

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO**  
**FACULDADE DE ZOOTECNIA E ENGENHARIA DE ALIMENTOS**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DE**  
**MATERIAIS**

**KÁTIA HELENA DOS SANTOS**

**Estudo da adesão e uniformidade do revestimento de fosfato de cálcio no  
nanocompósito de alumina-zircônia**

KÁTIA HELENA DOS SANTOS

**Estudo da adesão e uniformidade do revestimento de fosfato de cálcio  
nanocompósito de alumina-zircônia**

**VERSÃO CORRIGIDA**

Dissertação apresentada à Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para a obtenção do Título de Mestre em Ciências.

Área de Concentração: Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais Voltados à Agroindústria.

Orientador: Profa. Dra. Eliria M. J. Agnolon Pallone.

## RESUMO

SANTOS, K.H. **Estudo da adesão e uniformidade do revestimento de fosfato de cálcio em nanocompósito de alumina-zircônia**, 2016. 156f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais) – Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos, Universidade de São Paulo, Pirassununga, SP, 2016.

Nanocompósitos de  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$  apresentam-se promissores para serem utilizados como biomateriais, por promoverem melhorias significativas quanto à homogeneidade microestrutural, propriedades mecânicas e serem biologicamente inerte. Dentre as técnicas capazes de tornar seu desempenho biológico mais adequado, o recobrimento biomimético tem se destacado, sendo que sua eficiência pode ser melhorada a partir de prévios tratamentos superficiais. Nesse sentido, o objetivo desse trabalho foi estudar a adesão e a uniformidade do revestimento de fosfato de cálcio em nanocompósitos de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  contendo 5% em volume de inclusões nanométricas de  $\text{ZrO}_2$ . Para isso, nanocompósitos foram conformados, sinterizados, tratados quimicamente com soluções de  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$  e  $\text{NaOH}$  e por plasma em diferentes condições de processo: 20% $\text{N}_2$ -80% $\text{H}_2$ , 40% $\text{N}_2$ -60% $\text{H}_2$ , 40% $\text{N}_2$ -40% $\text{H}_2$ -20% $\text{O}_2$ , 30% $\text{N}_2$ -50% $\text{H}_2$ -20% $\text{O}_2$ , 100% $\text{N}_2$  e 100% $\text{O}_2$  e recobertos biomimeticamente com soluções que simulam o plasma sanguíneo (SBF 1,5x e 5,0x) nos tempos de 7, 14, 21 e 28 dias de incubação. A partir dos resultados obtidos pode-se observar que os prévios tratamentos superficiais promoveram variações na rugosidade média superficial ( $R_a$ ) entre 0,045 e 0,079  $\mu\text{m}$ . Além disso, independentemente do tratamento superficial, observou-se a formação de apenas três fases de fosfatos de cálcio: hidroxiapatita (HA),  $\alpha$ -fosfato tricálcico ( $\alpha$ -TCP) e  $\beta$ -fosfato tricálcico ( $\beta$ -TCP). Observou-se ainda, que o percentual das fases formadas variou de acordo com o tratamento, sugerindo a possibilidade de controlar a razão TCP:HA. Nos resultados obtidos pelo teste de riscamento observou-se que tratamentos realizados com plasma,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  e  $\text{HNO}_3$  aumentaram a carga crítica ( $L_c$ ) entre 2,0 e 2,9N, melhorando assim a aderência da camada de fosfato de cálcio formada. Os testes de proliferação celular utilizando linhagem de células de hamster chinês (CHO) demonstraram que os nanocompósitos tratados com  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$  e  $\text{NaOH}$  e recobertos biomimeticamente com SBF 5,0x são biocompatíveis.

**Palavras-chave:** tratamentos superficiais, nanocompósitos, alumina-zircônia, fosfatos de cálcio, recobrimento biomimético.

## ABSTRACT

SANTOS, K.H. **Study of the adhesion and uniformity of calcium phosphate nanocomposite coating alumina-zirconia**, 2016. 156f. Dissertation (Masters in Engineering and Materials Science) - Faculty of Animal Science and Food Engineering, University of São Paulo, Pirassununga, SP, Brazil.

Nanocomposite  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$  have to be promising to be used as biomaterials for promoting significant improvements in the microstructural homogeneity, mechanical properties and be biologically inert. Among the techniques to make it more useful biological performance, the biomimetic coating has been highlighted, and its efficiency can be improved from previous surface treatments. In this sense, the objective of this work was to study the adhesion and uniformity of calcium phosphate nanocomposite coating of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  containing 5% by volume of nanometric inclusions of  $\text{ZrO}_2$ . For this nanocomposites were shaped, sintered, chemically treated with solutions of  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$  and  $\text{NaOH}$ , and plasma in different process conditions: 20%  $\text{N}_2$ -80%  $\text{H}_2$ , 40%  $\text{N}_2$ -60%  $\text{H}_2$ , 40%  $\text{N}_2$ -40%  $\text{H}_2$ -20%  $\text{O}_2$ , 30%  $\text{N}_2$ -50%  $\text{H}_2$ -20%  $\text{O}_2$ , 100%  $\text{N}_2$  and 100%  $\text{O}_2$  and covered with solutions biomimetic that simulate the blood plasma (SBF 1.5x and 5.0x) in the times of 7, 14, 21 and 28 days of incubation. From the results obtained it can be seen that prior surface treatments promoted variations in average surface roughness (Ra) from 0.045 to 0.079 micrometers. Furthermore, regardless of surface treatment, formation of the observed only three-phase calcium phosphate: hydroxyapatite (HA), tricalcium  $\alpha$ -phosphate ( $\alpha$ -TCP) and  $\beta$ -tricalcium phosphate ( $\beta$ -TCP). It was also observed that the percentage of phases formed varied according to the treatment, suggesting the possibility of controlling the ratio TCP:HA. In the results obtained by scratching test was observed that plasma treatments performed,  $\text{HNO}_3$  and  $\text{H}_3\text{PO}_4$  increased the critical load ( $L_c$ ) between 2.0 and 2,9N, thereby improving the adhesion of the calcium phosphate layer is formed. Cell proliferation assays The strain using chinese hamster cells (CHO) have demonstrated that nanocomposites treated with  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$  and  $\text{NaOH}$ , and coated with solution biomimetic SBF 5.0x are biocompatible.

