

Artigo Original

recebido em 14/09/2001 e aceito em 05/11/2002

Avaliação da adesão de hidroxiapatita sobre implantes metálicos utilizando jato com suspensão de bicarbonato de sódio

Evaluation of hydroxyapatite adhesion to metallic titanium by using sodium bicarbonate suspension spray

Jorge Maurício Vieira de Almeida

Cirurgião-Dentista
Mestrando no PEMM da COPPE/UFRJ

Lídia Ágata de Sena

Bacharel em Química,
M.Sc. em Eng. Met. e de Materiais
Doutoranda no PEMM da COPPE/UFRJ

Guaracilei Maciel Vidigal Jr.

CD, D.Sc. em Eng. Metal. e de Materiais, COPPE/UFRJ
Prof. da Unigranrio

Gloria de Almeida Soares

D.Sc. em Eng. Metal. e de Materiais
Prof. Adjunta no PEMM da COPPE/UFRJ
C.Postal 68505
Rio de Janeiro, 21945-970, RJ
Tel.: 2562-8511 / 2562-8500
e-mail: Gloria@ufrj.br

Resumo

Materiais cerâmicos à base de fosfatos de cálcio como a hidroxiapatita (HA) são empregados no recobrimento de implantes metálicos para aplicações biomédicas. Esses recobrimentos possuem propriedades osteocondutoras, ou seja, favorecem a migração de células precursoras de osteoblastos, visando minimizar o tempo de formação de novo osso e, conseqüentemente, acelerar a integração do implante. A adesão desses recobrimentos ao substrato metálico é de fundamental importância. Neste trabalho são apresentados e discutidos os métodos comumente empregados para medir ou avaliar a adesão, com suas vantagens e limitações. Propõe-se, então, um método de avaliação qualitativa em que chapas de titânio recobertas com hidroxiapatita por eletroforese são submetidas a um fluxo sob alta pressão contendo suspensão de bicarbonato de sódio. Esse método apresenta algumas vantagens, quando comparado aos testes que empregam fitas auto-adesivas, podendo ser empregado durante as etapas de desenvolvimento de processos de recobrimento.

Palavras-chave: Adesão, Hidroxiapatita, Implantes dentários, Recobrimentos biocerâmicos

Abstract

Calcium phosphate materials like hydroxyapatite (HA) are usually employed to coat metallic implants for biomedical applications. These coatings possess osteoconductive properties, e.g., they favour the development of osteoblast-like cells precursors, decreasing the time necessary to a new bone growth. Consequently, the implant fixation is enhanced. Coating adhesion to substrate is an important feature in the coating development. This paper describes some commonly used methods to measure or evaluate coating adhesion, discussing advantages and limitations of each technique. A qualitative method to evaluate coating adhesion is then proposed. Titanium samples coated with hydroxyapatite were submitted to a high-pressure suspension containing sodium bicarbonate. This procedure presents some advantages when compared to methods that use adhesive tape and can be employed during the development of coating processes.

Keywords: Adhesion, Bioceramic coating, Dental implants, Hydroxyapatite

Extended Abstract

Introduction

Due to its high strength/density ratio and corrosion resistance, titanium and titanium alloys are universal metallic materials for permanent implants, like dental implants of endosseous type. Hydroxyapatite – $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ – is a synthetic ceramic material very similar to biological apatites found in bones and thus considered bioactive and a osteoconductor material. Like almost all ceramic materials, hydroxyapatite (HA) exhibits low strength and low fatigue properties. As a consequence, coating inert metallic implants with bioactive hydroxyapatite produces a composite material with optimized properties. HA-coated titanium implants succeed in accelerating bone growth on the initial stages of osseointegration, thus improving implant fixation. HA-coated dental implants are usually recommended for the maxilla area, where bone is less dense in order to increase the percentage of bone-implant contact in areas with low mineral content.

