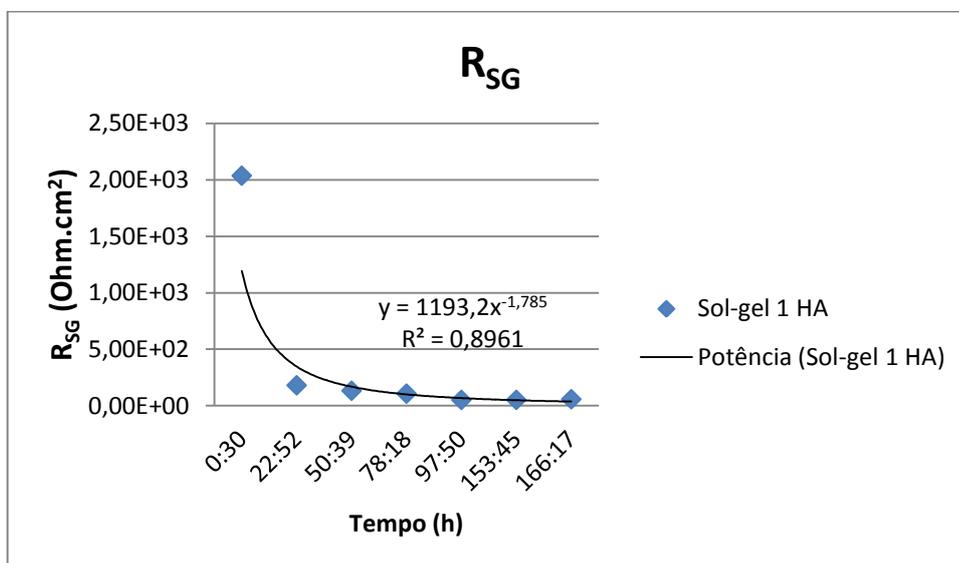


Sol-gel 8 sem HA

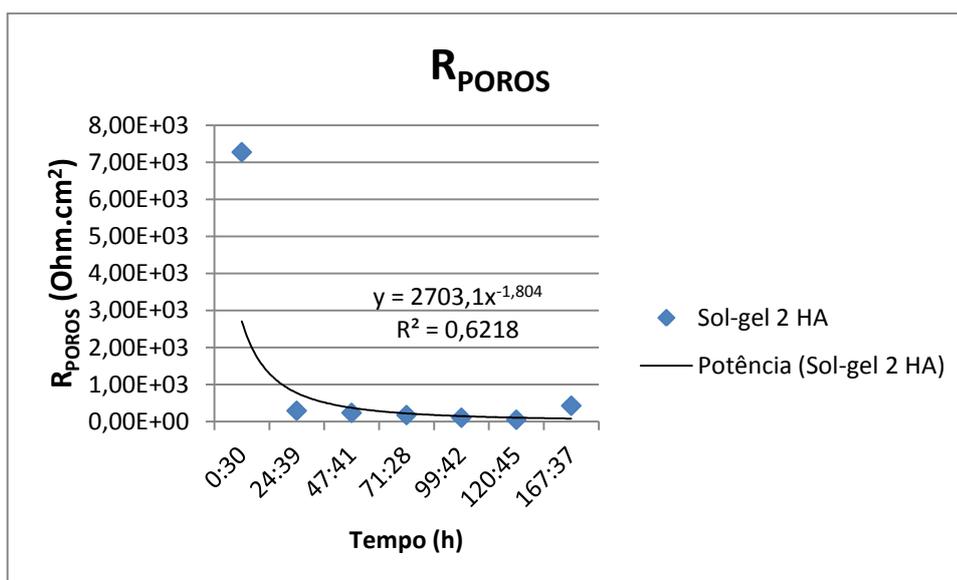
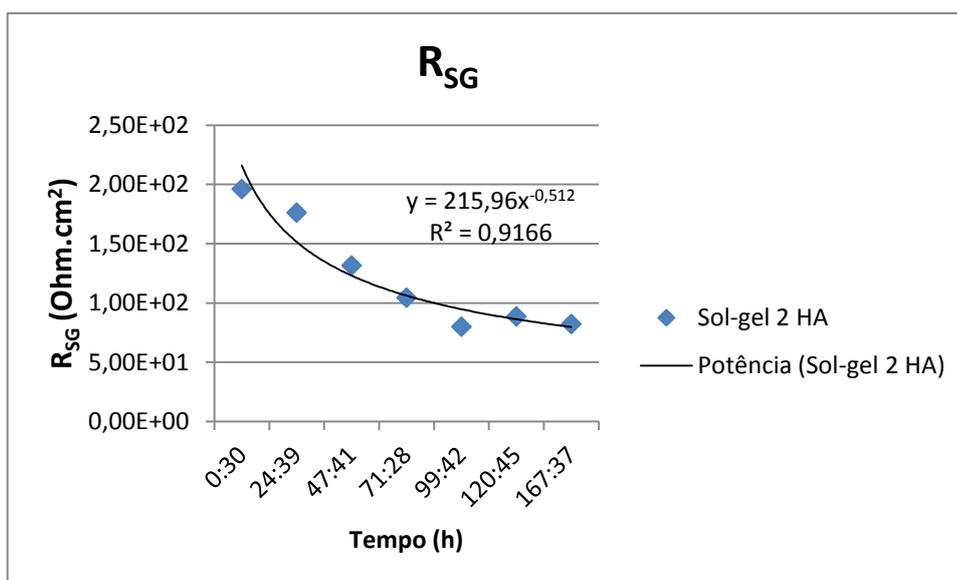


