

## INFLUÊNCIA DO TRATAMENTO POR PLASMA A FRIO NA FORMAÇÃO DE DIFERENTES FASES DE FOSFATOS DE CÁLCIO SOBRE A SUPERFÍCIE DO NANOCOMPÓSITO DE $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$

K.H. Santos<sup>1</sup>, J. A. Ferreira<sup>1</sup>, D. Osiro<sup>1</sup>, L.I.S. Nascimento<sup>1</sup>, L.B. Colnago<sup>2</sup>,  
C. Alves Júnior<sup>3</sup>, E. M. J. A. Pallone<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Universidade de São Paulo/Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos; Av. Duque de Caxias Norte, 225, Pirassununga-SP, CEP 13635-900

<sup>2</sup>Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária

<sup>3</sup>Universidade Federal Rural do Semi-Árido

e-mail: katiehsantos@usp.br

### RESUMO

*Dentre as diferentes técnicas utilizadas no tratamento de superfície dos biomateriais, o plasma tem se destacado por sua capacidade em promover modificações na rugosidade superficial do material tratado. Assim, o objetivo do presente trabalho foi avaliar a influência de tratamentos por plasma na formação de fosfatos de cálcio sobre a superfície de nanocompósitos de  $\text{Al}_2\text{O}_3/5\%\text{ZrO}_2$ . Para isso, amostras foram conformadas, sinterizadas, tratadas em diferentes condições com plasma e recobertas biomimeticamente com fosfatos de cálcio por 14 dias. A caracterização superficial foi realizada por microscopia confocal e espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). Após o recobrimento, as amostras foram caracterizadas por FTIR e difratometria de raios-X (DRX). Observou-se que os tratamentos influenciaram na rugosidade superficial. Além disso, independentemente do tratamento superficial, foram observadas apenas três fases de fosfatos de cálcio: HA,  $\alpha$ -TCP e  $\beta$ -TCP. Ressalta-se ainda, que dependendo da composição, há variações na quantidade de fosfatos, assim como nas porcentagens das diferentes fases.*

Palavras-chave: nanocompósitos, fosfatos de cálcio, plasma, alumina-zircônia.

### INTRODUÇÃO

Nos últimos anos foram realizados inúmeros avanços no desenvolvimento de novos materiais sintéticos visando o aperfeiçoamento e/ou soluções relacionadas às recuperações estruturais ósseas, implantes, cirurgias ortopédicas entre outros <sup>(1,2)</sup>. Dentre os materiais utilizados para tal finalidade, materiais cerâmicos como alumina e zircônia se destacam como biomateriais por demonstrarem melhor estabilidade química superficial e biocompatibilidade quando comparados a outros materiais empregados em implantes <sup>(3)</sup>.

Em 1991 Kokubo <sup>(4)</sup> propôs que o requisito essencial para um material sintético

se ligar ao osso é a formação de uma camada superficial de apatita com características semelhantes ao osso natural, quando implantado no organismo. Uma vez formada a apatita, a justaposição osso/implante aumenta a osseointegração, termo este definido como sendo o contato estabelecido entre o osso normal e remodelado com a superfície do implante, sem a interposição de tecidos conectivos que não sejam de células ósseas <sup>(5,6,7)</sup>.

Dentre as várias técnicas capazes de promover a formação dessa camada de apatita, o método de recobrimento biomimético se destaca, devido ao seu baixo custo e a possibilidade de recobrir diferentes tipos de superfícies <sup>(8)</sup>. O método biomimético foi desenvolvido por Abe e colaboradores <sup>(9)</sup> e é caracterizado pela imersão do substrato em um fluido que simula a atuação do corpo humano, com concentrações de íons iguais a do plasma sanguíneo denominado *Synthetic Body Fluid* (SBF). A adesão da camada formada sobre a superfície e o material é essencial para interação com o meio biológico, uma vez que a qualidade dessa adesão influenciará na morfologia e a capacidade futura de osseointegração do material implantado <sup>(10)</sup>.

Dessa forma, a superfície do biomaterial desempenha um papel importante na adesão entre a camada de fosfato de cálcio formada e o biomaterial, uma vez que dependem de características superficiais, tais como: morfologia, energia, molhabilidade e rugosidade de superfície <sup>(11,12,13)</sup>. Dentre essas características, a rugosidade de superfície apresenta grande influencia na adesão, uma vez que as superfícies moderadamente rugosas possuem desempenho superior quando comparadas as superfícies lisas, se mostrando potencialmente favoráveis a osseointegração <sup>(14)</sup>.

Nesse sentido, o uso de técnicas capazes de promover modificações na superfície dos biomateriais, como por exemplo, o aumento na rugosidade tem contribuído para a obtenção de recobrimentos mais homogêneos sobre a superfície do material <sup>(10)</sup>. Dentre as diferentes técnicas utilizadas, o tratamento por plasma tem se destacado por utilizar pouca energia durante o processo, reduzir o tempo de tratamento e melhorar a eficiência e deposição de uma camada sobre a superfície tratada <sup>(15,16,17)</sup>.

Dentre os trabalhos reportados na literatura sobre modificações superficiais de biomateriais por plasma, se encontra o trabalho de Borges e colaboradores <sup>(18)</sup> que realizaram tratamento com plasma de oxigênio na superfície de polímeros de

poliestireno (PS) e poli(metacrilato) de metila (PMMA). O estudo mostrou que o tratamento proporcionou modificações na rugosidade média (Ra) da superfície dos materiais, uma vez que as amostras que receberam tratamento por plasma apresentaram maior rugosidade quando comparadas as amostras sem tratamento. Além disso, os autores observaram a formação de grupos funcionais hidrofílicos na superfície das amostras que atuaram como sítios ativos para a deposição biomimética de fosfatos de cálcio.

Nunes e colaboradores <sup>(19)</sup> avaliaram os efeitos do tratamento por plasma de argônio na superfície de titânio puro. O estudo mostrou que o tratamento melhorou a molhabilidade superficial, aumentou a rugosidade e contribuiu na adesão da camada de fosfatos depositada sobre a superfície.

