



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE
CENTRO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

OBTENÇÃO DE CERÂMICAS À BASE DE TRICÁLCIO FOSFATOS
UTILIZANDO ÓXIDO DE MANGANÊS COMO ADITIVO

EDUARDO GALVÃO RAMALHO

Orientador: Prof. Dr. Wilson Acchar

NATAL RN – junho de 2006

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

OBTENÇÃO DE CERÂMICAS À BASE DE TRICÁLCIO
FOSFATOS UTILIZANDO ÓXIDO DE MANGANÊS COMO
ADITIVO

Dissertação submetida à

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE

como parte dos requisitos para obtenção do grau de

MESTRE EM ENGENHARIA MECÂNICA

EDUARDO GALVÃO RAMALHO

Natal, junho de 2006

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

OBTENÇÃO DE CERÂMICAS À BASE DE TRICÁLCIO FOSFATOS
UTILIZANDO ÓXIDO DE MANGANÊS COMO ADITIVO

EDUARDO GALVÃO RAMALHO

Esta dissertação foi julgada adequada para obtenção do título de
MESTRE EM ENGENHARIA MECÂNICA
sendo aprovada em sua forma final.

Prof. Dr. Wilson Acchar - Orientador

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Wilson Acchar - Orientador

Prof. Dr. Carlos Alberto Alves Cairo

Prof. Dr. Carlos Alberto Paskocimas

Eng. Dr. Franciné Alves da Costa

"A vida só pode ser compreendida olhando-se para trás; mas só pode ser vivida olhando-se para a frente."

Soren Kierkegaard.

DEDICATÓRIA

A Deus por ter me dado forças para superar as
dificuldades na realização deste trabalho.

Aos meus familiares, que sempre me apoiaram.

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Dr. Wilson Acchar, pela orientação, sugestões e compreensão durante a realização deste trabalho.

Ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica – PPGEM e a UFRN pela oportunidade de realização deste trabalho.

A CAPES pelo apoio financeiro durante a realização do trabalho.

Aos amigos Ygor Alexandre de Aquino Fonsêca e Wagner Lopes Torquato, pelo companheirismo durante a realização deste trabalho.

Ao bolsista Cleyton Luis Saraiva da Silva pelo o auxílio na realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Uílame Umbelino Gomes, coordenador do Laboratório do Materiais Cerâmicos e Metais Especiais - LMCME, pela utilização das instalações e equipamentos do LMCME durante a execução deste trabalho.

Aos companheiros do LMCME e Laboratório de Metalografia, pelo apoio e amizade.

Ao Prof. Dr. Carlos Alberto Alves Cairo do IAE-CTA, pela confecção das amostras prensadas a quente e contribuições dadas ao trabalho.

Ao Prof, Dr. Carlos Alberto Paskocimas e ao Eng. Dr. Franciné Alves da Costa pelas contribuições dadas ao trabalho.

Ao Prof, Dr. Rubens Maribondo do Nascimento coordenador do PPGEM e à Funcionária Marisa Mendonça pelo apoio sempre quando solicitado.

Aos laboratórios associados ao NEPGN (difração de raios-x, microscopia eletrônica e análises térmicas), ao Laboratório de Materiais do CT-Gás e todos seus funcionários.

A todos que ajudaram direta ou indiretamente na realização deste trabalho.

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO	14
CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
2.1 – Biomateriais cerâmicos.	16
2.1.1 – Classificação das biocerâmicas.	20
2.1.2 – Biocerâmicas e tecidos ósseos.	23
2.2 – Cerâmicas a base de fosfato de cálcio	25
2.2.1 – Hidroxiapatita.	28
2.2.2 – Fosfato tricálcico.	30
2.3 – Sinterização do fosfato tricálcico (β -TCP).	31
CAPÍTULO 3 – PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	38
3.1 – Caracterização das matérias-prima e preparação das amostras.	39
3.1.1 – Análise granulométrica.	40
3.1.2 – Análise química.	40
3.2 – Sinterização.	40
3.3 – Análises térmicas.	41
3.4 – Análise dilatométrica.	41
3.5 – Difração de raios X.	42
3.6 – Densidade e porosidade.	42
3.7 – Propriedades mecânicas.	43
3.8 – Análise microestrutural.	44
CAPÍTULO 4 – RESULTADO E DISCUSSÕES.	46
4.1 – Caracterização da matéria-prima.	46
4.2 – Análises térmicas.	48
4.2 – Análise dilatométrica.	50
4.3 – Difração de raios X	51
4.4 – Densidade e porosidade.	54