HA-coatings are commercially produced by using spray techniques, like plasma spray. In this process, hydroxyapatite powder is deposited onto metallic titanium using a ionized gas environment at high temperatures. Several alternative processes were developed in order to produce thinner layers with controlled composition and at a lower cost than plasma spray. Among them, the deposition of HA on metallic substrates using electrophoresis seems to achieve these objectives. Coating adhesion is an important feature in coating development as the detachment of coating material can negatively affect new bone growth. Several methods like tension and shear test are employed to determine coating adhesion. All of them exhibit advantages and limitations. The use of polymer adhesives to mount specimens before testing is criticized by some authors as polymer material can penetrate into coating layer, producing a composite. As a consequence, some research groups use other tests like nanoindentation or scratch test that give indirect measurements of coating adhesion. Due to its simplicity, the adhesive tape test, used to evaluate paint coatings, is employed by some researchers during the initial steps of the development of new coating processes. Results are qualitative but the tape test allows a rapid evaluation of coating adhesion. Although fast, the adhesive tape test exhibits low sensibility. Herein, another fast method that can substitute the tape test is proposed. It consists in submitting the metallic sample coated with hydroxyapatite to a high-pressure spray of a suspension containing sodium bicarbonate using a very simple apparatus that exists in almost all dentistry offices and is used to cleaning teeth and in dental prophylaxis. Like nanoindentation and scratch test, this method – therefore called “bicarbonate spray test” – is not

really an adhesion test but can estimate how well the coating is adhered to the substrate.

Materials and Methods

Titanium sheets coated with stoichiometric HA using electrophoresis were submitted to the adhesive tape test and to the bicarbonate spray test and the results were compared. Titanium substrates were previously submitted to a surface treatment to increase surface roughness and, consequently, allow the mechanic anchoring of the ceramic material. Two conditions were tested: before and after the calcinating process. The calcinating process was carried out at 800°C with a dwell time of 2 hours to improve coating adhesion. At this temperature, no HA decomposition was observed. To improve the comparison, the same titanium sheet, 20x10 mm, was submitted to both methods. To attain such result, the tape was adhered to half sheet and removed only after the bicarbonate test was done. The bicarbonate spray test was carried out in a 20x5 mm area during one minute, divided in four cycles of approximately 15 seconds each. For the two first cycles, the sodium bicarbonate was sprayed perpendicularly to the HA-coated titanium sheet with longitudinal and transversal movements on the exposed area (Figure 1a). For the other two cycles the scanning movements remained the same but the spray was imposed to the sheet with a 45 degrees angle, approximately (Figure 1b). Immediately after testing, the coated sheets were visually examined and later by using a scanning electron microscope (SEM) ZEISS DSM 940A.

Results and Discussion

Visual exam and low magnification SEM images showed that the non-calcinated coated was totally removed by the bicarbonate spray test while the calcinated coating remained unaltered. SEM images at 500x of magnification confirmed that the non-calcinated HA was completely removed (Figure 2b) with only a partial removal of calcinated coating (Figure 3b). In spite of the characteristics, the adhesive tape test always promote some coating removal, similar for non-calcinated HA (Figure 2c) and calcinated sample (Figure 3c). It can be concluded that the sodium bicarbonate spray is a more severe test than the adhesive tape test because the later removes more coating material. The spray test is also more sensible for it can better define differences between tested coatings.

Conclusion

The procedure herein proposed to qualitatively evaluate the adhesion of HA coatings on titanium sheets produces fast response at a low cost. It is also more sensible than the adhesive tape test. Consequently, it can be employed, at least, during the development of coating processes.

Introdução

A utilização crescente de biomateriais metálicos para confecção de implantes dentários e próteses ortopédicas decorre em parte do aumento da expectativa de vida da população e do aumento de acidentes traumáticos. Os biomateriais utilizados clinicamente induzem diferentes respostas do tecido e, em função do tipo de interface tecido-implante desenvolvida, podem ser classificados em bioinertes ou bioativos (Liao *et al.*, 1997; Hench e Wilson, 1994). Quando um biomaterial permite um crescimento sustentado do osso vizinho na sua superfície, observando-se contato direto osso-material, tem-se o fenômeno da osseointegração (Ducheyne e Kohn, 1992). Na osseointegração ocorre uma conexão direta e funcional do osso, estruturado e vivo, com a superfície de um implante, submetido à carga funcional, sem a interposição de tecido fibroso (Branemark, 1985).

Em odontologia e ortopedia são bastante empregados implantes endósseos fabricados em titânio ou ligas de titânio que apresentam boa relação resistência mecânica/peso e excelente resistência à corrosão. O avanço da implantodontia no Brasil e no mundo está baseada em implantes fabricados com estes materiais. Diversos sistemas de implantes são encontrados no mercado, sendo que há uma variedade de opções de formas (normalmente cilíndricos ou cônicos), dimensões (φ da ordem de 3,3-6 mm e comprimento entre 7 e 18 mm) e acabamentos superficiais. A alteração da geometria em nível macro e/ou microscópico por meio de jateamentos mecânicos e/ou ataques químicos tem sido bastante empregada (Diniz *et al.*, 2001).