Oliveira e colaboradores <sup>(20)</sup> avaliaram os efeitos do tratamento com plasma de argônio na superfície de materiais cerâmicos vítreos (dissilicato de lítio) e feldspáticos. O estudo mostrou que o tratamento promoveu modificações na Ra do material, sendo observado que as amostras tratadas apresentaram Ra superior quando comparadas as que não receberam tratamento. Observou-se ainda uma melhora na resistência da união de cimentação adesiva do material.

Nesse sentido, a utilização de tratamentos para posterior recobrimento superficial se apoia no fato de assegurar uma união interfacial adequada entre o substrato e a camada de fosfato de cálcio formada <sup>(10)</sup>. A qualidade desta adesão influenciará na morfologia e na capacidade futura de osseointegração do material quando implantado <sup>(11,12,13)</sup>

Dessa forma, o objetivo desse trabalho foi avaliar a influência de diferentes tratamentos por plasma na formação de fosfatos de cálcio sobre a superfície do nanocompósito de  $\text{Al}_2\text{O}_3/5\%\text{ZrO}_2$ .

## MATERIAIS E MÉTODOS

### Obtenção dos nanocompósitos de $\text{Al}_2\text{O}_3/5\%\text{ZrO}_2$

Na obtenção dos nanocompósitos foram utilizados pós de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  AKP-53 (produzidos pela Sumitomo Chemical), com tamanho médio de partículas de 0,2  $\mu\text{m}$  e pós de  $\text{ZrO}_2/3\%\text{Y}_2\text{O}_3$  (produzidos pela Nanoamor) com tamanho médio de partículas de 50 nm. Foram preparadas separadamente suspensões de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{ZrO}_2$  em meio alcoólico usando um moinho de bolas convencional. Em seguida, foi

realizada a mistura das duas suspensões na proporção de 5% em volume de  $ZrO_2$ . A suspensão resultante foi seca a temperatura ambiente sob fluxo de ar. A conformação dos nanocompósitos em formato de pastilhas foi realizada por prensagem uniaxial a 50 MPa, seguida por prensagem isostática a 200 MPa, calcinados até 400°C/1h e sinterizados em dois patamares de temperatura, 1050°C/1h e 1500°C/2h <sup>(21-24)</sup>.

#### Tratamento da superfície dos nanocompósitos de $Al_2O_3/5\%ZrO_2$ por plasma

Na realização do tratamento da superfície, os nanocompósitos foram expostos a plasma de diferentes atmosferas de gases:  $N_2$ ,  $H_2$  e  $O_2$ . O plasma foi produzido em um reator com auxílio de uma fonte de tensão pulsada, potência de 1kW e voltagem máxima de 900 V. Para a realização dos tratamentos foram utilizadas as seguintes condições de processo: 20% $N_2$ -80% $H_2$ , 40% $N_2$ -60% $H_2$ , 40% $N_2$ -40% $H_2$ -20% $O_2$  e 30% $N_2$ -50% $H_2$ -20% $O_2$ . Em todas as condições foram fixadas uma temperatura de 400°C, pressão de 2 mbar e fluxo de gás de 20 sccm.

Em seguida, as superfícies dos nanocompósitos não tratados e tratados foram caracterizadas por microscopia confocal e espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). A rugosidade média ( $R_a$ ) foi calculada a partir de 4 pontos de cada amostra ( $n=6$ ), totalizando 24 valores de  $R_a$  para cada condição. Os espectros de absorbância de FTIR obtidos foram tratados matematicamente utilizando uma função Gaussiana, sendo suas linhas de base corrigidas e segunda derivada calculada.

#### Recobrimento biomimético dos nanocompósitos de $Al_2O_3/5\%ZrO_2$

Para a realização dessa etapa, os nanocompósitos foram divididos em dois grupos. O primeiro grupo se refere aos nanocompósitos sem tratamento superficial. Enquanto o segundo é referente aos nanocompósitos tratados por plasma. O recobrimento dos nanocompósitos foi realizado pela imersão do material em solução de SBF. A composição escolhida na preparação da solução de SBF foi à proposta por Barrere e colaboradores <sup>(25)</sup>, cuja concentração dos reagentes é 5,0x maior do que a solução originalmente proposta por Abe e colaboradores <sup>(9)</sup>, visando diminuir o tempo de deposição do recobrimento. A tabela 1 apresenta a composição e a quantidade de reagentes utilizados no preparo da solução de SBF.

Tabela 1 - Reagentes utilizados no preparo da solução de SBF 5,0x

Reagentes	NaCl	MgCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	CaCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> .2H <sub>2</sub> O	NaHCO <sub>3</sub>
Quantidade (g/L)	40,00	1,52	1,84	0,89	1,76

Para o recobrimento da superfície, os nanocompósitos foram colocados em frascos de polipropileno contendo solução de SBF, em incubadora refrigerada de bancada, a temperatura de 36,5°C e agitação de 60 rpm. Após 14 dias de incubação, período adequado para promover a formação da camada de fosfatos de cálcio sobre a superfície <sup>(25)</sup>, os nanocompósitos foram retirados da solução de SBF, lavados em água destilada, secos à temperatura ambiente e armazenados em dessecador por 72 horas.

Em seguida, as superfícies recobertas foram caracterizadas por FTIR e difratometria de raios-X (DRX). As linhas de base dos difratogramas de raios-X e dos espectros de FTIR foram corrigidas e tratadas matematicamente, utilizando uma função Gaussiana, para deconvolução das curvas analíticas (valores de R maiores que 0,98). As correlações entre as diferentes fases de fosfatos de cálcio observados por FTIR e DRX foram obtidas a partir do Coeficiente de Correlação de Pearson (r) (valores de significância estatística menor que 0,07).

## RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os valores de Ra da superfície dos nanocompósitos tratados por plasma, e medidas por microscopia confocal foram iguais a Ra = 0,060±0,017 µm (40%N<sub>2</sub>-60%H<sub>2</sub>), Ra = 0,054±0,006 µm (30%N<sub>2</sub>-50%H<sub>2</sub>-20%O<sub>2</sub>), Ra = 0,049±0,012 µm (40%N<sub>2</sub>-40%H<sub>2</sub>-20%O<sub>2</sub>) e Ra = 0,045±0,002 µm (20%N<sub>2</sub>-80%H<sub>2</sub>). Já os nanocompósitos que não receberam tratamento apresentaram Ra = 0,045±0,002 µm, sugerindo que o tratamento promoveu aumentos na rugosidade superficial do biomaterial, de acordo com a composição do plasma utilizado.

A Figura 1 apresenta a segunda derivada dos espectros de absorvância obtidos por FTIR da superfície dos nanocompósitos tratados por plasma. O gráfico menor inserido na Figura apresenta as áreas relativas dos espectros de FTIR no intervalo entre 400-4000 cm<sup>-1</sup> (região do infravermelho médio). É possível observar que a área relativa do espectro de FTIR dos nanocompósitos que receberam tratamento com 20%N<sub>2</sub>-80%H<sub>2</sub> foi menor quando comparada a área relativa do

espectro de FTIR dos nanocompósitos nas demais condições de tratamentos. Esses resultados podem sugerir que os nanocompósitos tratados com 20%N<sub>2</sub>-80%H<sub>2</sub> apresentam uma superfície com maior caráter hidrofílico, podendo contribuir de forma efetiva na formação dos fosfatos de cálcio sobre a superfície do material <sup>(26)</sup>. Além disso, esse comportamento também pode ser claramente observado pela diferença de intensidade apresentada pela banda de absorção em 475 cm<sup>-1</sup> atribuída à vibração do grupo Zr-O do material <sup>(27)</sup>.

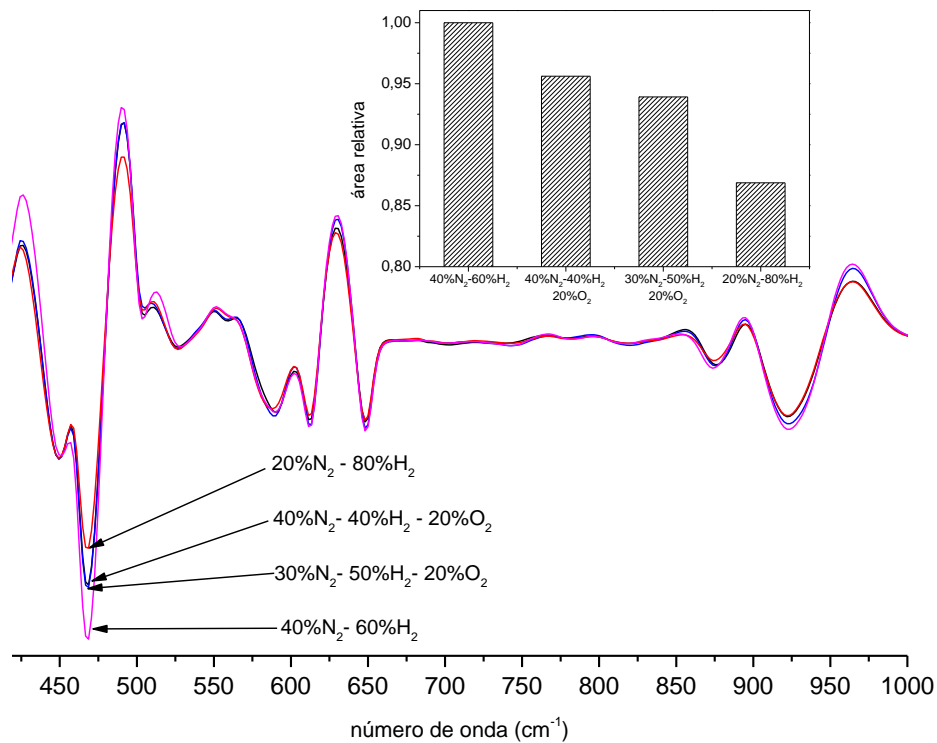


Figura 1 - Segunda derivada dos espectros de FTIR dos nanocompósitos sem e com tratamentos superficiais por plasma

A Figura 2 e a Tabela 2 apresentam, respectivamente, os espectros de absorvância de FTIR e as atribuições das bandas de absorção observadas na camada de fosfatos de cálcio formada sobre a superfície dos nanocompósitos não tratados e tratados por plasma após 14 dias de incubação em solução de SBF. Os gráficos menores inseridos apresentam uma ampliação nas regiões entre 1020-1200 cm<sup>-1</sup>, uma vez que essa região não apresenta bandas de absorção referentes aos grupos funcionais do substrato, sendo observadas apenas bandas de absorção característica dos grupos funcionais dos fosfatos.

