

# Determinação da espessura de filme bioativo $\text{SiO}_2\text{-CaO-P}_2\text{O}_5$ obtido via sol-gel

## *(Evaluation of the thickness of $\text{SiO}_2\text{-CaO-P}_2\text{O}_5$ bioactive film obtained via sol-gel)*

S. R. Federman<sup>1</sup>, V. T. L. Buono<sup>2</sup>, W. L. Vasconcelos<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Instituto Nacional da Propriedade Industrial – INPI, Av. Amazonas 1909, Belo Horizonte, MG 30180-092

<sup>2</sup>Departamento de Engenharia e de Materiais, UFMG, R. Espírito Santo 35, s/ 206, Centro, Belo Horizonte, MG

### Resumo

Foi preparado um filme bioativo do sistema  $\text{SiO}_2\text{-CaO-P}_2\text{O}_5$  via sol-gel pela hidrólise e condensação de TEOS, TEP, álcool e nitrato de cálcio em meio ácido. Após a mistura, a solução sintetizada serviu para revestir substrato de aço inoxidável pelo método de imersão utilizando baixa velocidade de emersão. Após o revestimento, o compósito foi tratado termicamente em diferentes temperaturas durante 1 h, com o propósito de avaliar a influência do tratamento térmico especificamente na espessura do filme revestindo o substrato metálico. A influência da variação da temperatura foi acessada através das técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de centelhamento (GDS). Os resultados comprovaram a influência da temperatura na espessura do filme obtido. A reduzida espessura do filme bioativo foi determinada por MEV e GDS.

**Palavras-chave:** sol-gel, filme bioativo, espessura.

### Abstract

A sol-gel bioactive film of the  $\text{SiO}_2\text{-CaO-P}_2\text{O}_5$  system was prepared, via a sol-gel method, by hydrolysis and condensation of tetraethylortosilicate [TEOS], triethylphosphate [TEP] and hydrated calcium nitrate under acidic conditions. After mixing, the as-obtained solution was used to coat stainless steel substrates by dip-coating in a low withdraw speed. After deposition, the composite was heat treated at different temperatures for 1 h to evaluate the temperature influence on the thickness of the coating over the stainless steel substrate. The development of the coating thickness was accessed through the techniques of scanning electronic microscopy (SEM) and glow discharge spectroscopy (GDS). Results indicated the heat treatment effect on the film thickness. Also, the SEM and the GDS techniques were used to determine the thin bioactive coating thickness.

**Keywords:** sol-gel, bioactive film, thickness.

## INTRODUÇÃO

Atualmente, uma grande quantidade de materiais é empregada na substituição de ossos e tecidos, especialmente, os materiais metálicos (ligas de titânio, aço inoxidável entre vários) devido à suas excelentes propriedades mecânicas, como a dureza e resistência. Aliado à essas vantagens, o material metálico apresenta dois inconvenientes como a tendência de liberar íons quando submetido à influência do fluido fisiológico e a formação de uma cápsula fibrosa em torno do implante [1, 2].

Uma forma encontrada para solucionar as desvantagens do material metálico, tem sido seu revestimento com material cerâmico (filme fino bioativo, por exemplo). A cerâmica é um material que apresenta elevada resistência em ambiente corrosivo, funcionando como uma barreira contra a corrosão provocada pelos fluidos fisiológicos em contato com o substrato metálico, além de sua elevada capacidade de integrar-se com o tecido vivo [3-5]. Esses revestimentos podem ser obtidos empregando-se processos distintos, como por exemplo, o método de imersão e o de rotação [6, 7].

O filme bioativo foi obtido empregando-se o método sol-

gel, que se baseia nas reações de hidrólise e condensação [8]. Esse método apresenta inúmeras vantagens, entre elas: equipamentos baratos, uma vez que o processo ocorre em baixas temperaturas, obtenção de um produto com elevada homogeneidade, o fato de seus subprodutos (água e álcool) não agredirem ao meio ambiente e a possibilidade de produzir filmes com reduzida espessura [7-9].