Outra linha de implantes incorpora à superfície materiais cerâmicos bioativos do grupo dos fosfatos de cálcio, ao qual pertence a hidroxiapatita - $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{OH}_2$. A hidroxiapatita é considerada um material osteocondutor por acelerar a formação de osso novo ao redor do implante e, com isso, reduzir o tempo de cicatrização, diminuindo, consequentemente, o tempo total de tratamento. O uso dos recobrimentos de hidroxiapatita, sobre implantes metálicos, permite associar a resposta biológica favorável destes materiais às excelentes propriedades mecânicas dos metais (Ducheyne e Kohn, 1992).

Comercialmente o método de recobrimento com hidroxiapatita mais utilizado é o plasma-spray, que pertence ao grupo de processos que usam "aspersão térmica". Devido às altas temperaturas o recobrimento obtido, com espessuras de até 200 μm , pode ser composto por diversas fases – produtos da decomposição

da hidroxiapatita, com diferentes graus de cristalinidade e porosidade (Ji *et al.*, 1992). Também a solubilidade do recobrimento é dependente das fases presentes e de sua quantidade relativa, o que pode comprometer o desempenho clínico do implante.

Desta forma, métodos alternativos para recobrimento de implantes têm sido desenvolvidos por vários grupos de pesquisadores (Kokubo *et al.*, 1996; Wei *et al.*, 1999; Zhitomirsky e Gal-Or, 1997; De Groot, 1998; Prado da Silva *et al.*, 2001, De Andrade *et al.*, 2000). Dentre estes, a deposição de fosfatos de cálcio por eletroforese se destaca pelo baixo custo, rapidez e simplicidade do processo (Sena, 2001). Entretanto a consolidação deste ou de outros métodos passa pela avaliação da adesão desses recobrimentos ao substrato metálico, pois o desprendimento destas camadas pode anular a bioatividade da superfície ou, pior ainda, causar inflamações locais e resultar na perda do implante (Prado da Silva, 1999).

Adesão é medida em termos de força necessária para romper a ligação recobrimento-substrato ou a ligação das partículas que compõem o recobrimento. Weiss (1995) classifica os testes de adesão em três grandes grupos: testes diretos (tração e cisalhamento), testes indiretos (indentação e risco) e testes envolvendo nucleação e crescimento de trinca. Os testes de medida direta – resistência à tração e ao cisalhamento – fazem uso de adesivos poliméricos (resinas) na montagem dos corpos de prova. Esses adesivos são aplicados na forma de filmes e devem ser suficientemente viscosos para não penetrarem em porosidades do recobrimento. As falhas do processo de recobrimento são analisadas avaliando-se a natureza da fratura que pode ser classificada em adesiva ou coesiva. Considera-se falha adesiva quando a camada de recobrimento se destaca totalmente do substrato e falha coesiva quando a fratura ocorre dentro da camada de recobrimento. Comparando-se os testes como o de tração, cisalhamento, flexão, risco, nanoidentação para a avaliação da adesão de recobrimentos vitrocerâmicos (com espessuras entre 20 e 200 μm) sobre substratos metálicos percebe-se que todos os métodos apresentam limitações mais, ou menos, severas, com nenhum deles permitindo a quantificação real da adesão (Ashcroft e Derby, 1993).

Os ensaios de microindentação e de risco são usados para revestimentos finos e duros. O carregamento, geralmente realizado por uma ponta de diamante, resulta em um campo complexo de tensões na interface que pode levar a delaminação do revestimento, não se constituindo num teste de adesão propriamente

dito e sendo, portanto, classificados como testes indiretos (Weiss, 1995). Estes ensaios podem ser realizados como controle de qualidade da adesão, mas devem se restringir às situações em que a ligação recobrimento-substrato é predominantemente química ou física. Nos casos em que se trata previamente a superfície metálica visando obter um substrato rugoso que amplie a retenção mecânica do recobrimento, estes testes não fornecem respostas satisfatórias.