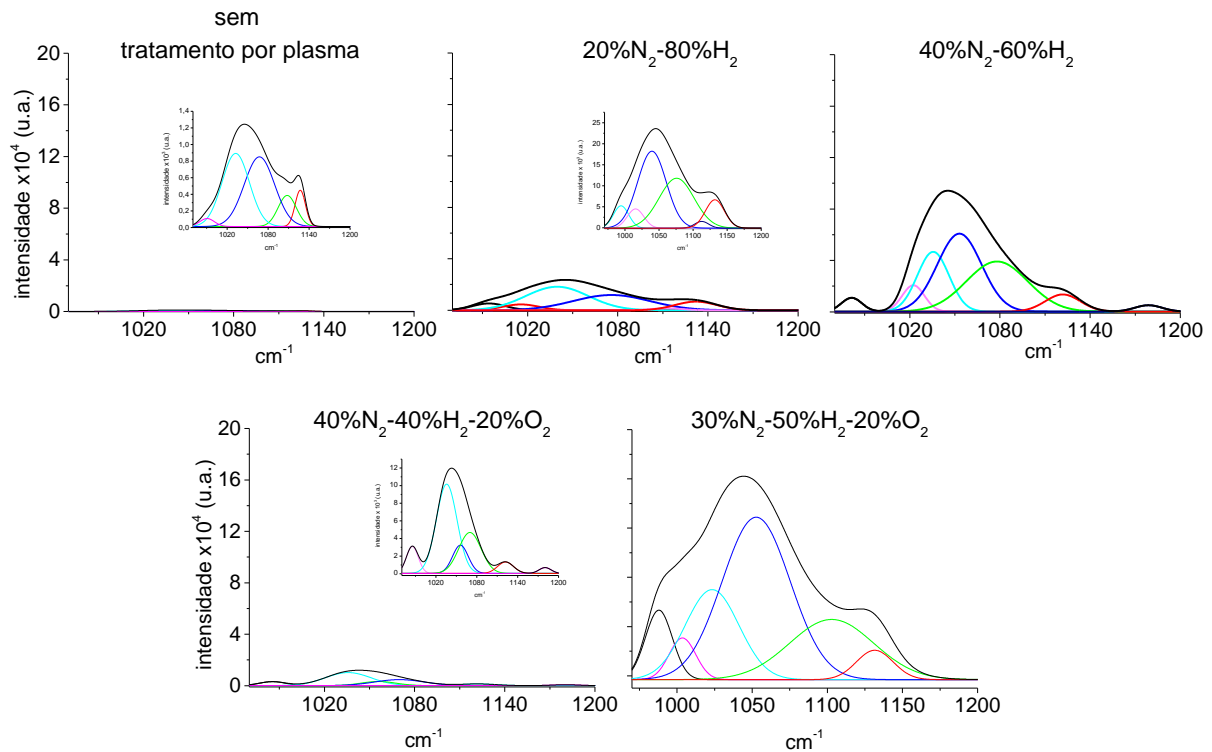


Figura 2 - Espectros de absorvância de FTIR da superfície dos nanocompósitos sem e com tratamentos superficiais por plasma após 14 dias de incubação em solução de SBF

Tabela 2 - Bandas de absorção dos picos ( $\text{cm}^{-1}$ ) observadas nos espectros de absorvância de FTIR e suas atribuições segundo a literatura (27-30)

Regiões ( $\text{cm}^{-1}$ )	Atribuições
981-1003	$\text{PO}_4^{3-}$ , estiramento assimétrico da ligação P-O do grupo $\text{PO}_4^{3-}$
1015-1023	Grupos $\text{HPO}_4^{2-}$ da HA não estequiométrica
1033-1039	$\nu_{3c}$ , $\text{PO}_4^{3-}$ , estiramento assimétrico triplamente degenerado da ligação P-O do grupo $\text{PO}_4^{3-}$ da HA não estequiométrica
1052-1069	$\nu_{3b}$ , $\text{PO}_4^{3-}$ , estiramento assimétrico triplamente degenerado da ligação do grupo $\text{PO}_4^{3-}$ e estiramento da fase $\alpha$ -TCP
1075,1078	$\nu_{3a}$ , $\text{PO}_4^{3-}$ , tripla dos grupos fosfatos
1102-1108	Grupos $\text{HPO}_4^{2-}$ da HA não estequiométrica
1112,1119	HA pouco cristalina
1121-1127	Grupos $\text{HPO}_4^{2-}$ da HA não estequiométrica e estiramento da fase $\beta$ -TCP
1131-1137	Estiramento assimétrico do grupo $\text{PO}_4^{3-}$

Já a Tabela 3 apresenta a área percentual sob as curvas de deconvolução dos espectros de absorvância da superfície dos nanocompósitos não tratados e tratados por plasma após 14 dias de incubação em solução de SBF.

Tabela 3 - Área percentual sob as curvas de deconvolução observadas nos espectros de absorvância de FTIR da superfície dos nanocompósitos sem e com tratamentos superficiais por plasma após 14 dias de incubação em solução de SBF

Condições de tratamento									
Sem tratamento		20%N <sub>2</sub> 80%O <sub>2</sub>		40%N <sub>2</sub> 60%H <sub>2</sub>		40%N <sub>2</sub> 40%H <sub>2</sub> 20%O <sub>2</sub>		30%N <sub>2</sub> 50%H <sub>2</sub> 20% O <sub>2</sub>	
Área (%)	Banda (cm <sup>-1</sup> )	Área (%)	Banda (cm <sup>-1</sup> )	Área (%)	Banda (cm <sup>-1</sup> )	Área (%)	Banda (cm <sup>-1</sup> )	Área (%)	Banda (cm <sup>-1</sup> )
7,26	1127	10,35	1132	7,71	1121	6,71	1122	4,30	1131
10,95	1108	1,80	1112	30,57	1078	24,27	1069	20,22	1102
40,85	1067	33,32	1075	34,30	1053	11,74	1055	44,23	1052
38,68	1033	41,92	1039	18,80	1035	48,78	1035	19,30	1023
0,00	1003	6,08	1015	5,81	1022	0,00	1003	4,44	1003
2,26	991	6,53	994	2,81	981	8,50	985	7,51	987

Pode-se observar que as porcentagens das áreas das bandas de absorção referentes aos grupos funcionais da fase  $\alpha$ -TCP (~1052-1069 cm<sup>-1</sup>) foi menor nos nanocompósitos tratados com 40%N<sub>2</sub>-40%H<sub>2</sub>-20%O<sub>2</sub> quando comparados aos tratados com 30%N<sub>2</sub>-50%H<sub>2</sub>-20%O<sub>2</sub>. Por outro lado, observou-se que as porcentagens das áreas das bandas de absorção referentes aos grupos funcionais da fase  $\beta$ -TCP (~1121-1127 cm<sup>-1</sup>) foi maior nos nanocompósitos que receberam tratamento com 40%N<sub>2</sub>-60%H<sub>2</sub> quando comparados aos nanocompósitos tratados com 40%N<sub>2</sub>-40%H<sub>2</sub>-20%O<sub>2</sub>. Além disso, observou-se que as porcentagens das áreas das bandas de absorção referentes aos grupos funcionais da fase HA (~1033-1039 cm<sup>-1</sup> e 1102-1008 cm<sup>-1</sup>) foi maior quando comparados aos que não receberam tratamento.