A espessura da camada de filme cerâmico aplicado ao substrato metálico depende de vários parâmetros, entre eles: a tensão superficial da superfície e da solução, a velocidade de retirada do substrato do banho (método de imersão), a concentração e viscosidade da solução e, a temperatura de densificação do filme [10, 11]. A espessura do filme que reveste o substrato é tão importante quanto sua superfície química uma vez que, no caso do método sol-gel, se a espessura do filme for superior a 1  $\mu\text{m}$  pode provocar defeitos (por exemplo, trincas) que comprometerão o bom desempenho do filme permitindo a difusão iônica entre o meio ambiente e o substrato [12].

Foi obtido o filme bioativo do sistema  $\text{SiO}_2\text{-CaO-P}_2\text{O}_5$  depositado, a partir de uma única etapa, na superfície de aço inox ferrítico, empregando-se o método de imersão, com

baixa velocidade de emersão com a finalidade de obter-se um filme fino [13, 14]. Assim, os objetivos desse trabalho foram avaliar tanto a influência exercida pela temperatura de secagem na espessura do filme quanto a determinação dessa espessura.

## MATERIAIS E MÉTODOS

As amostras foram cortadas em tamanho 2,0 cm x 2,0 cm, lixadas até 600 mesh, lavadas com detergente, água deionizada e desengorduradas com acetona. Finalmente, foram levadas ao banho com ultra-som em presença de acetona e secas em ambiente aquecido.

A preparação do filme ternário  $\text{SiO}_2\text{-CaO-P}_2\text{O}_5$  (86%  $\text{SiO}_2$ , 8%  $\text{CaO}$  e 6%  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) seguiu procedimento reportado [15], com as seguintes etapas [13, 14]: a solução foi preparada por meio da mistura de água, etanol e ácido nítrico, seguida da adição de TEOS (tetraetil ortosilicato), TEP (trietilfosfato) e nitrato de cálcio tetra hidratado. Em seguida, a solução obtida foi vigorosamente misturada por aproximadamente 50 min. O pH do meio foi determinado na faixa de 2. A mistura obtida foi empregada para revestir as amostras já preparadas de aço inox. O substrato foi mergulhado na solução e retirado empregando uma velocidade na faixa de 3 a 5 cm/min à temperatura ambiente para obter um filme com reduzida espessura.

Após o revestimento, as amostras foram curadas, para a densificação do filme  $\text{SiO}_2\text{-CaO-P}_2\text{O}_5$ , em um forno empregando duas temperaturas 200 °C e 400 °C, sendo que esse tratamento térmico, em ambas as temperaturas, teve a duração de 1 h. Após o tratamento térmico, as amostras foram retiradas do forno e deixadas resfriar ao ar, obtendo-se um filme, visualmente, transparente e livre de defeitos.

A espessura da camada dos filmes depositada sobre o substrato foi determinada através de duas técnicas. A primeira, microscopia eletrônica de varredura - MEV (Philips XL30). Para permitir a determinação da espessura no MEV, as amostras revestidas e após a densificação foram preparadas sob a forma de “sanduíche” de placas de níquel e substrato revestido. Em seguida, foram cortadas em tamanho adequado ao porta-amostra do MEV, prensadas, polidas e metalizadas com ouro antes de seguir para a análise com o MEV. Para a geração das imagens foi utilizada a radiação do elétron secundário e 20 kV de aceleração. A espessura obtida foi o resultado de uma média de 10 medidas. A segunda técnica empregada para a determinação da espessura do filme fino ternário foi a espectroscopia de emissão óptica por centelhamento GDS (*glow discharge spectroscopy*), uma ferramenta interessante na determinação de espessura de filmes finos [16]. Foi utilizado o equipamento Shimadzu GDLS 9950, equipado com uma fonte de rádio frequência. O desgaste da superfície de uma determinada área da amostra (um círculo de aproximadamente 4 mm de diâmetro) foi obtido através de bombardeamento de íons argônio de elevada pureza 99,999%. A calibração do equipamento foi realizada empregando o padrão de aço inoxidável.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Fig. 1 mostra uma vista da seção transversal do filme bioativo  $\text{SiO}_2\text{-CaO-P}_2\text{O}_5$  depositado sobre a superfície do aço inox ferrítico e que foi tratado termicamente a 200 °C. A área cinza escura no centro da fotografia (seta) evidencia a seção transversal do filme enquanto que, a área cinza claro se refere às placas de níquel e do substrato. É possível observar que o filme apresenta uma morfologia uniforme sem descontinuidades. A espessura média do filme ternário bioativo ficou em torno de  $292 \pm 38$  nm. Com o aumento da temperatura para 400 °C, os resíduos orgânicos ainda presentes no filme continuaram sendo eliminados produzindo um filme, também, com uma morfologia contínua e uniforme, de acordo com a Fig. 2. Uma vez que com o aquecimento