4.5 – Propriedades mecânicas	56
4.6 – Análise microestrutural.....	59
CAPÍTULO 5 – CONCLUSÃO	69
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	70

LISTA DE FIGURAS

2.1 – Aplicações clínicas de biocerâmicas.	18
2.2 – Espectro de bioatividade para vários implantes cerâmicos: (A) taxa de bioatividade relativa; (B) dependência do tempo na formação na ligação com o tecido na interface do implante.	21
2.3 – Módulo de elasticidade (GPa) de alguns materiais utilizados em próteses em comparação ao osso.	25
2.4 – Diagrama de equilíbrio de fases para o sistema $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{-Mg}_3(\text{PO}_4)_2$	33
2.5 – Curvas obtidas por dilatométria para (A) β -TCP puro; (B) β -TCP com adição de 0,5, 2 e 3% de $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ em massa.	34
2.6 – Difrátogramas de raios X de amostras resfriadas de TCP puro a partir das temperaturas de 1200, 1250 e 1300°C.	35
2.7 – Diagrama eutético $\text{MnO} - \text{P}_2\text{O}_5$	37
3.1 – Fluxograma da rota de obtenção e caracterização das cerâmicas a base de β -TCP e MnO_2	38
3.2 – Forno utilizado na sinterização das amostras.	41
3.3 – Equipamento utilizado nas medidas de resistência mecânica.	44
4.1 – Distribuição de tamanho de partícula do pó de β -TCP.	46
4.2 – Distribuição de tamanho de partícula do pó de óxido de manganês.	47
4.3 – Curvas de TGA e DTA do TCP	48
4.4 – Curva de TGA e DTA da composição MN.	49
4.5 – Variação dimensional do β -TCP comercial e da composição MN	50
4.6 – Taxa de variação dimensional do β -TCP comercial e da composição MN.	51
4.7 – Difrátogramas de raios X do TCP.	52
4.8 – Difrátogramas de raios X da composição MN.	53
4.9 – Difrátogramas de raios X do TCP e da composição MN processados na temperatura de 1300°C	54
4.10 – Densidade relativa das amostras de TCP e da composição MN sinterizadas e prensadas a quente.	55

4.11 – Porosidade aparente das amostras de TCP e da composição MN sinterizadas e prensadas a quente.	56
4.12 – Resistência à flexão das amostras de TCP e da composição MN sinterizadas e prensadas a quente.	57
4.13 – Superfície de fratura do TCP sem aditivo: (A) sinterizado a 1200°C; (B) sinterizado a 1250°C; (C) prensado a quente a 1250°C. (aumento: 1000x).	60
4.14 – Superfície de fratura do TCP com adição de MnO ₂ : (A) sinterizado a 1200°C; (B) sinterizado a 1250°C; (C) prensado a quente a 1200°C. (aumento: 1000x).	62
4.15 – Micrografia da superfície polida do TCP sem adição de MnO ₂ : (A) sinterizado a 1250°C; (B) prensado a quente a 1250°C. (aumento: 1000x).	64
4.16 – Micrografia da superfície polida do TCP com adição de MnO ₂ : (A) sinterizado a 1200°C; (B) prensado a quente a 1200°C. (aumento: 1000x)	65
4.17 – (A) Micrografia da superfície polida do TCP prensado a quente a 1250°C (aumento: 1000x); (B) análise por EDS do ponto A; (C) análise por EDS do ponto B	66
4.18 – (A) Micrografia da superfície polida do TCP com adição de MnO ₂ prensado a quente a 1200°C (aumento: 1000x); (B) análise por EDS do ponto A; (C) análise por EDS do ponto B	67
4.19 – Micrografia do TCP prensado a quente na temperatura de 1200°C com adição de MnO ₂ : (A) superfície polida; (B) mapeamento por EDS para o elemento manganês. (aumento: 500x)	68