**Keywords:** surface treatments, nanocomposites, alumina-zirconia, calcium phosphate, biomimetic coating.

## 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, enxertos, implantes, cirurgias ortopédicas entre outros (RATNER et al., 2009; VALLET-REGÍ, 2010; KAI, 2012, VIEIRA, 2013). Os materiais utilizados para tal finalidade são denominados biomateriais e devem apresentar propriedades físicas e biológicas compatíveis com os tecidos vivos hospedeiros de modo a estimular uma resposta apropriada dos mesmos (TABATA, 2009; GUASTALDI, APARECIDA, 2010, AGUIAR, 2013).

Nesse sentido, cerâmicas a base de fosfatos de cálcio destacam-se como biomateriais, uma vez que apresentam características desejáveis tais como, composição química semelhante à fase mineral dos tecidos ósseos, biocompatibilidade, bioatividade, ausência de toxicidade local ou sistêmica e capacidade de se ligar ao tecido hospedeiro ou ser absorvida pelo tecido vivo (RODRIGUES, et al., 2012, SOUZA OLIVEIRA, 2013). No entanto, um aspecto desfavorável dos materiais cerâmicos a base de fosfatos de cálcio é sua baixa resistência mecânica e tenacidade à fratura, o que as tornam impróprias até mesmo para aplicações de baixo esforço mecânico (VALLET-REGÍ, SALINAS, 2013; BONAN et al., 2014; COSTA, 2014).

Desse modo, para que essas cerâmicas de fosfatos de cálcio possam ser utilizadas, torna-se necessário o desenvolvimento de materiais que permitam melhorar essas propriedades e conseqüentemente o desempenho em aplicações biológicas. Uma perspectiva pode estar relacionada à incorporação do fosfato de cálcio em um material cerâmico, bioinerte, que apresente alta resistência mecânica.

Dentre esses se encontram os materiais nanoestruturados, os quais se incluem os nanocompósitos. O grande interesse por esses materiais foi despertado após o trabalho pioneiro realizado no Japão por Niihara e colaboradores (NIIHARA et al., 1989), onde verificaram que a adição de 5% em volume de carbetto de silício em uma matriz de alumina aumentou em torno de 300% a resistência a flexão e de 40% à tenacidade à fratura quando comparado com a alumina (NIIHARA et al., 1989). Apesar dos excelentes resultados obtidos, trabalhos posteriores não conseguiram reproduzir os realizados por eles. Contudo, a sociedade científica aborda que é de comum consenso que a inclusão de partículas de tamanho nanométrico em matriz micrométrica, influencia positivamente sobre as propriedades mecânicas e tribológicas desses materiais.

Trabalhos posteriores usando matriz de alumina com inclusões nanométricas de zircônia mostraram melhorias na resistência mecânica do material, quando comparadas com a alumina

sem inclusões (GUIMARÃES et al., 2009; PIERRI, 2011; CHINELATTO et al., 2012; OJAIMI, 2014). Em condições fisiológicas, este nanocompósito é praticamente inerte, causando pouca ou nenhuma resposta dos tecidos circundantes e mantendo-se essencialmente inalterado (DENRY, KELLY, 2008; CHEVALIER, GREMILLARD, 2009).

Em 1991 Kokubo propôs que o requerimento essencial para um material sintético aderir ao osso é a formação de uma camada superficial de apatita com características semelhantes ao osso natural, quando implantado no organismo (KOKUBO, 1991). A formação dessa camada pode ser reproduzida em um fluido, denominado *Synthetic Body Fluid* (SBF), que simula a atuação no corpo humano, com concentrações de íons iguais a do plasma sanguíneo (KOKUBO, TAKADAMA, 2006). 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, promovendo uma camada bioativa em cerâmicas bioinertes (VERCIK et al., 2003).

Em aplicações práticas, a superfície de um material está sujeita à influência de diferentes fatores que podem levar a um desempenho ruim como, por exemplo, desgaste e fadiga. Afrouxamento de implante devido ao desgaste, associado à fraca adesão são algumas das razões atribuídas ao fracasso de implantes em meio biológico (PARK, BRONZINO, KIM, 2003; AGUIAR, 2013). Assim, a adesão de uma camada bioativa formada sobre a superfície de um material bioinerte, como por exemplo, nanocompósitos de alumina/zircônia é essencial para a interação com o meio biológico, uma vez que, a qualidade dessa adesão influenciará na morfologia e a capacidade futura de osseointegração desse material quando implantado.

A obtenção de materiais que satisfaçam todas as exigências para uma determinada aplicação é difícil. Por exemplo, um material candidato a implante pode ter propriedades mecânicas adequadas, porém ser incompatível com o meio biológico ou vice-versa. Dessa forma, faz-se necessário encontrar um equilíbrio na escolha dos mesmos. Esta é a principal razão pelas quais novas técnicas estão sendo investigadas para melhorar o desempenho biológico dos materiais cerâmicos (CHEVALIER, GREMILLARD, 2009; FAGA, 2012).

## CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos durante o desenvolvimento deste trabalho, consideram-se as seguintes conclusões:

- ❖ Os tratamentos superficiais químicos utilizando soluções ácidas e alcalina influenciaram na rugosidade dos nanocompósitos e conseqüentemente na formação de diferentes fases de fosfato de cálcio em função da concentração da SBF usada e tempo de recobrimento:
  - usando solução de SBF 5,0x observou uma maior formação de fosfato de cálcio nos tratados com  $H_3PO_4$ , obtendo 95,85% da fase de HA após 21 dias de recobrimento;
  - usando solução de SBF 1,5x observou uma maior formação de fosfato de cálcio nos tratados com NaOH, obtendo 74,20% da fase de HA após 21 dias de recobrimento;
  - observou-se maior formação de fosfatos de cálcio sobre as superfícies dos nanocompósitos recobertos biomimeticamente com solução de SBF 5,0x após 21 dias quando comparados com os nanocompósitos recobertos com solução de SBF 1,5x no mesmo período;
- ❖ Os tratamentos superficiais por plasma utilizando  $N_2$ ,  $H_2$  e  $O_2$  em diferentes condições de processo, influenciaram na rugosidade dos nanocompósitos e conseqüentemente na formação de diferentes fases de fosfato de cálcio formada após o recobrimento biomimético. A quantidade de fosfato de cálcio foi maior quando utilizou-se a condição de 30%  $N_2$ -50%  $H_2$ -20%  $O_2$  seguido por 40%  $N_2$ -60%  $H_2$ ,  $O_2$ , 20%  $N_2$ -80%  $H_2$ , 40%  $N_2$ -40%  $H_2$ -20%  $O_2$  e  $N_2$ .
- ❖ Os tratamentos superficiais (químico e por plasma) influenciaram na adesão da camada de fosfatos de cálcio formada sobre a superfície dos nanocompósitos.
- ❖ Os testes de proliferação celular demonstraram que os nanocompósitos tratados quimicamente e recobertos biomimeticamente com solução de SBF 5,0x são biocompatíveis.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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.

AGUIAR, A.A. Avaliação de tratamentos químicos e recobrimento biomimético em cerâmicas de alumina-zircônia. 2007. 91p. Dissertação (Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear - Materiais) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), Autarquia Associada à Universidade de São Paulo, USP, São Paulo, 2007.

AGUIAR A.A. Avaliação do recobrimento biomimético em compósitos de alumina-zircônia texturizadas superficialmente com laser de femtossegundo. 2013. 152p. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear - Materiais) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), Autarquia associada à Universidade de São Paulo, USP, São Paulo, 2013.

ALBERTS, B.; BRAY, D.; LEWIS, J.; RAFF, M.; ROBERTS, K.; WATSON, J.D. *Biologia molecular da célula*. 3ª edição. Porto Alegre: Artes Médicas, p.1291, 1997.

ALBREKTSSON, T.; WENNNENBERG, A. Oral implant surfaces: Part 1: review focusing on topographic and chemical properties of different surfaces and in vivo responses to them. *International Journal Prosthodontics*, v.1, n.5, p.536-543, 2004.

ALMEIDA, C.N. Produção e biocompatibilidade de filmes de carbono-tipo diamante contendo nanopartículas de diamante incorporadas visando recobrimento de fixadores externos. 2012. 56p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Biomédica) - Universidade do Vale do Paraíba, UNIVAP, São José dos Campos, 2012.

ALVES, H.R. Avaliação da aderência de recobrimentos de biomateriais produzidos por aspersão térmica a plasma atmosférico em aço inoxidável AISI 316L utilizando ensaio de riscamento e ensaio de tração. 2010. 304p. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Ouro Preto, UFOP, Ouro Preto, 2010.

ALVES JR, C. Nitretação a plasma - Fundamentos e Aplicações. Rio Grande do Norte: Editora UFRN, 2001.

ARÁUJO FILHO, L. Desenvolvimento e teste de um protótipo de reator de plasma com gaiola catódica rotatória para nitretação em lote de pequenas peças. 2013. 58p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, UFRN, Natal, 2013.

ARAÚJO, J.C.S. Produção e caracterização de revestimento cerâmico  $Al_2O_3-ZrO_2-Y_2O_3$  inerte ao petróleo cru por processo de aspersão térmica para indústria petrolífera. 2015. 126p. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Universidade Federal de Pernambuco, UFPE, Recife, 2015.

ARAÚJO, S.M.S.O. Obtenção e caracterização de corpos densos e porosos de compósitos de alumina e zircônia para utilização como biomaterial. 2012. 144p. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, Campinas, 2012.



ASTM D907-08a, Standard Terminology of Adhesives. ASTM International, West Conshohocken, PA, 2008.

ASTM C373-88 (1999), Standard Test Method for Water Absorption, Bulk Density, Apparent Porosity, and Apparent Specific Gravity of Fired Whiteware Products. ASTM International, West Conshohocken, PA, 1999.

AOKI, H. Science and medical applications of hydroxyapatite. Tokyo: Takayama Press System Center, p.230, 1991.

AZEVEDO, R.B. Microscopia eletrônica. In: DURÁN, N.; MATTOSO, L.H.C.; MORAIS, P.C. Nanotecnologia: introdução, preparação e caracterização de nanomateriais e exemplos de aplicação. São Paulo: Artliber, p.101-109, 2006.

AWJA, F.; GILBERT, M.; KELLY, G.; FOX, B.; PIGRAM, P.J. Adhesion of polymers. *Progress in Polymer Science*, v.34, p.948-968, 2009.

BARBOSA, J.C.P. Análise por meio de espectroscopia de emissão óptica das espécies ativas em nitretação iônica e gaiola catódica. 2007. 96p. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, UFRN, Natal, 2007.

BARBOSA, J.C.P. Diagnóstico das espécies ativas do plasma usado em tratamentos termoquímicos do titânio. 2011. 142p. Tese (Doutorado Engenharia e Ciência dos Materiais) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, UFRN, Natal, 2011.

BARRERE F.; VAN BLITTERSWIJK, C.A.; GROOT, K.; LAYROLLE, P. Influence of ionic strength and carbonate on the Ca-P coating formation from SBF×5 solution. *Biomaterials*, v.23, n.29, p.1921-1930, 2002.

BEN-NISSAN, B. Advances in calcium phosphate biomaterials. In: Biomaterials Science And Engineering. *Springer*, p.1-511, 2014.

BERZINA-CIMDINA, L.; BORODAJENKO, N. Research of calcium phosphates using fourier transform infrared spectroscopy. *Infrared Spectroscopy - Materials Science, Engineering and Technology*, Prof. Theophanides Theophile, p.123-149, 2012.

BESSE, M.R. Preparação de soluções sólidas superficiais à base de alumina como catalisadores para síntese do biodiesel via rota etílica. 2014. 105p. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Estadual de Araraquara, UNESP, São José do Rio Preto, 2014.