O ensaio de destacamento de fita é um dos métodos mais simples para avaliação qualitativa da adesão recobrimento-substrato. Esse teste tem sido bastante empregado na determinação de aderência de tintas, seguindo a norma ABNT MB-985 de outubro de 1987, ou a norma ASTM D3359 (Marsh *et al.*, 2001; Zhitomirsky *et al.*, 1999). Kokubo foi um dos primeiros pesquisadores a propor o emprego desse teste para avaliação de recobrimentos à base de fosfatos de cálcio (Kim *et al.*, 1997). Os resultados são altamente dependentes da fita e do operador, servindo apenas como apoio durante o desenvolvimento de um processo de recobrimento. Tem como vantagem a rapidez, mas a interpretação dos resultados é altamente questionada, uma vez que, independente das condições experimentais, parte da camada é sempre removida (Sena *et al.*, 2000, De Andrade *et al.*, 2000).

Neste trabalho propõe-se um novo método de avaliação qualitativa da adesão do recobrimento utilizando jato com suspensão de bicarbonato de sódio comparando-se os resultados com os obtidos empregando-se o teste da fita adesiva.

Materiais e Métodos

O teste proposto consiste em submeter um substrato recoberto com hidroxiapatita a um jato com suspensão aquosa de bicarbonato de sódio seguindo procedimentos padronizados, sendo a adesão avaliada pela retirada, maior ou menor, do material de recobrimento. Foi utilizado um equipamento JET SONIC fabricado pela GNATUS, existente em diversos consultórios dentários, sendo o jato de suspensão de bicarbonato de sódio empregado na limpeza bucal e no tratamento da perimplantite. O equipamento utilizado opera com vazão 0,5 ml/s e a distância do jato à amostra foi mantida em torno de 5 mm, durante todo o ensaio.

Chapas de titânio (20x10mm), jateadas com alumina seguido de ataque químico com uma solução de 4% de HF e 8% de peróxido de hidrogênio, conforme descrito por Diniz *et al.* (2001) foram empregadas neste trabalho. Este tratamento de superfície gera uma

superfície homogênea, com rugosidade média (R_a) igual a $0,80\mu\text{m} \pm 0,14$. A HA foi produzida e fornecida pelo Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas – CBPF, sendo o método empregado o de precipitação por via úmida. O material produzido possui razão molar $1,66 \pm 0,04$ e parâmetros de rede: $a = b = 0,94275$; $c = 0,68854$ nm (Sena *et al.*, 2001). As chapas foram recobertas com hidroxiapatita estequiométrica pelo processo de deposição por eletroforese, descrito por Sena *et al.* (2000). Parte das amostras foram calcinadas por 2h a 800°C , com o intuito de aumentar a adesão do recobrimento ao substrato. Nesta temperatura não se observou decomposição da hidroxiapatita e os recobrimentos calcinados apresentaram espessura na faixa de 3-5 μm (Sena *et al.*, 2001).

Para verificar a possibilidade de emprego do teste do jato em substituição ao teste da fita foi elaborado um protocolo de comparação. Cada amostra recoberta foi dividida em duas partes iguais, pela colocação da fita adesiva em meia largura da chapa no sentido longitudinal. Antes da remoção da fita foi realizado o procedimento de jateamento com solução de bicarbonato de sódio por um minuto, na metade exposta das amostras. O processo de jateamento foi padronizado da seguinte forma: com o spray perpendicular ao revestimento durante 30 segundos, sendo 15 segundos no sentido longitudinal da chapa e 15 segundos, no sentido transversal (Fig. 1a). Em seguida o jateamento foi feito com o spray a 45° ao revestimento, também dividido em duas etapas com o jato varrendo a seção lon-

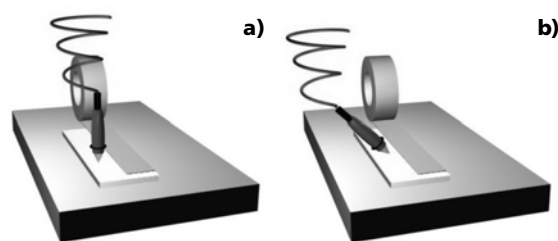


Figura 1. Desenho esquemático do procedimento adotado para o teste de adesão com *spray* de solução de bicarbonato de sódio. **a)** *Spray* perpendicular à chapa de titânio recoberta com hidroxiapatita; **b)** *Spray* a 45° em relação à chapa de titânio recoberta com hidroxiapatita. **Figure 1.** The schematic drawing of procedure adopted for spray test with sodium bicarbonate solution. **a)** *Spray* perpendicular to the coated-titanium sheet. **b)** *Spray* at 45 degree angle to the coated-titanium sheet.

gitudinal, e em seguida a seção transversal da chapa (Fig. 1b). Deste modo, o tempo total de exposição da chapa de titânio recoberta com HA ao jato de bicarbonato de sódio foi de 1 minuto. As amostras foram coladas num suporte, e em seguida as fitas retiradas em um único movimento. As superfícies testadas foram examinadas num microscópio eletrônico de varredura (ZEISS DSM940A) para avaliação da integridade do recobrimento antes e após o teste.