LISTA DE TABELAS

2.1 – Aplicações clínicas de biomateriais	16
2.2 – Relação tipo de material do implante-resposta do tecido.	17
2.3 – Formas, fases e funções de biocerâmicas.	19
2.4 – Fatores que afetam a resposta interfacial implante-tecido.	19
2.5 – Tipos de ligação ao tecido de próteses biocerâmicas.	21
2.6 – Propriedades mecânicas dos tecidos ósseos	24
2.7 – Principais fosfatos de cálcio.	26
2.8 – Ocorrência de fosfatos de cálcio em sistemas biológicos.	28
2.9 – Propriedades mecânicas da hidroxiapatita.	29
2.10 – Resultados obtidos na literatura para sinterização do β -TCP.	36
3.1 – Composição estudada (em massa).	39
4.1 – Tamanho médio de partícula dos materiais utilizados	46
4.2 – Composição química do β -TCP comercial (Budenheim – Chemische Fabrik).	48
4.3 – Resultados de densidade relativa e porosidade aparente.	55
4.4 – Resistência mecânica das amostras (flexão 3 em pontos)	57
4.5 – Dureza das amostras de TCP e da composição MN prensadas a quente.	58

RESUMO

As cerâmicas de fosfato de cálcio têm sido intensamente investigadas como materiais para implantes ósseos. O fosfato tricálcico (β -TCP) possui um grande potencial para aplicação em implantes temporários por ser uma biocerâmica absorvível. Entretanto, este tipo de material apresenta uma limitação na sua temperatura de sinterização devido à ocorrência da transformação alotrópica $\beta \rightarrow \alpha$ em torno de 1200°C. Isto impede a obtenção de corpos cerâmicos densos e provoca trincas, diminuindo a resistência do material e limitando a sua utilização a aplicações de baixa sollicitação mecânica. A influência da adição de óxido de manganês na sinterização do β -TCP foi estudada neste trabalho. Duas rotas de processamento foram investigadas. A primeira utilizou o processo convencional de metalurgia do pó. Os corpos de prova foram prensados, sendo posteriormente sinterizados nas temperaturas de 1200 e 1250°C. O segundo método de processamento utilizou a rota de prensagem uniaxial a quente, e tinha como objetivo obter corpos de prova com alta densidade relativa. As amostras foram caracterizadas fisicamente por meio de medidas de porosidade e densidade e termicamente por dilatometria e análise termogravimétrica e térmica diferencial. Os corpos sinterizados foram caracterizados mecanicamente por resistência a flexão em 3 pontos e microdureza Vickers, sendo também sua microestrutura analisada por microscopia eletrônica de varredura. A adição do óxido de manganês ocasionou uma melhoria da resistência mecânica em relação ao material sem aditivo, além de promover uma estabilização do β -TCP em temperaturas mais elevadas.

Palavras-chave: tricálcio fosfato, aditivos de sinterização, prensagem a quente.

ABSTRACT

The calcium phosphate ceramics have been very investigated as material for bone implants. The tricalcium phosphate (β -TCP) had a great potential for application in temporary implants like a resorbable bioceramic. This material presents a limitation in its sintering temperature due to occurrence of the allotropic transformation $\beta \rightarrow \alpha$ at temperatures around 1200°C, not allowing the attainment of dense ceramic bodies. This transformation also causes cracks, what diminishes the mechanical strength, limiting its use to applications of low mechanical requests. This work studies the influence of the addition of manganese oxide in the sintering of β -TCP. Two processing routes were investigated. The first was the powder metallurgy conventional process. The test bodies (samples) were pressed and sintering at temperatures of 1200 and 1250°C. The second route was uniaxial hot pressing and its objective was to obtain samples with high relative density. The samples were physically characterized through density and porosity measurements. The thermal behavior was studied through dilatometric, thermal differential and thermogravimetric analysis. The mechanical properties were characterized by three point flexure test and Vickers microhardness measurements. The microstructure was analyzed by scanning electron microscopy. The addition of manganese oxide caused an improvement of the mechanical strength in relation to the material without additive and promoting the stabilization of β -TCP to greater temperatures.