BHARATI, S.; SOUNDRAPANDIAN, C.; BASU, D.; DATTA, S. Studies on a novel bioactive glass and composite coating with hydroxyapatite on titanium based alloys: Effect of sterilization on coating. *Journal of European Ceramic Society*, v.29, p.2527-2535, 2009.

BOCH, P.; NIEPCE, J.C. Ceramic Materials: Processes, properties and Applications. London: ISTE, p.59, 2007.

BONAN, R.F.; BONAN, P.R.F.; BATISTA, U.D.; OLIVEIRA, J.E.; MENEZES, R.R. MEDEIROS, E.S. Métodos de reforço microestrutural da hidroxiapatita. *Cerâmica*, v.60, p.402-410, 2014.

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.

BRANDÃO, M.L.; ESPOSTI, T.B.D.; BISOGNIN, E.D.; HARARI, N.D.; VIDIGAL JÚNIOR, G.M.; CONZ, M.B. Surface of dental implants x biological response. *Implant News Magazine*, v.7, n.1, p.95-101, 2010.

BRAZIL, T.R.; NEVES, M.F.; REGIANI, I.; MARCIANO, F.R.; LOBO, A.O. Proposed model for biomineralization of novel nanohydroxyapatite/vertically aligned multiwalled carbon nanotube scaffolds. *Materials Research*, v.16, n.3, p.661-667, 2013.

BRUNETTE, D.M. The effects of implant surface topography on the behavior of cells. *International Journal of Oral and maxillofacial implants*, v.3 p.124-131, 1988.

BULL, S.J.; BERASETEGUI, E.G. An overview of the potential of quantitative coating adhesion measurement by scratch test. *Tribology International*, v.39, p.99-114, 2006.

CANEVAROLO JÚNIOR, S.V. Técnicas de caracterização de polímeros. São Paulo: Editora Artliber, 2004.

CASTNER, D.G.; RATNER, B.D. Biomedical surface science: foundations to frontiers. *Surface Science*, v.500, n.1-3, p.28-60, 2002.

CHENG, H.C.; CHIOU, S.Y.; LIU, C.M., LIN, M.H.; CHEN, C.C.; OU, K.L. Effect of plasma energy on enhancing biocompatibility and hemocompatibility of diamond-like carbon film with various titanium concentrations. *Journal of Alloys Compounds*, v.477, p.931-935, 2009.

CHEN, F.F.; CHANG, J.P. Principles of plasma processing. Los Angeles: Plenum/Kluwer Publishers, 2002.

CHEVALIER, J.; GREMILLARD, L. Ceramics for medical applications: a picture for the next 20 years. *Journal of the European Ceramic Society*, v.29, p.1245-1255, 2009.

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.

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.

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.

ČOLOVIĆ, B.; JOKANOVIĆ, V.; JOKANOVIĆ, B.; JOVIĆ, N. Biomimetic deposition of hydroxyapatite on the surface of silica thin film covered steel tape. *Ceramics International*, v.40, n.5, p.6949-6955, 2014.

CORTES, D.A.; NOGIWA, A.A.; ALMANZA, J.M.; ORTEGA, S. Biomimetic apatite coating on Mg-PSZ/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composites. Effect of the immersion method. *Materials Letter*, v.59, p.1352-1355, 2005.

COSTA, C.M. Efeito da adição de alumina nas propriedades químicas e mecânicas de biocerâmicas de apatitas nanométricas sintetizadas via sol-gel. 2014. 80p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Universidade Federal do Ceará, UFC, Fortaleza, 2014.

CUI, F.Z.; LI, D.J. A review of investigations on biocompatibility of diamond-like carbon and carbon nitride films. *Surface and Coatings Technology*, v.131, n.1-3, p.481-487, 2000.

DEHESTANI, M.; ILVER, L.; ADOLFSSON, E. Enhancing the bioactivity of zirconia and zirconia composites by surface modification. *Journal of Biomedical Materials Research. Part B, Applied Biomaterials*, p.832-840, 2012.

DHERT, W.J.A. Plasma-sprayed coatings and hard-tissue compatibility: a comparative study. In: Fluorapatite, magnesium whitlockite and hydroxyapatite. *Ablasterdam*, p.4-6, 1992.

DENRY, I.; KELLY, J.R. State of the art of zirconia for dental applications. *Dental Materials*, v.24, p.299-307, 2008.

DICKSON J.A. The uptake of non-metabolizable amino acids as an index of cell viability *in vitro*. *Experimental Cell Research*, v.61, n.2-3, p.235-245, 1970.

DOROZHUKIN, S.V. Calcium orthophosphates in nature, biology and medicine. *Materials*, v.2, p.399-498, 2009.

ELLIOT, J.C. Structure and Chemistry of the apatites and other calcium orthophosphates, Studies in inorganic chemistry. *Elsevier Science*, 1994.

EVANS, A.G.; HEUER, A.H. Transformation toughening in ceramics: martensite transformation in crack-tip stress fields. *Journal of The American Ceramic Society*, v.63, n.5-6, p.241-248, 1980.

FAGA, M.G.; VALLÉE, A.; BELLOSI, A.; MAZZOCCHI, M.; THINH, N.N.; MARTRA, G.; COLUCCIA, S. Chemical treatment on alumina-zirconia composites inducing apatite formation with maintained mechanical properties. *Journal of the European Ceramic Society*, v.32, p.2113-2120, 2012.

FIGUEIREDO FILHO, D.B.; SILVA JÚNIOR, J.A. Desvendando os mistérios da correlação (r). *Revista Política Hoje*, v.18, n.1, 2009, p.1-38.

FOOK, A.C.B.M. Desenvolvimento de biocerâmicas porosas para regeneração óssea. 2008. 87p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Campina Grande, UFCG, Campina Grande, 2008.

FOOK, A.C.B.M.; APARECIDA, A.H.; FOOK, M.V.L. Desenvolvimento de biocerâmicas porosas de hidroxiapatita para utilização como *scaffolds* para regeneração óssea. *Revista Matéria*, v.15, n.3, p.392-399, 2010.