Resultados e Discussão

As Figuras 2 e 3 mostram, respectivamente, a morfologia das superfícies não-calcinadas e calcinadas após a realização dos testes. A Figura 2a apresenta a chapa de titânio recoberta com hidroxiapatita por eletroforese, não-calcinada, com aumento de 50x. Observa-se que a aplicação do jato de bicarbonato de sódio resultou na remoção total de hidroxiapatita quando comparada à fita. As Figuras 2b e 2c mostram a metade da amostra submetida, respectivamente, ao teste de

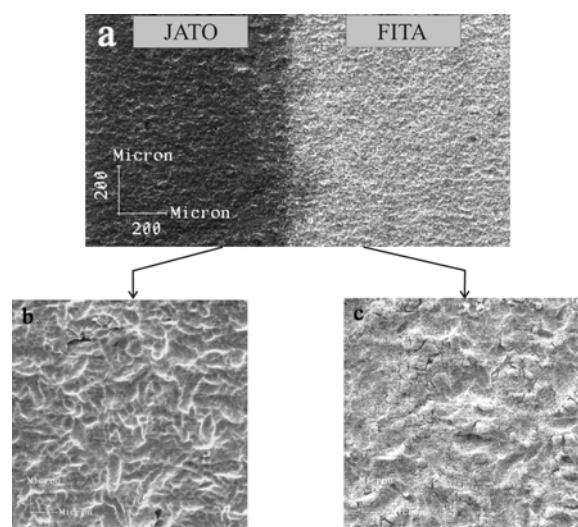


Figura 2. Micrografias obtidas em MEV das chapas recobertas e não-calcinadas **a)** Vista geral com aumento de 50x **b)** Área submetida ao spray teste, mostrando remoção total do recobrimento cerâmico. Aumento: 500x **c)** Área submetida ao teste da fita com remoção parcial da camada de recobrimento. Aumento 500x

Figure 2. SEM micrographies of HA-coated titanium sheet before calcinating. **a)** General view with 50x of magnification; **b)** Region submitted to the spray test, showing the complete removal of non-calcinated HA. Magnification: 500x; **c)** Region submitted to the tape test, showing the partial removal of non-calcinated HA. Magnification: 500x.

jato e ao da fita, com aumento de 500x. A Figura 2b mostra que houve total exposição do substrato, não se observando o mesmo na Figura 2c, onde permaneceu uma camada quase uniforme de recobrimento, distribuída na superfície da amostra.

A Figura 3 apresenta o resultado do mesmo procedimento empregado sobre as chapas recobertas e calcinadas durante 2 horas a 800°C. Na Figura 3a, com baixo aumento, não se observa diferença significativa entre os resultados dos dois testes empregados. Entretanto, com aumento de 500x, observa-se que uma maior quantidade de hidroxiapatita foi removida pelo jato de bicarbonato de sódio (Figura 3b) do que pela fita adesiva (Figura 3c). Dever-se-ia esperar que o teste da fita removesse menos material na amostra calcinada que na amostra não-calcinada no teste da fita. Como regra geral isso acontece, mas em algumas situações como as mostradas nas Figuras 2c e 3c observa-se uma maior remoção de material na amostra calcinada. Dois fa-

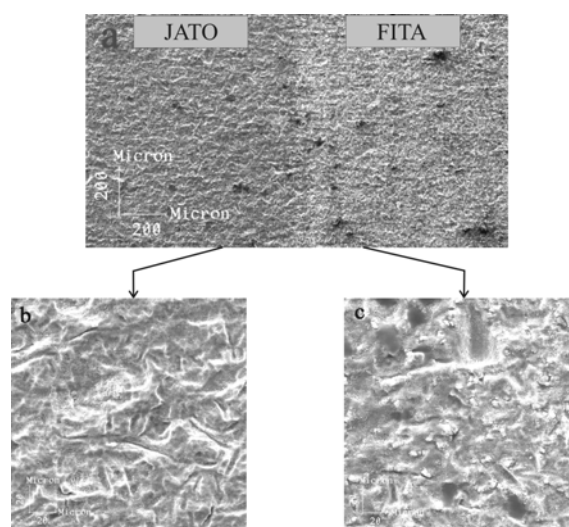


Figura 3. Micrografias obtidas em MEV das chapas recobertas e calcinadas a 800°C. Ambos os testes removeram parcialmente a camada de hidroxiapatita depositada por eletroforese. **a)** Vista geral com aumento de 50x; **b)** Área submetida ao spray teste. Aumento: 500x; **c)** Área submetida ao teste da fita. Aumento: 500x.