Keywords: tricalcium phosphate, sintering additives, hot pressing.

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

Os avanços da medicina proporcionaram ao homem um aumento da expectativa de vida, como também têm proporcionado uma melhor qualidade de vida ao ser humano. Atrelado a estes avanços está o desenvolvimento de materiais a serem utilizados no corpo humano, seja por curtos períodos (sutura de ferimentos) ou por longos períodos de tempo, chegando algumas vezes a permanecer no organismo por toda a vida do indivíduo, como implantes de partes perdidas (Kawachi e colaboradores, 2000). Williams em 1987 definiu biomaterial como sendo um material utilizado em dispositivos médicos, com a função de interagir com os sistemas biológicos. Para que estes materiais possam ser utilizados em interação com um sistema biológico é necessário que eles tenham uma característica denominada biocompatibilidade, que é a obtenção de uma resposta adequada do sistema biológico a este material, para que o mesmo possa desempenhar uma função específica.

Os biomateriais podem ser sintéticos ou materiais naturais modificados. Os materiais sintéticos podem ser metais, polímeros, cerâmicas, vidros e compósitos. Conforme o tipo de aplicação e as características requeridas pode-se optar por um ou outro tipo de material, ou até pela utilização conjugada de mais de um deles (Ratner e colaboradores, 1996, Kawachi e colaboradores, 2000).

As biocerâmicas têm merecido lugar de destaque entre os materiais com aplicação biomédica, em especial para aplicações em implantes ósseos, pois existe uma vasta gama de cerâmicas compatíveis com este tipo de aplicação. Isto permite que as mesmas possam ser aplicadas nas mais diversas funções. No que se refere à utilização em implantes ósseos, as cerâmicas a base de fosfatos de cálcio são as mais estudadas, por apresentarem uma alta biocompatibilidade, ausência de toxicidade local ou sistêmica e uma capacidade de ligar-se ao tecido hospedeiro (cerâmica bioativa) ou ser absorvido pelo tecido vivo (cerâmica bioabsorvível) (Hench e Wilson, 1993). A boa biocompatibilidade destas cerâmicas deve-se ao fato delas possuírem os mesmos constituintes básicos presentes da fase mineral dos ossos, assim como o fósforo e o cálcio em sua maioria (Kawachi e colaboradores, 2000).

Dentre as cerâmicas de fosfato de cálcio, o fosfato tricálcico em sua forma polimórfica β (β -TCP), que é uma cerâmica bioabsorvível, tem sido alvo de inúmeras pesquisas, por

apresentar estabilidade química, resistência mecânica e taxa de bioabsorção mais adequadas a aplicações em implantes que seus outros polimorfos (Ryu e colaboradores, 2002-a). Entretanto, uma das desvantagens apresentadas por estas biocerâmicas é a sua reduzida resistência mecânica, o que restringe sua utilização a regiões que não requeiram altos esforços mecânicos. Esta limitação está relacionada à relativamente baixa temperatura de transformação para a fase polimórfica α , que ocorre por volta de 1200°C. Isto ocasiona defeitos (trincas) no material, reduzindo a sua resistência mecânica (Gibson e colaboradores, 1996; Ryu e colaboradores, 2002-a; Enderle e colaboradores, 2005). Diante desta desvantagem, faz-se necessário a utilização de técnicas que possibilitem a melhoria das propriedades mecânicas destes materiais, como a fabricação de compósitos, adicionando uma fase de reforço ao fosfato tricálcico. Outra maneira de se melhorar as propriedades mecânicas do β -TCP é a utilização de aditivos de sinterização, que irão proporcionar a obtenção de um corpo cerâmico mais denso a temperaturas abaixo daquelas da transformação de fase ou que proporcionem um deslocamento da transformação $\beta \rightarrow \alpha$, permitindo a sinterização deste material a temperaturas superiores (Ryu e colaboradores, 2002-b; Itatani e colaboradores, 2002).