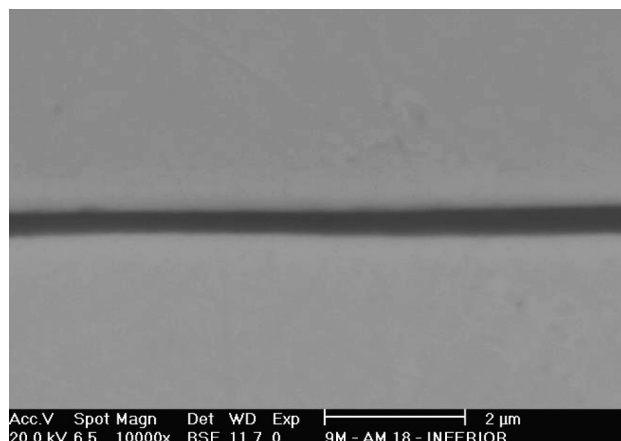


Figura 1: Imagem de MEV da seção transversal do filme seco a 200 °C durante 1 h, apresentando espessura de  $292 \pm 38$  nm.

[Figure 1: SEM image of cross-section of film heat-treated at 200 °C for 1 h, showing  $292 \pm 38$  nm thickness.]

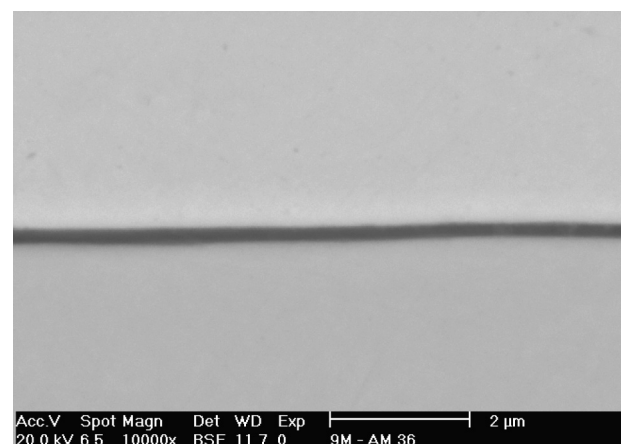


Figura 2: Imagem de MEV da seção transversal do filme seco a 400 °C durante 1 hora, apresentando espessura de  $196 \pm 21$  nm.

[Figure 2: SEM image of cross section of film heat-treated at 400 °C for 1 hour showing  $196 \pm 21$  nm thickness.]

o filme aderido ao substrato não pode reduzir seu tamanho, a diminuição de seu volume foi acompanhada pela redução na espessura [12] razão pela qual, a espessura do filme densificado a 400 °C ficou menor que o densificado a 200 °C, em torno de  $196 \pm 21$  nm. Esses resultados confirmam a influência exercida pela temperatura de secagem do filme em sua espessura uma vez que, quando a temperatura aumentou passando de 200 °C para 400 °C, a espessura do filme sofreu uma redução.

A simples comparação visual das imagens de MEV evidenciadas nas Figs. 1 e 2 já demonstra que a espessura do filme sofreu uma nítida redução com o aumento da temperatura de secagem, mantendo, porém, sua homogeneidade e continuidade.

O GDS foi outra técnica empregada para avaliação da espessura do filme bioativo do sistema  $\text{SiO}_2\text{-CaO-P}_2\text{O}_5$  depositado sobre a superfície do aço inox. A espessura do filme foi avaliada pela observação do espectro de profundidade do Si, considerando o ponto de encontro das curvas [16] do Si e do Fe, ou seja, onde a curva da intensidade do Si começa a declinar, por estar sendo bombardeada pelos íons argônio, e a do Fe começa a aumentar, de acordo com as Figs. 3 e 4. Nesses espectros foram considerados apenas os elementos Fe e Si por serem os elementos em maior proporção no substrato e no filme.