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.

GLEITER, H. Nano Presented. In: 2<sup>nd</sup> International Conference on Nanostructured Materials, Germany, 1995.

GOMIDE, V.S. Desenvolvimento e caracterização mecânica de compósitos hidroxiapatita-zircônia, hidroxiapatita-alumina e hidroxiapatita-titânia para fins biomédicos. 2005. 142p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, Campinas, 2005.

GONZÁLEZ, R.; GUERRA-LOPEZ, J.G. Materiales bioactivos para implantes óseos. Características y aplicaciones. Laboratorio de Biomateriales, Centro Investigaciones científicas, Cuba, 1993.

GRAEME, K.H. "Light is a messenger: the life and science of William Lawrence Bragg" 2004 e "Great solid state physicists of the 20th century", Julio Antonio Gonzalo, Carmen Aragón-López, 2004.

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.

GUIMARÃES, F.A.T.; SILVA, K.L.; TROMBINI, A, V.; PIERRI, J.J.; RODRIGUES, J.A., TOMASI, R.; PALLONE, E.M.J.A. Correlation between microstructure and mechanical properties of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> nanocomposites. *Ceramics International*, v.35, n.2, p.741-745, 2009.

HARDY, W.B. Scientific problems of cold storage industries. *Journal of the Franklin Institute*, v.190, p.270, 1920.

HASIRCI, V.; VRANA, E.; ZORLUTUNA, P.; NDREU, A.; YILGOR, P.; BASMANAV, F.; AYDIN, E. Nanobiomaterials: a review of the existing science and technology, and new approaches. *Journal Biomaterials Science*, v.17, p.1241-1268, 2006.

HENCH, L.L., WILSON, J. Introduction to bioceramics. Singapore: Word Scientific Publishing, p.402, 1993.

HIRSCHMANN, A.C.O. Compósitos cerâmicos porosos de alumina-zircônia para aplicação em sistemas de controle térmico para satélites: obtenção e caracterização. 2008. 140 p. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), São José dos Campos, 2008.

HIROHATA Y.; TSUCHIYA N.; HINO T. Effect of mixing of hydrogen into nitrogen plasma. *Applied Surface Science*, v.169-170, p.612-616, 2001.

HUBNER, H.; DORRE, A. Alumina. Heidelberg: Springer-Verlag, 1984.

<<http://www.tudointeressante.com.br/2014/03/amedicinadopassado> (2014)>. Acesso em 25 de junho de 2016.

<<http://www.geocities.ws/analisedesuperficies/riscamento.html> (2016)>. Acesso em 25 de junho de 2016.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. ISO 10993-5:2009. Biological evaluation of medical devices-Part 5: Tests for *in vitro* cytotoxicity. 2009.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. ISO FDIS 23317: Implants for surgery-In vitro evaluation for apatite-coating ability of implants materials, 2005.

KAI, K.C. Síntese, caracterização físico-química e avaliação biológica *in vitro* de cerâmicas de fosfato de cálcio dopadas com magnésio e zinco. 94p. 2012. Dissertação (Mestrado em Nanociência e Materiais Avançados) - Universidade Federal do ABC, UFABC, Santo André, 2012.

KALITA, S. J. E H. A. BHATT. Nanocrystalline hydroxyapatite doped with magnesium and zinc: synthesis and characterization. *Materials Science Engineering C*, v.27, p.837-48. 2007.

KAWAHARA, H.; YAMAGAMI, A.; NAKAMURA, M. Biological testing of dental materials by means of tissue culture. *International Dental Journal*, v.18, p.443-467, 1968.

KAY, M. I. YOUNG, R.A.; POSNER, A.S. Crystal structure of hydroxyapatite. *Nature*, v.204, p.1050-1055, 1964.

KAWACHI, E.Y.; BERTRAN, C.A.; REIS, R.R.; ALVES, O.L. Biocerâmicas, tendências e perspectivas de uma área interdisciplinar. *Química Nova*, v.23, n.4, p.518-522.

KERN, F.; PALMERO, P. Microstructure and mechanical proprieties of alumina 5% vol. zirconia nanocomposites prepared by powder coating and power mixing routes. *Ceramics International*, v.39, p.673-682, 2013.

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 Oral Maxillofacial Implants*, v.18, n.3, p.349-356, 2003.

KRIEGER, S. Biocerâmica: fundamentos de mineralogia aplicada. Instituto de Geociências, USP-SP, p.1-6, 2003.

KOKUBO, T. Bioactive glass-ceramics: properties and applications. *Biomaterials*, v.12, p.155-163, 1991.

KOKUBO, T.; TAKADAMA, H. How useful is SBF in predicting “*in vivo*” bone bioactivity. *Biomaterials*, v.27, p.2907-2915, 2006.

LAMPIN, M.; WAROCQUIER-CLEROUT, R.; LEGRIS, C.; DEGRANGE, M.; SIGOTLUIZARD, M.F. Correlation between substratum roughness and wettability, cell adhesion and cell migration. *Journal Biomedical Materials Research*, v.36, n.1, p.99-108, 1997.

LECOEUR, L.; OUHAYOUN, J.P. In vitro induction of osteogenic differentiation from non-osteogenic mesenchymal cells. *Biomaterials*, v.18, p.989-993, 1997.

LEE, W. E.; RAINFORTH, W. M. Ceramic microstructures: property control by processing. 1<sup>st</sup> edition. Chapman and Hall: London, 1994.

LI, Z.A.; LAM, W.M.; YANG, C.; XU, B.; NI, G.X.; ABBAH, S.A.; CHEUNG, K.M.C.; LUK, K.D.K.; LU, W.W. Chemical composition, crystal size and lattice structural changes after incorporation of strontium into biomimetic apatite. *Biomaterials*, v.28, p.1452-1460, 2007.

LIMA, R.S.; KUCUK, A.; BERNDT, C.C. Evaluation of microhardness and elastic modulus of thermally sprayed nanostructural zirconia coatings. *Surface and Coatings Technology*, v. 135, p.166-172, 2001.