Revestimentos com HA

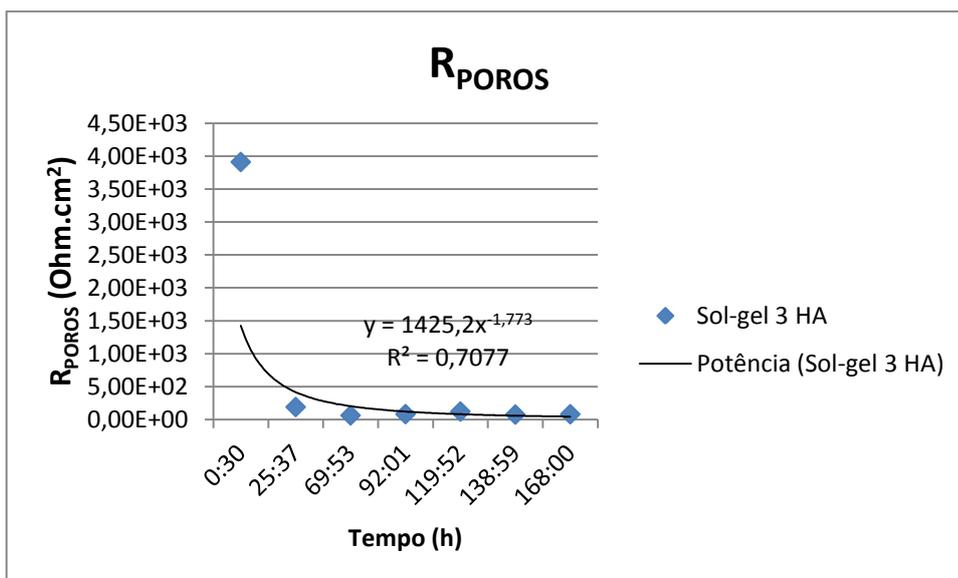
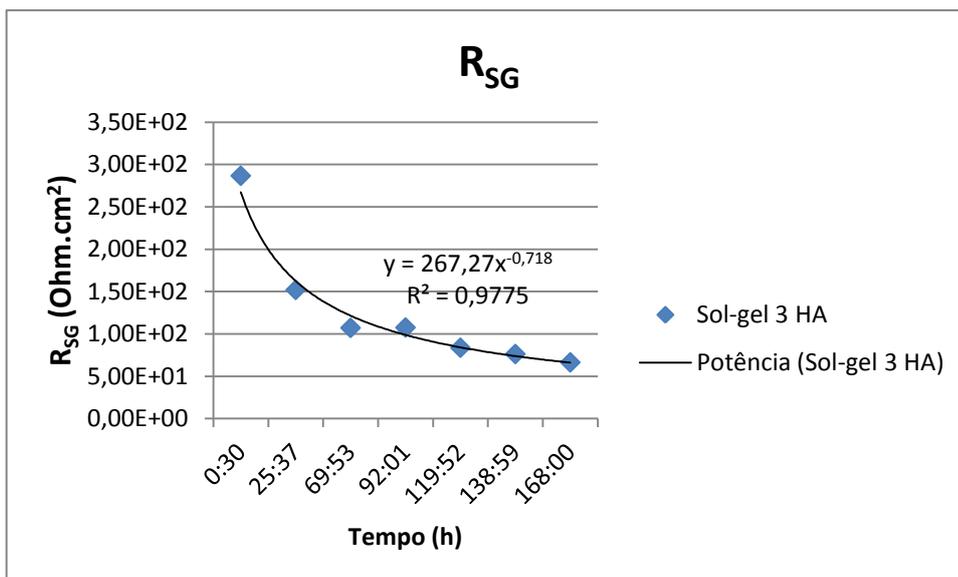
Sol-gel 1 com HA