Este trabalho tem como objetivo geral a obtenção e a caracterização de cerâmicas de fosfato tricálcico (β -TCP) utilizando o óxido de manganês (MnO_2) como aditivo de sinterização. Dentre os objetivos específicos deste trabalho estão: o estudo do efeito deste aditivo na densificação do β -TCP; sua influencia sobre a temperatura de transformação $\beta \rightarrow \alpha$; averiguar a formação ou não de fases secundárias derivadas deste aditivo após o processo de sinterização; e comparar as propriedades de amostras obtidas através de sinterização em forno resistivo com amostras obtidas por prensagem a quente.

Este trabalho está dividido da seguinte forma: na primeira parte é feita uma revisão bibliográfica para fundamentar as discussões; a segunda parte descreve o procedimento experimental adotado e as técnicas utilizadas no desenvolvimento deste trabalho; na terceira parte são apresentados os resultados obtidos e as discussões relacionadas aos mesmos e por fim são listadas as conclusões obtidas a partir dos resultados deste trabalho.

CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 – Biomateriais cerâmicos

Os Biomateriais podem ser definidos como sendo materiais utilizados em dispositivos médicos, com a função de interagir com os sistemas biológicos (Williams, 1987). Os materiais utilizados na substituição de ossos enquadram-se dentro desta classe de materiais e devem apresentar propriedades físicas e biológicas compatíveis com os tecidos vivos hospedeiros, de modo a estimular uma resposta adequada dos mesmos. Tais propriedades caracterizam a biocompatibilidade, definida por Williams (1987) (Kawachi e colaboradores, 2000).

Os biomateriais podem também ser definidos como substâncias de origem natural ou sintética que são tolerados de forma transitória ou permanente pelo organismo (Mirtchi e colaboradores, 1989). Os materiais sintéticos utilizados para fins biomédicos são geralmente divididos em metais, polímeros, compósitos, cerâmicas e vidros. A tabela 2.1 relaciona alguns tipos de biomateriais e suas aplicações (Ratner e colaboradores, 1996, Kawachi e colaboradores, 2000).

Tabela 2.1 – Aplicações clínicas de biomateriais (adaptado de Kawachi e colaboradores, 2000).

Biomaterial	Aplicações
- Polímeros (Polietileno, PFTE, poliéster, poliuretano, PMMA, silicona)	- Suturas, artérias, veias; maxilofacial (nariz, orelha, maxilar, mandíbula, dente); cimento, tendão artificial, oftalmologia
- Metais e ligas (Aço inoxidável, ligas de titânio, ligas cobalto-cromo)	- Fixação ortopédica (parafusos, pinos, fios, placas, hastes); implantes dentários
- Cerâmicas e vidros (Alumina, zircônia, carbono, fosfatos de cálcio, porcelana, vidros bioativos)	- Ossos, juntas, dentes, válvulas, tendões, vasos sanguíneos e traquéias artificiais
- Compósitos (Fibra de carbono-resina termofixa, fibra de carbono-termoplástico, carbono-	- Válvula cardíaca artificial, implantes de juntas de joelho

carbono, fosfato de cálcio-colágeno)

Os diferentes tipos de materiais podem apresentar as mais variadas respostas do tecido hospedeiro, desde a morte do tecido circundante ao material até a absorção do próprio material pelo organismo e substituição do mesmo por tecido vivo (Ratner e colaboradores, 1996). O comportamento do tecido em presença de materiais implantados está na tabela 2.2.

Tabela 2.2 – Relação tipo de material do implante-resposta do tecido (adaptado de Ratner e colaboradores, 1996).

Material	Tipo de resposta
- Material tóxico	- O tecido circunvizinho morre
- Material não-tóxico e biologicamente inativo (quase inerte)	- Um tecido fibroso de espessura variável forma-se
- Material não-tóxico e biologicamente ativo (bioativo)	- Uma ligação forma-se na interface
- Material não-tóxico e absorvível	- É substituído pelo tecido circunvizinho

Dentre os biomateriais, podemos destacar as biocerâmicas, que são materiais cerâmicos que apresentam a característica de biocompatibilidade, as quais têm um grande potencial de aplicação no organismo humano, principalmente no que se refere a implantes ósseos. (Ratner e colaboradores, 1996). Na figura 2.1 estão ilustradas algumas das aplicações de biocerâmicas.