De maneira geral, observou-se que a quantidade das fases formadas variou de acordo com a composição. Observou-se, por exemplo, maior favorecimento da formação da fase HA nas superfícies tratadas com 30%N<sub>2</sub>-50%H<sub>2</sub>-20%O<sub>2</sub>. Por outro



lado, quando se utilizou 40%N<sub>2</sub>-60%H<sub>2</sub> observou-se que o tratamento favoreceu maior formação da fase β-TCP.

A Figura 3 e a Tabela 4 apresentam, respectivamente, os difratogramas de DRX e as porcentagens das fases de fosfatos de cálcio presentes na camada formada sobre a superfície dos nanocompósitos não tratados e tratados por plasma, no intervalo entre 31,0° e 34,0°, uma vez que essa região não apresenta picos referentes ao substrato, sendo observados apenas picos característicos dos fosfatos de cálcio formados. Os deslocamentos das curvas de deconvolução foram analisados baseando-se nos Índices de Miller (hkl) padrões de cada fase dos fosfatos de cálcio de acordo com a literatura <sup>(31)</sup>.

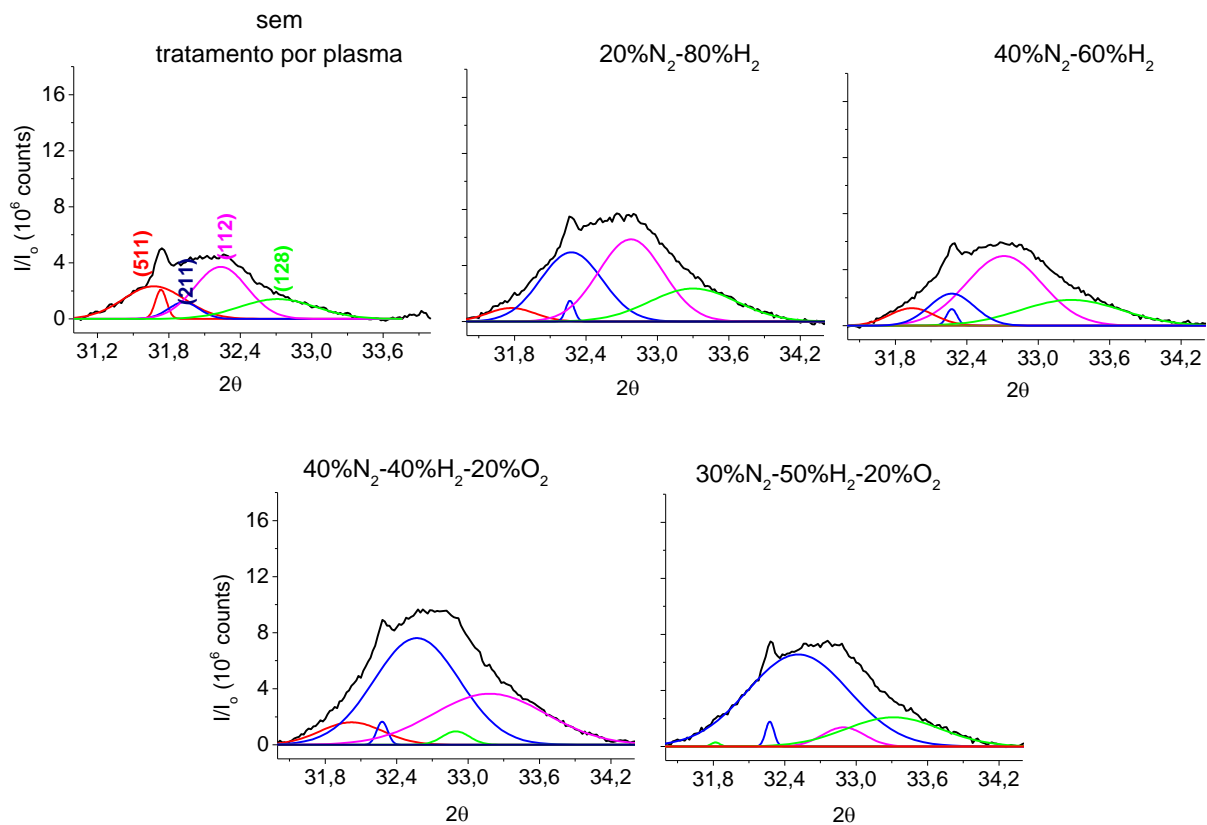


Figura 3 - Difratogramas de DRX da superfície dos nanocompósitos sem e com tratamentos superficiais por plasma após 14 dias de incubação em solução de SBF

Tabela 4 - Porcentagens das diferentes fases de fosfatos de cálcio formadas sobre a superfície dos nanocompósitos sem e com tratamentos superficiais por plasma após 14 dias de incubação em solução de SBF

Condições de tratamento		Sem tratamento	20%N <sub>2</sub> 80%O <sub>2</sub>	40%N <sub>2</sub> 60%H <sub>2</sub>	40%N <sub>2</sub> 40%H <sub>2</sub> 20%O <sub>2</sub>	30%N <sub>2</sub> 50%H <sub>2</sub> 20%O <sub>2</sub>
<sup>a</sup> hkl reflexão	(511)	32,82	29,34	13,56	7,93	7,18
	(211)	7,24	5,66	6,62	9,10	10,60
	(112)	38,67	36,53	44,20	51,65	63,52
	(128)	21,27	28,47	35,62	31,32	18,70

<sup>a</sup> Índices de Miller referente ao planos cristalinos segundo JCPDS.

A partir das curvas de deconvolução sob o difratograma de DRX (Figura 3), pode-se observar a formação de apenas três fases de fosfatos de cálcio sobre a superfície dos nanocompósitos:  $\alpha$ -TCP no plano (511),  $\beta$ -TCP no plano (128) e HA nos planos (211)/(112), independentemente do tratamento superficial.