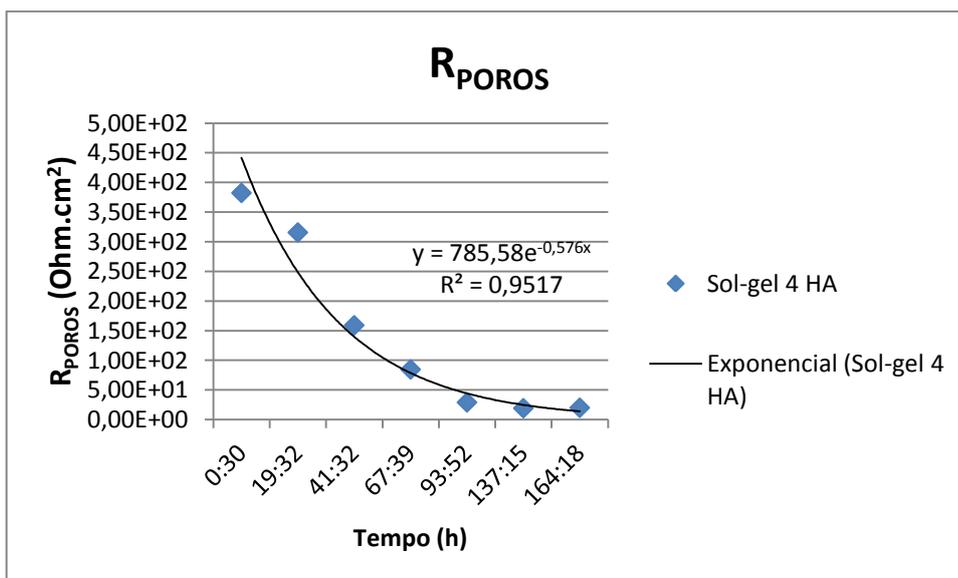
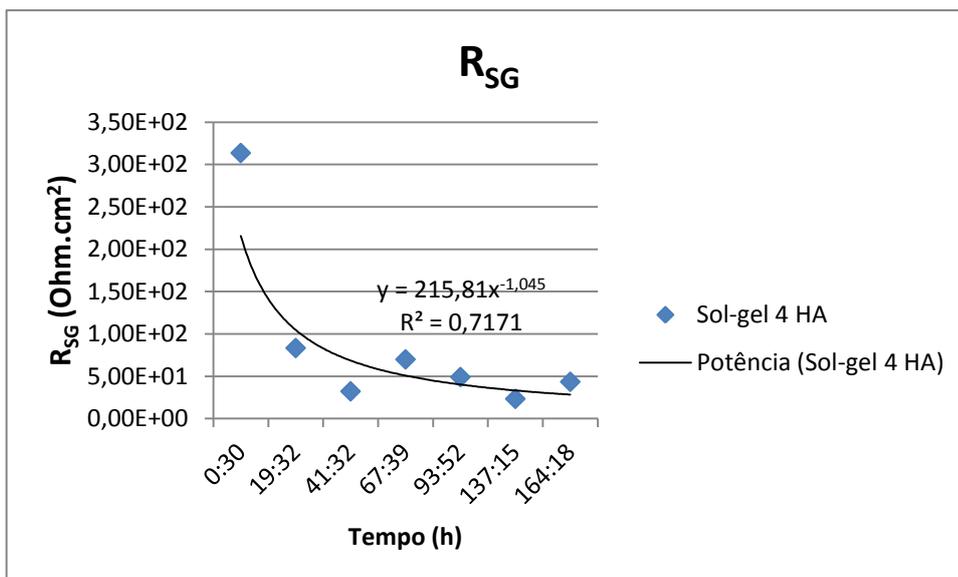
Sol-gel 2 com HA