A Fig. 3 mostra o gráfico intensidade versus espessura do filme  $\text{SiO}_2\text{-CaO-P}_2\text{O}_5$  depositado na superfície do substrato de aço inox e que foi densificado a 200 °C. Nitidamente se verifica pela linha vertical pontilhada no encontro das curvas relativas ao Fe e ao Si, a indicação da espessura do filme em torno de 300 nm, estando no mesmo patamar da medida efetuada pelo MEV,  $292 \pm 38$  nm, conforme a Fig. 1. Por outro lado, o espectro mostrado na Fig. 4 mostra que o ponto de encontro entre as duas curvas derivadas do Fe e

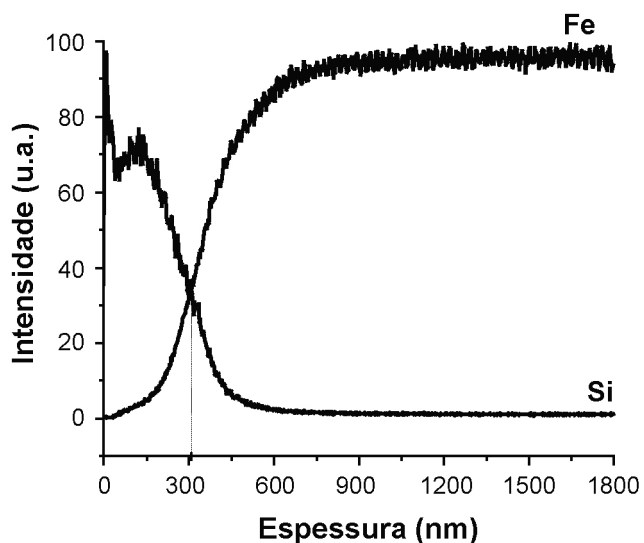


Figura 3: Espectro de GDS do filme ternário seco a 200 °C durante 1 h.

[Figure 3: GDS spectrum of ternary film heat-treated at 200 °C for 1 h.]

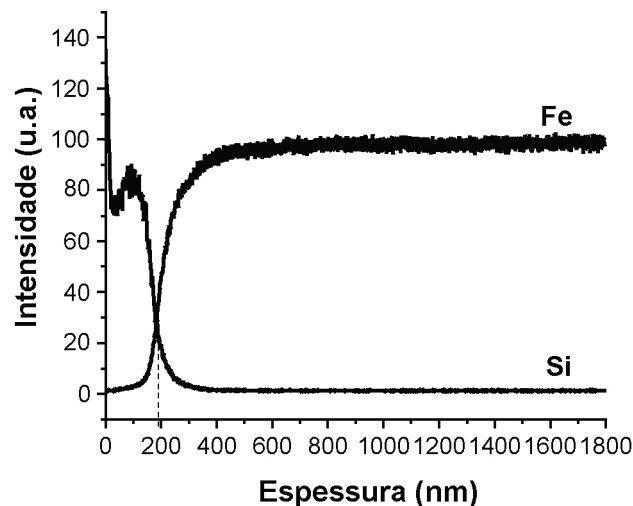


Figura 4: Espectro de GDS do filme ternário seco a 400 °C durante 1 h.

[Figure 4: GDS spectrum of ternary film heat-treated at 400 °C for 1 h.]

do Si indica uma espessura em torno de 200 nm para o filme ternário depositado no substrato metálico e seco a 400 °C, mais uma vez, concordando com os dados da Fig. 2,  $196 \pm 21$  nm.

Os resultados mostrados nas Figs. 3 e 4 também são coerentes com os resultados anteriores, confirmando a influência da temperatura do tratamento térmico na espessura final do filme. Além disso, é possível observar a coerência das informações derivadas dos espectros de GDS mostrados nas Figs. 3 e 4 com as imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) nas Figs. 1 e 2.

A Tabela I resume as medidas de espessura do filme ternário do sistema  $\text{SiO}_2\text{-CaO-P}_2\text{O}_5$  empregando as técnicas de MEV e GDS.

Tabela I - Espessura do filme ternário após tratamento térmico durante 1 h.

[Table I - Thickness of ternary film after heat treatment for 1 h.]