Figure 3. SEM micrographies of HA-coated titanium sheet after calcinating at 800°C. Both tests have partially removed the calcinated coating. **a)** General view with 50x of magnification; **b)** Region submitted to the spray test, showing the partial removal of non-calcinated HA. Magnification: 500x; **c)** Region submitted to the tape test, showing the partial removal of non-calcinated HA. Magnification: 500x.

tores devem ser destacados: a mudança de morfologia do recobrimento na calcinação, havendo uma diminuição da espessura e densificação do recobrimento e, talvez mais importante, o teste da fita é extremamente dependente da rugosidade da camada e da pressão exercida na fita. Já o teste do jato apresentou reprodutibilidade superior.

Estes resultados somados aos observados nas amostras não-calcinadas indicam que o teste do jato, comparado ao da fita, é mais severo (pela maior remoção de material), apresentando maior sensibilidade, pois mostrou claramente diferenças entre as condições calcinada e não-calcinada. A adesão da camada de hidroxiapatita após calcinação foi considerada satisfatória uma vez que não foi totalmente removida após um minuto de exposição ao jato de bicarbonato de sódio.

Foram realizados também testes de adesão do tipo destacamento (*pul off*) em duas chapas de titânio recobertas com HA e calcinadas utilizando o equipamento ELCOMETER 110 PATTI pneumatic adhesion tester. Foi empregada resina epóxi como material adesivo mas em ambos os testes houve descolamento na interface resina-HA. Com isso o resultado obtido indica apenas que a interface titânio-HA apresenta resistência superior a 13 MPa.

Recentemente, diversos autores avaliaram a adesão de recobrimentos contendo hidroxiapatita sobre substratos metálicos como: titânio (Piveteau *et al.*, 2000, Gros *et al.*, 1999, Milella *et al.*, 2001); liga de Ti-Al-V (Ding *et al.*, 2001, Quek *et al.*, 1999, Kurzweg *et al.*, 1998); aço inoxidável (Peaker e Czernuszka, 1996) ou sobre outros materiais como alumina (Weng e Baptista, 1998). Os processos de recobrimento produziram camadas com espessuras variando de 1 a 200 μm . Dos oito trabalhos analisados, seis usaram para a medida da adesão recobrimento-substrato o teste de tração, sendo que três deles (Milella *et al.*, 2001; Piveteau *et al.*, 2000; Weng e Baptista, 1998) fazem referência à norma ASTM C633-79 – “Test method for Adhesion of Cohesive Strength of Flame-Sprayed Coatings”. A norma ASTM F1501-95 – “Standard Test Method for Tension Testing of Calcium Phosphate Coatings” não estabelece limitação quanto ao processo de recobrimento e avalia tanto a adesão recobrimento-substrato quanto a coesão interna do recobrimento. De acordo com a ASTM F1501, o substrato consiste num disco com 1" de diâmetro de 0,25" de espessura recoberto numa das faces e o material adesivo deve apresentar resistência mínima igual 35MPa.

A adesão de recobrimentos de hidroxiapatita-biovidro sobre chapas de Ti-6Al-4V utilizando as normas ASTM C633-79 (resistência à tração) e ASTM D002-83 (resistência ao cisalhamento) foi de 35 e 15 MPa, respectivamente (Silva *et al.*, 1998), mostrando que os resultados são altamente dependentes do ensaio escolhido, não permitindo a real quantificação da adesão, como já indicava Ashcroft e Derby (1993). Outro aspecto é que o desvio padrão nestes testes pode variar de 20-30% a 100% do valor médio (Wei *et al.*, 1999). A disparidade de resultados encontrados na literatura parece indicar que existe a possibilidade de que as resinas empregadas na montagem dos corpos de prova penetrem no recobrimento poroso, gerando falsos resultados. Desta forma, os ensaios segundo uma ou outra norma podem funcionar como um teste qualitativo ou, no máximo, semi-quantitativo.