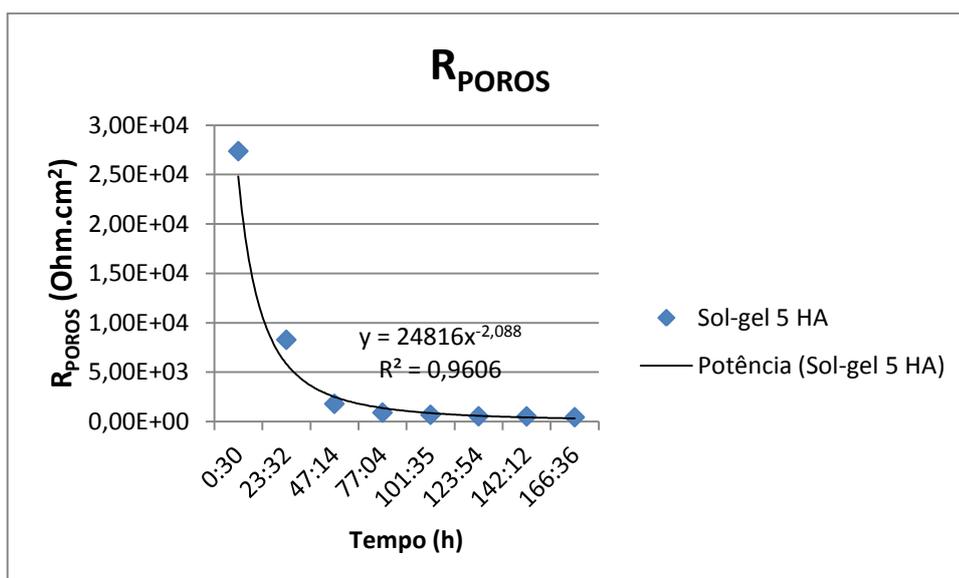
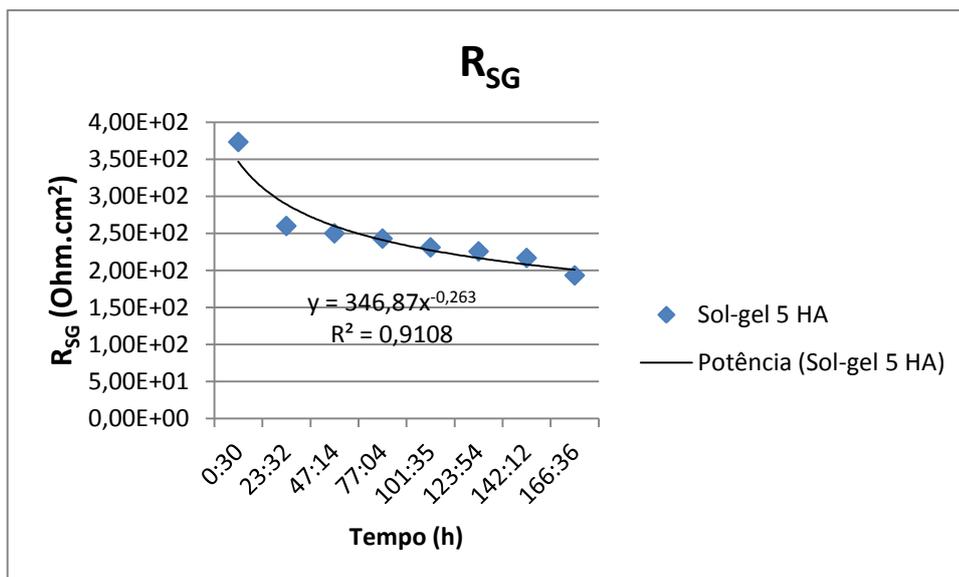
Sol -gel 3 com HA