LIU, G.J.; QUI, H.B.; TOOD, R.; BROOK, R.J.; GUO, J.K. Processing and mechanical behavior of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> nanocomposite. *Materials Research Bulletin*, v.33, n.2, p.281-288, 1998.

LOBO, A.O. Biocompatibilidade de superfícies recobertas por nanotubos de carbono. 2008. 175p. Dissertação (Mestrado em Física e Química dos Materiais Aeroespaciais) - Instituto Tecnológico de Aeronáutica, (ITA), São José dos Campos, 2008.

LOBO, A.O.; ANTUNES, E.F.; PALMA, M.B.S.; PACHECO-SOARES, C.; CORAT, M.A.F.; TRAVA-AIROLDI, V.J.; CORAT, E.J. Biocompatibility differences between dispersed and vertically-aligned carbon nanotubes: an in vitro assays review. In: OTTENHOUSE, A.P. Carbon nanotubes: new research. *Nova Science Publishers*, p.1-37, 2009.

LOBO, A.O. Obtenção de super-hidrofilicidade em nanotubos de carbono alinhados e sua aplicação como nanobiomaterial. 2011. 209p. Tese (Doutorado em Engenharia Aeronáutica e Mecânica) - Instituto Tecnológico de Aeronáutica, (ITA), São José dos Campos, 2011.

LUZ, G.M.; MANO, J.F. Mineralized structures in nature: examples and inspirations for the design of new composite materials and biomaterials. *Composites Science and Technology*, v.70, p.1777-1788, 2010.

MAIA, M.D.C. A hidroxiapatita contendo zinco a 0,5% como substituto ósseo. Caracterização físico-química e análise normatizada da biocompatibilidade. 2009. 240p. Tese (Doutorado em Patologia Bucodental) - Universidade Federal Fluminense, UFF, Niterói, 2009.

MARKETS AND MARKETS. Biomaterials Market [By Products (Polymers, Metals, Ceramics, Natural Biomaterials) & Applications (Cardiovascular, Orthopedic, Dental, Plastic Surgery, Wound Healing, Tissue Engineering, Ophthalmology, Neurology Disorders) - Global Forecasts to 2017. 2013. Disponível em <http://www.marketsandmarkets.com/Market-Reports/biomaterials-393.html>. Acesso em 26 de junho de 2016.

MATSUI, M. Correlações entre estrutura química, superestrutura macromolecular e morfologia das blendas e redes poliméricas à base de quitina e poliuretano. 2007. 136p. Tese (Doutorado em Engenharia) - Universidade Federal do Paraná, UFPR, Curitiba, 2007.

MATSUMOTO, N.; YOSHIDA, K.; HASHIMOTO, K.; TODA, Y. Thermal stability of  $\beta$ -tricalcium phosphate doped with monovalent ions. *Materials Research Bulletin*, v.44, n.9, p.1889-1894, 2009.

MATTHEWS, A. Advanced Surface Coatings: a Handbook of Surface Engineering. Chapman and Hall, p.1-368, 1991.

MATTOX, D.M. Properties technological surface: in surface modification engineering. *CRC*, v.1, p.3-23, 1987.

MOREIRA, A.P.D.; SOARES, G.D.A.; LEÃO, M.H.M.R. Incorporação de estrôncio em microcápsulas de alginato/ $\beta$ -fosfato tricálcico para liberação controlada de fármaco. In: 7º Congresso Latino Americano de Órgãos Artificiais e Biomateriais, Brasil, 2012.

MORAES, M.C.C.S.B.; ELIAS, C.N.; FILHO, J.D.; OLIVEIRA, L.G. Mechanical properties of alumina-zirconia composites for ceramic abutments. *Materials Research*, v.7, n.4, p.643-649, 2004.

MOSMANN, T. Rapid colorimetric assay for cellular growth and survival: application to proliferation and cytotoxicity assays. *Immunological Methods*, v.65, n.1-2, p.55-63, 1983.

NARAYAN, R.J.; KUMTA, P.N.; SFEIR, C.; LEE, D.H.; OLTON, D.; CHOI, D. Nanostructured ceramics in medical devices: applications and prospects. *JOM*, v.56, n.10, p.38-43, 2004.

NIIHARA, K.; NAKAHIRA, A.; SASAKI, G.; HIRABAYASHI, M. Development of strong  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -SiC composites. In: Materials Research Society Symposium Proceedings on International Meeting on advanced Materials. *Materials Research*, v.4, p.129-134, 1989.

NIIHARA, K.; NAKAHIRA, A. Particulate strengthened oxide nanocomposites. In: Advanced Structural Inorganic Composites. *Elsevier Science Publishers*, p.637-664, 1990.

NIIHARA, K. New design concept of structural ceramics: ceramic nanocomposites. *The Centennial Memorial Issue of the Ceramic Society of Japan*, v.99, n.10, p.974-982, 1991.

NOUVEAU, C.; JORAND, E.; DECES-PETIT, C.; LABIDI, C.; DJOUADI, M.A. Influence of carbide substrates on tribological properties of chromium and chromium nitride coatings: application to wood machining. *Wear*, v.258, p.157-165, 2005.

NOVAES JÚNIOR; S.L.S.; SOUZA, R.R. M.; BARROS, K.K.Y.; PEREIRA, G.; IEZZI, A. P. Influence of implant surfaces on osseointegration. *Brazilian Dental Journal*, v.21, n.6, p.471-481, 2010.

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.

OJAIMI, C.L. Compósito nanoestruturados de alumina-zircônia para prótese odontológica. 2014. 132p. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciências de Materiais) - Universidade Estadual de Ponta Grossa, UEPG, 2014.

OLIVEIRA, L.R. Modelagem bidimensional de hidrofobicidade e superhidrofobicidade em superfície de pilares, 2010. 96p. Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Federal de Santa Maria, UFSM, 2010.

OLIVEIRA, A.R.F. Desenvolvimento de um microscópio confocal de varredura laser para caracterização topográfica de superfícies. 2012. 90p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Universidade Federal de Uberlândia, UFU, 2012.