Filme $\text{SiO}_2\text{-CaO-P}_2\text{O}_5$ , após densificação durante 1 h (° C)	Espessura do filme MEV (nm)	Espessura do filme GDS (nm)
200	$292 \pm 38$	~ 300
400	$196 \pm 21$	~ 200

## CONCLUSÕES

Foi obtido um filme cerâmico ternário do sistema  $\text{SiO}_2\text{-CaO-P}_2\text{O}_5$  pelo método sol-gel. Como foi realizado um único revestimento empregando uma baixa velocidade de retirada da amostra da solução de revestimento, foi obtido um filme fino, apresentando reduzida espessura de ~292-

300 nm para o filme tratado a 200 °C durante 1 h, e em torno de 196-200 nm para o filme seco a 400 °C durante 1 h. Foi comprovada, também, a influência exercida pela temperatura de densificação do filme na espessura do filme, uma vez que à medida que a temperatura aumentou de 200 °C para 400 °C, a espessura do filme reduziu. Ficou claro também, que as duas técnicas utilizadas para a aferição da espessura do filme (MEV, GDS) confirmaram, em ordem de grandeza, a reduzida espessura do filme obtido, mostrando-se adequadas para a aferição da espessura dos filmes finos, uma vez que, apresentaram resultados bastante semelhantes.

#### AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Dr. Paulo César Luna, da Acesita S/A, pelas imagens de MEV, à Natália Izabel de Azevedo Lopes, do DEMET/UFGM, pelas medidas no equipamento GDS. Agradecem também à FAPEMIG/CNPQ/CAPES pelo suporte financeiro a esse projeto.

#### REFERÊNCIAS

- [1] P. Galiano, J. J. Damborenea, M. J. Pascual, A. Durán, J. Sol-Gel Sci. Technology **13** (1998) 723-727.
- [2] N. Moritz, S. Rossi, E. Vedel, T. Tirri, H. Ylänen, H. Aro, T. Närhi, J. Mater. Sci. Medicine **15** (2004) 795-802.
- [3] N. Li, Q. Jie, S. Zhu, R. Wang, Ceram. Int. **31** (2005) 641-646.
- [4] C. J. Barbé, D.J. Cassidy, G. Triani, B. A. Latella, D. R. G. Mitchell, K. S. Finnie, K. Short, J. L. Bartlett, G. A. Collins, Thin Solid Films **488** (2005) 153-159.
- [5] I. Izquierdo-Barba, M. Vallet-Regí, J. M. Rojo, E. Blanco, L. Esquivias, J. Sol-Gel Sci. Technol. **26** (2003) 1179-1182.
- [6] G. Atkins, B. Luther-Davies, R. B. Charters, A. Samoc, M. J. Samoc, US Patent 2003/0077456 (A1) (24/04/2003).
- [7] S. K. Balamurugan, S. Rajeswari, Trends Biomaterial, Artificial Organs **16** 1 (2002) 18-10.
- [8] F. Mameri, E. Le Bourhis, L. Rozes, C. Sanchez, J. Eur. Ceram. Soc. **26** (2006) 259-266.
- [9] P. Saravanapavan, L. Hench, J. Biomedical Mater. Res. **54** (2001) 608-618.
- [10] C. J. Brinker, G. W. Scherer, Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-gel Processing, Academic Press, New York, EUA (1990) 906.
- [11] C. McDonagh, F. Sheridan, T. Butler, B. D. MacCraith, J. Non-Cryst. Sol. **194** (1996) 72-77.
- [12] C. J. Brinker, A. J. Hurd, J. Physique III **4** (1994) 1231-1242.
- [13] S. R. Federman, D. C. L. Vasconcelos, W. L. Vasconcelos, Pedido de patente BR 0506229-2 (15/12/2005).
- [14] S. R. Federman, V. C. Costa, D. C. L. Vasconcelos, W. L. Vasconcelos, Mater. Res. **10** 2 (2007) 177-181.
- [15] J. Zhong, D. C. Greenspan, US Patent 6.171.986 (9 Jan 2001).
- [16] R. E. Galindo, R. Gago, E. Forniés, A. Muñoz-Martin, A. C. Font, J. M. Albella, Spectrochim. Acta **61**, B (2006) 545-553.  
(*Rec. 04/06/2008, Ac. 11/07/2008*)