De maneira geral, observou-se nos nanocompósitos que receberam tratamento com 30%N<sub>2</sub>-50%H<sub>2</sub>-20%O<sub>2</sub> exibiram um percentual menor na formação da fase  $\alpha$ -TCP quando comparados aos nanocompósitos sem tratamento. Enquanto o percentual de formação da fase  $\beta$ -TCP sobre a superfície dos nanocompósitos aumentou significativamente nos nanocompósitos tratados, destacando-se os que receberam tratamento com 40%N<sub>2</sub>-60%H<sub>2</sub>. Por outro lado, o percentual de formação da fase HA destacou-se nos nanocompósitos tratados com 30%N<sub>2</sub>-50%H<sub>2</sub>-20%O<sub>2</sub>.

De maneira geral, observou-se que o percentual das fases formadas variou de acordo com a composição. Observou-se, por exemplo, maior favorecimento da formação da fase HA nas superfícies tratadas com 30%N<sub>2</sub>-50%H<sub>2</sub>-20%O<sub>2</sub>. Em contrapartida, quando se utilizou 40%N<sub>2</sub>-60%H<sub>2</sub> observou-se que o tratamento favoreceu maior formação da fase  $\beta$ -TCP. Já os nanocompósitos tratados com 20%N<sub>2</sub>-80%O<sub>2</sub> favoreceram a formação da fase  $\alpha$ -TCP.

A diminuição percentual da fase  $\alpha$ -TCP e o aumento percentual na formação da fase HA, sugere que a fase  $\alpha$ -TCP pode estar contribuindo na formação da fase HA. Contrariamente, o aumento percentual de formação da fase  $\beta$ -TCP observada sobre as superfícies dos nanocompósitos se deve ao fato dessa fase ser

termodinamicamente mais estável que a fase  $\alpha$ -TCP.

A Figura 4 apresenta as áreas dos fosfatos de cálcio (obtidas a partir dos espectros de absorvância de FTIR) e as porcentagens de fases dos fosfatos de cálcio formadas (obtidas a partir dos difratogramas de raios-X), sobre a superfície dos nanocompósitos sem e com tratamentos superficiais por plasma.

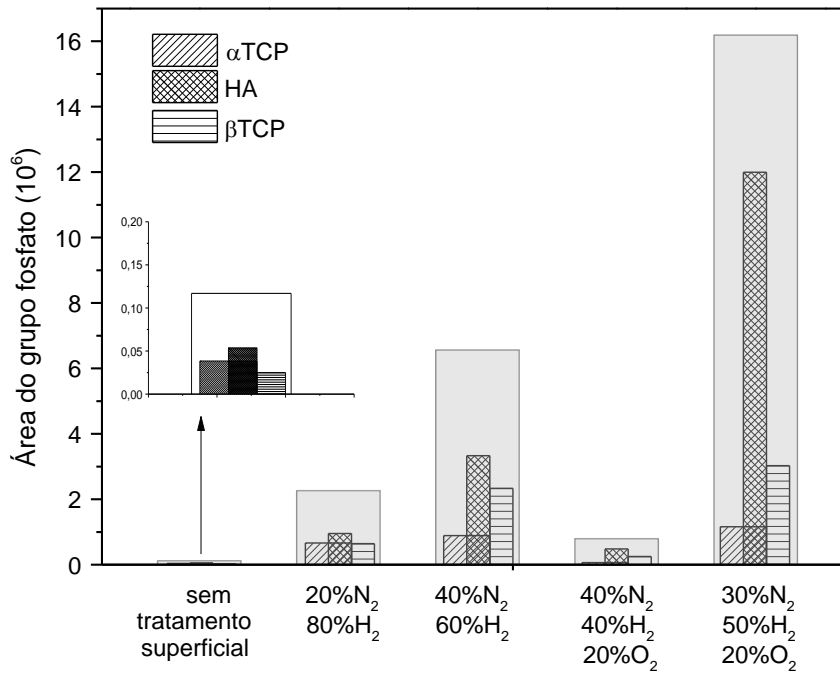


Figura 4 - Área total calculada pelos espectros de FTIR e as porcentagens das fases de fosfatos de cálcio calculadas por DRX dos nanocompósitos sem e com tratamentos superficiais por plasma recobertos

De maneira geral, pode-se observar que o tratamento por plasma contribuiu significativamente na maior formação de fosfatos de cálcio sobre a superfície dos nanocompósitos quando comparados aos que não receberam tratamento. Pode-se observar também que a quantidade de fosfatos formada sobre a superfície do nanocompósito variou de acordo com a composição de plasma utilizada.

A relação observada entre a formação de fosfatos de cálcio e os tratamentos superficiais realizados se mostra atrativa, uma vez que há a possibilidade de determinar a quantidade de fosfatos de cálcio sobre a superfície do material.

Por exemplo, se for necessário maior porcentagem de formação da fase TCP, os nanocompósitos que não receberam tratamento forneceriam 54,09% da fase TCP e 45,91% da fase HA. Por outro lado, se for necessário que a fase HA predomine os nanocompósitos tratados com 30%N<sub>2</sub>-50%H<sub>2</sub>-20%O<sub>2</sub> forneceriam 74,12% da fase

HA e 25,88% da fase TCP. Além disso, foi possível observar também que os nanocompósitos tratados com 30%N<sub>2</sub>-50%H<sub>2</sub>-20%O<sub>2</sub> apresentaram maior quantidade de fosfatos de cálcio formados sobre a sua superfície.

A partir dos resultados, foi possível observar uma correlação entre as fases  $\alpha$ -TCP e  $\beta$ -TCP ( $r_{FTIR_{\beta-TCP}/DRX_{\alpha-TCP}} = -0,88$ ;  $r_{FTIR_{\beta-TCP}/DRX_{\alpha-TCP}} = -0,84$ ), sugerindo que o tratamento superficial favoreceu a formação de  $\beta$ -TCP em função da fase  $\alpha$ -TCP. Por outro lado, a correlação observada entre as fases HA e  $\alpha$ -TCP ( $r_{FTIR_{HA}/DRX_{\alpha-TCP}} = 0,74$ ) sugere o favorecimento da formação dessas fases.

Observou-se também uma correlação entre as fases  $\beta$ -TCP e HA ( $r_{FTIR_{\beta-TCP}/DRX_{HA}} = -0,91$ ;  $r_{FTIR_{HA}/DRX_{\alpha-TCP}} = -0,77$ ), sugerindo que o tratamento superficial favoreceu a formação da fase HA em função da fase  $\beta$ -TCP.

## CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos pode-se observar que o tratamento por plasma promoveu variações na rugosidade média superficial (Ra) entre 0,045 e 0,060  $\mu$ m. Além disso, independentemente do tratamento superficial, foram observadas apenas a formação de três fases de fosfatos de cálcio: HA,  $\alpha$ -TCP e  $\beta$ -TCP. Observou-se ainda, que o percentual das fases formadas variou de acordo com a composição. As superfícies tratadas com 30%N<sub>2</sub>-50%H<sub>2</sub>-20%O<sub>2</sub> favoreceu a formação da fase HA, enquanto as superfícies tratadas com 40%N<sub>2</sub>-60%H<sub>2</sub> favoreceu a formação da fase  $\beta$ -TCP, já as tratadas com 20%N<sub>2</sub>-80%H<sub>2</sub> favoreceu a formação da fase  $\alpha$ -TCP, sugerindo a possibilidade de controlar a razão TCP:HA em função do tratamento.

## AGRADECIMENTOS

À FAPESP pelo apoio financeiro através da bolsa de mestrado concedida – Processo nº 2014/11100-9.

## REFERÊNCIAS

1. RATNER, B.D.; HOFFMAN, A.S.; SCHOEN, F.J.; LEMONS, J.E; JOSEPH DYRO, B.S. Biomedical engineering desk reference, 1<sup>st</sup> edition. *Elsevier*, 2009.
2. VALLET-REGÍ, M. Evolution of bioceramics within the field of biomaterials. *CRC Press*, n.13, p. 174-18, 2010.

3. LECOEUR, L; OUHAYOUN, J.P. In vitro induction of osteogenic differentiation from non-osteogenic mesenchymal cells. *Biomaterials*, v.18, p.989-993, 1997.
4. KOKUBO, T. Bioactive glass-ceramics: properties and applications. *Biomaterials*, v.12, p.155-163, 1991.
5. KOKUBO, T.; TAKADAMA, H. How useful is SBF in predicting “in vivo” bone Bioactivity. *Biomaterials*, v.27, p.2907-2915, 2006.
6. .VERCIK, L.C.; ASSIS, C.M.; FOOK, M.V.L.; SANTOS, M.L.; GUASTALDI, A.C. Recobrimento de apatitas “in vitro” sobre titânio – Influência do tratamento térmico. *Eclética Química*, v.28, n.1, p.25-31, 2003.
7. KAILASANATHAN, C.; SELVAKUMAR, N. Comparative study of hydroxyapatite/gelatin composites reinforced with bioinert ceramic particles. *Ceramics International*, v.38, p.3569-3582, 2012.
8. GUASTALDI, A.C.; APARECIDA, A.H. Fosfatos de cálcio de interesse biológico: importância como biomateriais, propriedades e métodos de obtenção de recobrimentos, *Química Nova*, v.33, n.6, p.1352-1358, 2010.
9. ABE, Y.; KOKUBO, T.; YAMAMURO, T. Apatite coating on ceramics, metals and polymers utilizing a biological process. *Journal of materials science: Materials in medicine*, v. 1, p.233-238, 1990.
10. AGUIAR, A.A; ROSSI, W.; BRAGA, F.J.C.; COUTO, A.A.; LIMA, N.B. Avaliação da superfície texturizada em compósitos de alumina-zircônia pela utilização de laser Femtosegundo. *Anais do 6º Congresso Latino Americano de Órgãos Artificiais e Biomateriais*, p.1-15, 2011.
11. SIOSHANSI, P., TOBIN, E.J. Surface Treatment of Biomaterials by Ion Beam Process. *Surface and Coating Technology*, v.83, p.175-182, 1996.
12. PICONI, C.; MACCAURO, G. Zirconia as a ceramic biomaterial. *Biomaterials*, v.20, p.1-25, 1999.
13. KIM Y.H.; KOAK, J.Y.; CHANG, I.T.; WENNERBERG, A.; HEO, S.J. A histomorphometric analysis of the effects of various surface treatment methods on osseointegration. *International Journal of Oral and Maxillofacial Implants*, v.18, n.3, p.349-356, 2003.
14. RIBEIRO, C.; BARROS, G.S.; BRESSANI, A.H.A.; BRESSIANI, J.C. Avaliação das propriedades superficiais de cerâmicas biocompatíveis a base de fosfatos de cálcio. In: 58º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Brasil, 2014.
15. CHEN, F.F.; CHANG, J.P. Principles of plasma processing. Los Angeles: Plenum/Kluwer Publishers, 2002.
16. ALVES JR, C. Nitretação a plasma - Fundamentos e Aplicações. Ed: UFRN, 2001.