OLIVEIRA SOUZA, A.P. Avaliação da associação de uma biocerâmica de fosfato de cálcio com células-tronco mesenquimais de cordão umbilical humano na bioengenharia do tecido ósseo. 2013. 58p. Dissertação (Mestrado em Odontologia) - Universidade Federal de Pernambuco, UFPE, 2013.

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.

PARK, J.B.; BRONZINO, J.D.; KIM, Y.K. Metallic biomaterials ceramic biomaterial In: Park, J.B. and Bronzino, J.D. (eds). *Biomaterials principals and applications*, p.1-45, 2003.

PARK, J.B.; BRONZINO, J.D. Biomateriais: princípios e aplicações. *CRC Press*, 2003.

PAVINATO, V.P. Estudo da solubilidade de apatitas em meios de interesse biológico. 2012. 81p. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Estadual Paulista, UNESP, Araraquara, 2012.

PICONI, C.; MACCAURO, G. Zirconia as a ceramic biomaterial. *Biomaterials*, v.20, p.1-25, 1999.

PIERRE, J.; ROSLINDO, E.B.; TOMASI, R.; PALLONE, E.M.J.A.; RIGO, E.C.S. Alumina-zirconia composite coated by biomimetic method. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v.352, p.5279-5283, 2006.

PIERRE, J. Determinação da dureza, da tenacidade e da fadiga flexural de infraestruturas para prótese odontológicas livres de metal reforçadas com zircônia nanométrica. 2011. 106p. Tese (Doutorado em Reabilitação Oral) - Universidade Estadual Paulista, UNESP, Araraquara, 2011.



PIRES, A.L.R.; BIERHALZ, A.C.K. ; MORAES, A.M. Biomateriais, tipos, aplicações e mercado. *Química Nova*, p.1-38, 2015.

PIZZOFERRATO, A.; CIAPETTI, G.; STEA, S.; CENNI, E.; ARCIOLA, C.R.; GRANCHI, D.; SAVARINO, L. Cell culture methods for testing biocompatibility. *Clinical Materials*, v.15, p.173-190, 1994.

PORTER, K.; PRESCOTT, D.; FRYE, J. Changes in surface morphology of chinese hamster ovary cells during the cell cycle. *The Journal of Cell Biology*, v.57, p.815-836, 1973.

PULKER, H.K. Coatings on Glass, 1<sup>st</sup> edition. *Elsevier*, 1984.

RASHAD, M.M.; BAJOUMY, H.M. Effect of thermal treatment on the crystal structure and morphology of zirconia nanopowders produced by three different routes, *Journal of Materials Processing Technology*, v.195, p.178-185, 2008.

RATNER, B.D.; HOFFMAN, A. S.; SCHOEN, F. J.; LEMONS, J. E. Biomateriais Science: an introduction to materials in medicine, 2<sup>nd</sup> edition. *Academic Press*, 1996.

RATNER, B.D.; HOFFMAN, A.S.; SCHOEN, F.J.; LEMON, J.E. Biomaterials science: a multidisciplinary endeavor. In: Ratner B.D, Hoffman A.S, Schoen F.J, Lemons J.E (Eds). Biomaterials science: an introduction to materials in medicine. *Elsevier*, 2004.

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.

RATNER, B.D.; HOFFMAN, A.S.; SCHOEN, F.J.; LEMONS, J.E. Biomaterials science an introduction to materials in medicine, 3<sup>rd</sup> edition. *Elsevier*, 2013.

REIS, F.H.S. Cerâmicas porosas à base de alumina incorporadas com biovidro. 2012. 139p. Tese (Doutorado em Ciências - Materiais Metálicos, Cerâmicos e Poliméricos) - Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, USP, Lorena, 2012.

RIBEIRO C. Processamento e caracterização de cerâmicas a base de hidroxiapatita e fosfato de cálcio. 2003. 112p. Dissertação (Mestre em Tecnologia Nuclear - Materiais) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), Autarquia associada à Universidade de São Paulo, USP, São Paulo, 2003.

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: 58<sup>o</sup> Congresso Brasileiro de Cerâmica, Brasil, 2014.

RODRIGUES, P.L.; ALMEIDA, F.S.; MOTISUKE, M.; SOUZA, E. Efeito da adição de alumina nas propriedades físicas e mecânicas do  $\beta$ -fosfato tricálcico. *Cerâmica*, v.58, n.347, p.368-373, 2012.

ROGERO, S.O.; LUGÃO, A.B.; IKEDA, T.I.; CRUZ, Á.S. Teste *in vitro* de citotoxicidade: estudo comparativo entre duas metodologias. *Materials Research*, v.6, n.3, p.317-320, 2003.

ROSA, S.N. Avaliação da superfície modificada de brocas de metal duro revestidas pelo processo de deposição física de vapor. 2013. 175p. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, Campinas, 2013.

ROSSER, M.P.; XIA, W.; HARTSELL, S.; MCCAMAN, M.; ZHU, Y.; WANG, S.; HARVEY, S.; BRINGMANN, P.; COBB, R.R. Transient transfection of CHO-kl using serum-free medium in suspension: a rapid mammalian protein expression system. *Protein Expression and Purification*, v.40, n.2, p.237-243, 2005.

SANTOS, C.N. Estudo de cerâmicas de SiC e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tratadas por expansor de plasma de nitrogênio, 2012. 120p. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, UNESP, Guaratinguetá, 2012.

SANTOS, L.A.; CARRODÉGUAS, R.G.; ROGERO, S.O.; HIGA, O.Z.; BOSCHI, A.O.; ARRUDA, A.C.F.  $\alpha$ -Tricalcium phosphate cement: “*in vitro*” cytotoxicity. *Biomaterials*, v.23, n.9, p.2035-2042, 2002.

SANTOS, L.A. Desenvolvimento de cimento de fosfato de cálcio reforçado por fibras par uso na área médico-odontológica. 2002. 274p. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, Campinas, 2002.

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, n.5, p.1847-1855, 2007.