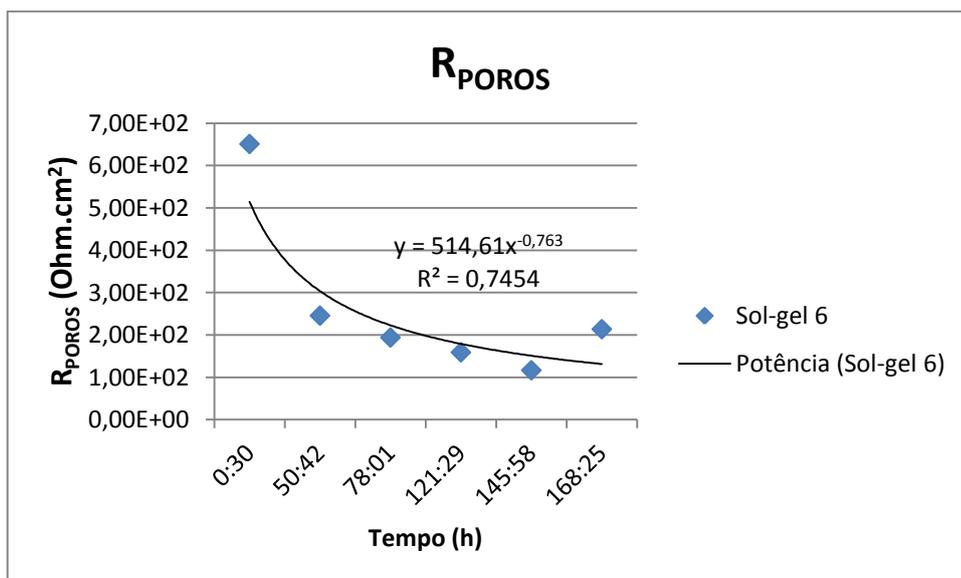
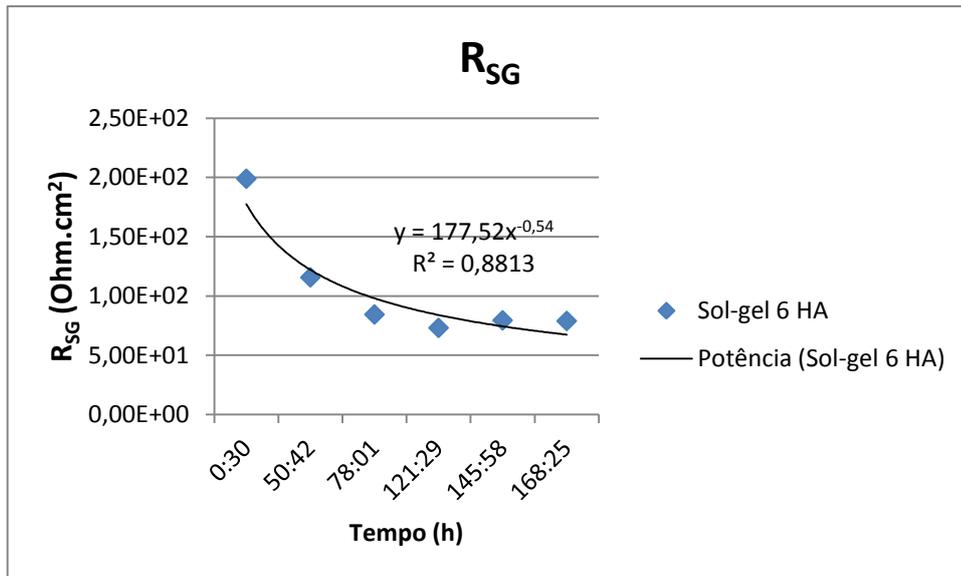
Sol-gel 4 com HA



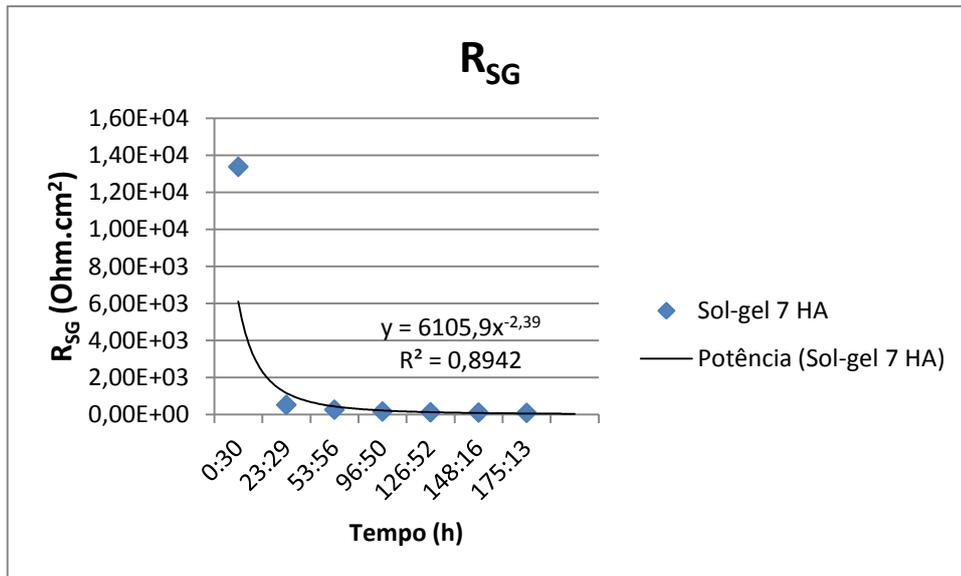
Sol-gel Padrão com HA



Sol-gel 6 com HA



Sol-gel 7 com HA



Sol-gel 8 com HA