17. OLIVEIRA JR, M.S.; YAMAMOTO, R.K. Tratamento de superfície da cerâmica verde com plasma de argônio e de oxigênio. In: 12º Encontro de Iniciação Científica e Pós-graduação do Instituto Tecnológico de Aeronáutica, Brasil, 2006.
18. BORGES, A.M.G; BENETOLI, L.O.B.; LICINIO, M.A.; SILVA, M.C.S.; ASSREUY, J.; DEBACHER, N.A.; SOLDI, V. Efeito da modificação da superfície de polímeros por plasma frio na adesão de fibroblastos L-929. In: 11º Congresso Brasileiro de Polímeros, Brasil, 2011.
19. NUNES, T.N.B.; PONTES, K.M.F.; VERDE, M.A.L.; GARCIA, B.A.; FROTA, B.M.D.; MESQUITA, H.W. Efeitos do tratamento de argônio na superfície do titânio puro. In: 32º Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Pesquisa Odontológica Reunião, Brasil, 2015.
20. OLIVEIRA, R.T.; NUNES, T.N.B.; MESQUITA, H.W.; GARCIA, B.A.; FROTA, B.M.D.; LOIOLA, D.C.; NEGREIROS, W.A.; PONTES, K.M.F. Efeitos do tratamento de superfície de dentes artificiais com plasma de argônio e sua resistência de união à base de resina acrílica. In: 32º Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Pesquisa Odontológica, Brasil, 2015.
21. PIERRI, J.J.; MAESTRELLI, S.C.; PALLONE, E.M.J.A; TOMASI, R. Dispersão de nanopartículas de ZrO<sub>2</sub> visando produção de nanocompósitos de ZrO<sub>2</sub> em matriz de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *Cerâmica*, v.51, p.8-12, 2005.
22. CHINELATTO, A.S.A.; PALLONE, E.M.J.A.; SOUZA, A.M.S.; MANOSSO, M.K.; CHINELATTO, A.L; TOMASI, R. Mechanisms of Microstructure Control in Conventional Sintering. In: LAKSHMANAN, A. (Ed.) Sintering of ceramics- new emerging techniques. Intech, p.401-422, 2012.
23. CHINELATTO, A.S.A.; MANOSSO, M.K.; PALLONE, E.M.J.A.; SOUZA, A.M.; CHINELATTO, A.L. Effect of the two-step sintering in the microstructure of ultrafine alumina. *Advances in science and technology (Online)*, v.62, p.221-226, 2010.
24. CHINELATTO, A.S.A.; CHINELATTO, A.L.; OJAIMI, C.L.; FERREIRA, J.A.; PALLONE, E.M.J.A. Effect of sintering curves on the microstructure of alumina-zirconia nanocomposites. *Ceramics International*, v.40, p.14669-14676, 2014.
25. BARRERE F; VAN BLITTERSWIJK C.A.; GROOT, K.; LAYROLLE P. Influence of ionic strength and carbonate on the ca-p coating formation from sbf x5 solution. *Biomaterials*, v.23, n.29, p.1921-1930, 2002.
26. BRANDÃO, M.L.; ESPOSTI, T.B.D.; BISOGNIN, E.D.; HARARI, N.D.; VIDIGAL JR, G.M.; CONZ, M.B. Surface of dental implants x biological response. *Implant News Magazine*, v.7, n.1, p.95-101, 2010.
27. SARKAR, D.; MOHAPATRA, D.; RAY, S.; BHATTACHARYYA, S.; ADAK, S.; MITRA, N. Nanostructured Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> Composite synthesized by sol-gel

technique: powder processing and microstructure, *Journal of Materials Science*, v.42, p.1847-1855, 2007.

28. BERZINA-CIMDINA, L.; BORODAJENKO, N. Research of calcium phosphates using fourier transform infrared spectroscopy, infrared spectroscopy. *Materials Science, Engineering and Technology*, p.123-149, 2012.
29. GADALETA, S.J.; PASCHALIS, E.P.; BETTS, F.; MENDELSON, R.; BOSKEY, A.L. Fourier transform infrared spectroscopy of the solution-mediated conversion of amorphous calcium phosphate to hydroxyapatite: new correlations between x-ray diffraction and infrared data. *Calcified Tissue International*, v.58, p.9-16, 1996.
30. KOUTSOPOULOS, S. Synthesis and characterization of hydroxyapatite crystals: A review study on the analytical methods. *Journal Biomedical Materials Research*, v.62, p.600-612, 2002.
31. JOINT COMMITTEE FOR POWDER DIFFRACTION STUDIES - Diffraction Data Base. Newton Square: International for Diffraction Data, 2003.

PLASMA TREATMENT FOR INFLUENCE OF COLD IN DIFFERENT PHASES  
OF FORMATION OF CALCIUM PHOSPHATE ON THE SURFACE OF  
NANOCOMPOSITE  $Al_2O_3/ZrO_2$

ABSTRACT

Among the different techniques used in surface treatment of biomaterials, the plasma has been noted for its ability to promote changes in surface roughness of the treated material. The objective of this study was to evaluate the influence of treatment by plasma in the formation of calcium phosphate nanocomposite on the surface of  $Al_2O_3/ZrO_2$  (5% by vol.). For this, samples were formed, calcined, sintered, surface treated and coated biomimeticamente plasma for 14 days. The surface characterization was performed by confocal microscopy and spectroscopy, Fourier transform infrared (FTIR). After coating, the samples were characterized by FTIR and X-ray diffraction X-ray (XRD). It was observed that the treatments improved surface roughness. Furthermore, regardless of the surface treatment were observed only three phases of calcium phosphates: HA  $\alpha$ -TCP and  $\beta$ -TCP. It is worth noting that depending on the composition, there are variations in the amount of phosphates, as well as the percentages of the different phases.

Keywords: nanocomposites, calcium phosphate, plasma, alumina-zirconia.

## PLASMA DE TRATAMIENTO DE INFLUENCIA DE FRÍO EN DIFERENTES ETAPAS DE LA FORMACIÓN DE FOSFATO DE CALCIO EN LA SUPERFICIE DE NANOCOMPUESTO $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$

### RESUMEN

Entre las diferentes técnicas utilizadas en tratamiento de la superficie de biomateriales, el plasma se ha caracterizado por su capacidad para promover cambios en la rugosidad de la superficie del material tratado. El objetivo de este estudio fue evaluar la influencia del tratamiento por plasma en la formación de material nanocompuesto de fosfato de calcio en la superficie de  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$  5%. Para esto, se formaron muestras, calcinado, sinterizado, superficie plasma biomimeticamente tratado y recubierto durante 14 días. La caracterización de la superficie se realizó mediante microscopía confocal y la espectroscopia, transformada de Fourier infrarroja (FTIR). Después del revestimiento, las muestras se caracterizaron por FTIR y difratometría de rayos X (XRD). Se observó que los tratamientos mejorados rugosidad de la superficie. Por otra parte, independientemente del tratamiento de la superficie se observaron sólo tres fases de fosfatos de calcio: HA,  $\alpha$ -TCP y  $\beta$ TCP. Vale la pena señalar que, dependiendo de la composición, hay variaciones en la cantidad de fosfatos, así como los porcentajes de las diferentes fases.

Palabras clave: nanocompuestos, fosfato de calcio, de plasma, alúmina-óxido de circonio