SARTORI, T.A.I.C. Biocerâmicas porosas de alumina e alumina-zircônia recobertas com fosfato de cálcio para implantes ósseos. 2015. 91p. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos, Universidade de São Paulo, USP, Pirassununga, 2015.

SCHMALZ, G. Use of cell cultures for toxicity testing of dental materials - advantages and limitations. *Journal Dentistry*, v.22, n.2, p.6-11, 1994.

SILVA, K.L. Obtenção de nanocompósitos de alumina- zircônia para aplicação como Biomaterial. 2011. 76p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, Campinas, 2011.

SIOSHANSI, P.; TOBIN, E.J. Surface treatment of biomaterials by ion beam process. *Surface and Coatings Technology*, v.83, n.1-3, p.175-182, 1996.

SOUZA, A.P.O. Avaliação da associação de uma biocerâmica de fosfato de cálcio com células-tronco mesenquimais de cordão umbilical humano na bioengenharia do tecido ósseo. 2013. 58p. Dissertação (Mestrado em Odontologia) - Universidade Federal de Pernambuco, UFPE, Recife, 2013.

SOUZA, T.H.S. Projeto conceitual de implante bioativo com gradiente de estrutura funcional em poli (metacrilato de metila) e hidroxiapatita. Análises *in vitro* e *in vivo*. 2009. 152p. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, USP, São Carlos, 2009.

SOUZA, T.M.M. Produção de proteínas de interesse terapêutico em celular de mamíferos em cultura. 2006. 135p. Dissertação (Mestrado em Biologia Molecular) - Universidade de Brasília, UNB, Brasília, 2006.

STEVENS, R. Engineering properties of zirconia and zirconia ceramics. In: An introduction to zirconia, magnesium elektron. *Magnesium Elektron Publication*, n.113. p.1-56, 1986.

UCHIDA, M.; KIM, H.M.; KOKUBO, T.; NAWA, M.; ASANO, T.; TANAKA, K.; NAKAMURA, T. Apatite-forming ability of a zirconia-alumina nanocomposite induced by chemical treatment. *Journal Biomedical Materials Research*, v.60, p.277-282, 2002.

TABATA, Y. Biomaterial technology for tissue engineering applications. *Journal Royal Society Interface*, n.6, p.311-324, 2009.

TAVARES, C.J.M. Produção e caracterização de revestimentos nanoestruturados em multicamadas de TiAlN/Mo. 2002. 198p. Tese (Doutorado em Física) - Universidade do Minho, Portugal, 2002.

VALLESPÍR, G.P. Clavos de fijación externa recubiertos de hidroxiapatita. Estudio clínico en alargamientos de extremidades. 2001. 388p. Tese (Doutorado em Medicina e Cirurgia) - Universitat Autònoma de Barcelona, UAB, Departamento de cirurgia, Barcelona, 2001.

VALLET-REGÍ, M.; GONZÁLEZ-CALBET, J.M. Calcium phosphate as substitution of bone tissues. *Progress in Solid state Chemistry*, v.32, p.1-31, 2004.

VALLET-REGÍ, M. Evolution of bioceramics within the field of biomaterials. *CRC Press*, n.13, p. 174-18, 2010.

VALLET-REGÍ, M, SALINAS, A.J. Bioactive ceramics: from bone grafts to tissue Engineering. *RSC Advances*, v.3, p.11.116-11.131, 2013.

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.

VIEIRA, J.O. Recobrimento biomimético de HA dopado com Ag sobre superfície de Tcip. 2013. 80p. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, USP, São Carlos, 2013.

XIN, R.; LENG, Y.; CHEN, J.; ZHANG, Q. A comparative study of calcium phosphate formation on bioceramics in vitro and in vivo. *Biomaterials*, n.26, p.6477-6486, 2005.

WELLS, A. F. Structural organic chemistry, 5<sup>th</sup> edition. *Oxford Science Publishing*, 1986.

WENNNENBERG, A.; ALBREKTSSON, T. Suggested guidelines for the topographic evaluation of implant surface. *International Journal Oral Maxillofacial Implants*, v.15, n.3, p.331-344, 2000.

WENZEL, N. Resistance of solid surfaces to wetting by water. *Industrial and Engineering Chemistry*, v.28, p.988-994, 1936.

WILLIAMS, DAVID F. On the nature of biomaterial. *Biomaterials*, n.30, p.5897- 5909, 2009.

WONG, M.G.T.; LIM, G.T.; MOYSE, A.; REDDY, J.N.; SUE, H.J. A new test methodology for evaluating scratch resistance of polymers. *Wear*, v.256, p.1214-1227, 2004.

WU, W.; NANCOLLAS, G.H. Interfacial free energies and crystallizations in aqueous media. *Journal of Colloid and Interface Science*, v.182, p.365-373, 1996.

YANG, C.W.; LUI, T.S.; CHEN, L.H. Hydrothermal crystallization effect on the improvement of erosion resistance and reliability of plasma-sprayed hydroxyapatite coatings. *Thin Solid Films*, v.517, p.5380-5385, 2009.

ZENÓBIO, E. Biomateriais substitutos de osso: de onde viemos, onde estamos, para onde vamos. *Revista PerioNews*, v.5, n.4, p.344-50, 2011.

ZHANG, W.; GLASSER, F.P. The structure and decomposition of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> gels. *Journal of European Society*, p.149-155, 1993.

ZIJLMANS, R. A.B.; GABRIEL, O.; WELZEL, S.; HEMPEL, F.; ROPCKE, J.; ENGELN, R.; SCHRAM, D.C. Molecule synthesis in an Ar-CH<sub>4</sub>-O<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> microwave plasma. *Plasma Sources Science Technology*, v.15, n.3, p.564-573, 2006.

ZREIQAT, H.; RAMASWAMY, Y.; WU, C.; PASCHALIDIS, A.; LU, Z.; JAMES, B. ; BIRKE, O. ; MCDONALD, M. ; LITTLE, D.; DUNSTAN, C.R. The incorporation of strontium and zinc into a calcium–silicon ceramic for bone tissue engineering. *Biomaterials*, v.31, p.3175-3184, 2010.