O teste aqui proposto é simples e produz uma resposta rápida. Embora não seja um teste de adesão propriamente dito, submete o material a esforços complexos de forma similar aos esforços que envolvem a colocação de implantes em sítios ósseos. A exemplo do teste da fita adesiva, este teste pode ser empregado durante o desenvolvimento de um processo de recobrimento para otimização de condições de processamento do substrato e/ou do recobrimento, reservando-se testes normatizados para a caracterização final dos recobrimentos produzidos.

Conclusão

O emprego do teste do jato na avaliação da adesão de recobrimentos de hidroxiapatita produzidos por eletroforese sobre chapas de titânio mostrou que o teste é rápido e de custo, relativamente, baixo. Além disso, apresenta maior sensibilidade de resposta que o teste da fita que tem sido empregado na avaliação qualitativa desses recobrimentos. Embora qualitativo, o teste do jato mostrou-se útil para uso durante as etapas de desenvolvimento do processo de recobrimento quando se necessita de respostas rápidas. O desenvolvimento da padronização de certos parâmetros como vazão e pressão do jato, distância e ângulo do jato em relação à superfície e tempo de exposição com medidas de variação de peso da amostras antes e após o ensaio poderá produzir resultados semi-quantitativos.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq, CAPES, FAPERJ e RENAMI.

Referências

- Ashcroft, I.A., Derby, B. (1993), "Adhesion Testing of Glass-Ceramic Thick Films on Metal Substrates", *Journal of Materials Science-Materials in Medicine*, v. 28, n. 11, p. 2989-2998.
- Branemark, P.-I. (1985) "Introduction to Osseointegration". In: *Tissue-Integrated Prostheses – Osseointegration in Clinical Dentistry*, Eds.: P.-I. Bränemark, G.A. Zarb, T. Albrektsson, Chicago: Quintessence, p. 11-76.
- De Andrade, M.C., Sader, M.S., Filgueiras, M.R.T., Ogasawara, T. (2000), "Microstructure of ceramic coating on titanium surface as a result of hydrothermal treatment", *Journal of Materials Science-Materials in Medicine*, v. 11, n. 11, p. 751-755.
- Ding, S.J., Su, Y.M., Ju, C.P., Lin, J.H.C. (2001), "Structure and Immersion Behavior of Plasma-Sprayed Apatite-Matrix Coatings", *Biomaterials*, v. 22, n. 8, p. 833-845.
- Diniz, M.G., Sader, M.S., Soares, G.A. (2001), "Superfície de titânio modificada por jateamento mecânico e/ou tratamento ácido", *Revista RBO*, v. 58, n. 2, p. 135-138.
- Ducheyne, P., Kohn, D.H. (1992), "Materials for Bone and Joint Replacement", *Materials Science and Technology-A Comprehensive Treatment*, v. 14, p. 29-109.
- De Groot K. (1998), "Calcium Phosphate Coatings: Alternatives do Plasma Spray", *Bioceramics*, New York, v. 11, p. 41-44.
- Gross, K.A., Berzina, L., Cimdins, R., Gross, V. (1999), "Calcium Phosphate Bioceramics Research in Latvia", *Ceramics International*, v. 25, n. 3, p. 231-237.
- Hench, L.L., Wilson, J. (1994), *An Introduction to Bioceramics*, Singapore:World Scientific, p. 199-238.
- Ji, H.X., Ponton, C.B., Marquis, P.M. (1992), "Microstructural Characterization of Hydroxyapatite Coating on Titanium", *Journal of Materials Science-Materials in Medicine*, v. 3, n. 4, p. 283-287.
- Kim, H.M., Miyaji, F., Kokubo, T., Nakamura, T. (1997), "Effect of heat treatment on apatite-forming ability of Ti metal induced by alkali treatment", *Journal of Materials Science-Materials in Medicine*, v. 8, n. 6, p. 341-347.
- Kokubo, T., Miyaji, F., Kim, H.M., Nakamura, T. (1996), "Spontaneous Formation of Bonelike Apatite Layer on Chemically Treated Titanium Metal", *Journal of the American Ceramic Society*, v. 79, n. 4, p. 1127-29.
- Kurzweg, H., Heimann, R.B., Troczynski, T., Wayman, M.L. (1998), "Development of Plasma-Sprayed Bioceramic Coatings with Bond Coats Based on Titania and Zirconia" *Biomaterials*, v. 19, n. 6, p. 1507-1511.
- Liao, H., Brandsten, C., Lundmark, C., Wurtz, T., Li, J. (1997), "Responses of Bone to Titania-Hydroxyapatite Composite and Nacreous Implants: A Preliminary Comparison by in Situ Hybridization", *Journal of Materials Science-Materials in Medicine*, v. 8, n. 12, p. 823-827.
- Marsh, J., Scantlebury, J.D., Lyon, S.B. (2001), "The Effect of Surface/Primer Treatments on the Performance of Alkyd Coated Steel", *Corrosion Science*, v. 43, n. 5, p. 829-852.
- Milella, E., Cosentino, F., Licciulli, A., Massaro, C. (2001), "Preparation and Characterisation of Titania/Hydroxyapatite Composite Coatings Obtained by Sol-Gel Process", *Biomaterials*, v. 22, n. 11, p. 1425-1431.
- Peaker, A.J.S., Czernuszka, J.T. (1996), "The Effect of Electric Field on the Formation of Hydroxyapatite Coatings", *Thin Solid Films*, v. 287, n. 1-2, p. 174-183.
- Piveteau, L-D., Gasser, B., Schlapbach, L. (2000), "Evaluating Mechanical Adhesion of Sol-Gel Titanium Dioxide Coatings Containing Calcium Phosphate for Metal Implant Application" *Biomaterials*, v. 21, n. 21, p. 2193-2201.
- Prado da Silva, M.H. (1999), *Recobrimento de Titânio com Hidroxiapatita: Desenvolvimento do Processo de Deposição Eletrolítica e Caracterização Biológica In Vitro*, Tese de Doutorado, Programa de Engenharia Metalurgia e de Materiais, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, 166 p.
- Prado da Silva, M.H., Lima, J.H.C., Soares, G.A., Elias, C.N., De Andrade, M.C., Best, S.M., Gibson, I.R. (2001), "Transformation of Monetite to Hydroxyapatite in Bioactive Coatings on Titanium", *Surface and Coatings Technology*, v. 137, n. 2-3, p. 270-276.
- Quek, C.H., Khor, K.A., Cheang, P. (1999), "Influence of Processing Parameters in the Plasma-Spraying of Hydroxyapatite Ti-6Al-4V", *Journal of Materials Processing Technology*, v. 90, n. Sp. Iss., p. 550-555.
- Sena, L.A. (2001), *Deposição por Eletroforese de Hidroxiapatita Sobre Chapas de Titânio com Diferentes Acabamentos Superficiais*. Tese de Mestrado, Programa de Engenharia Metalurgia e de Materiais, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, 76p.
- Sena, L.A., Sader, M.S., Soares, G.A., Rossi, A.M. (2000), "Deposição Eletroforética de Hidroxiapatita em Chapas de Titânio Visando a Formação de uma Camada Bioativa", *Simpósio MATÉRIA 2000*, 23 e 27 de outubro de 2000, Rio de Janeiro.
- Sena, L.A., Sader, M.S., Rossi, A.M., Soares, G.A. (2001), "Hydroxyapatite Coatings by Electrophoretic Deposition on Blasted Titanium Sheets" *Bioceramics* 14, 14 a 17 novembro de 2001, Palm Spring, USA.
- Silva, P.L., Santos, J.D., Monteiro, F.J., Knowles, J.C. (1998), "Adhesion and Microstructural Characterization of Plasma-sprayed hydroxyapatite/glass Ceramic Coatings onto Ti-6Al-4V Substrates", *Surface and Coatings Technology*, v. 102, n. 3, p. 191-196.
- Wei, M., Ruys, A., Miltphorpe, B.K., Sorrel, C.C. (1999), "Mechanical Testing of Electrophoretically Deposited Hydroxyapatite" *Bioceramics*, v. 12, p. 463-466.
- Weiss, H. (1995), "Adhesion of Advanced Overlay Coatings: Mechanisms and Quantitative Assessment", *Surface and Coatings Technology*, v. 71, n. 2, p. 201-207.
- Weng, W., Baptista, J.L. (1998), "Alkoxide Route for Preparing Hydroxyapatite and its Coatings" *Biomaterials*, v. 19, p. 125-131.
- Zhitomirsky, I., Gal-Or L. (1997), "Electrophoretic Deposition of Hydroxyapatite", *Journal of Materials Science-Materials in Medicine*, v. 8, n. 4, p. 213-219.
- Zhitomirsky, V.N., Grimberg, I., Joseph, M.C., Boxman, R.L., Matthews, A., Weiss, B.Z. (1999), "Vacuum Arc Deposition of Conductive Wear Resistant Coatings on Polymer Substrates" *Surface and Coatings Technology*, v. 121, p. 373-377.