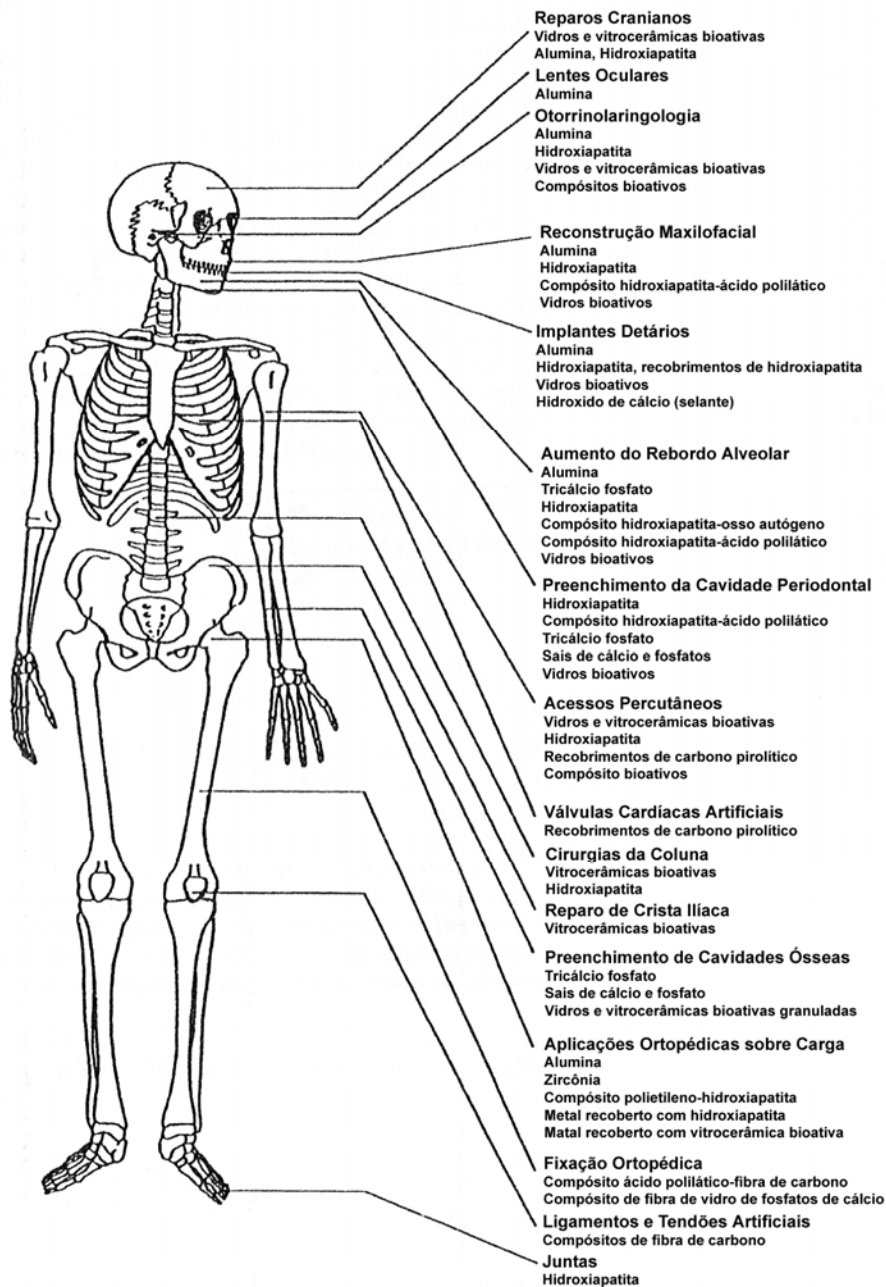


Figura 2.1 – Aplicações clínicas de biocerâmicas (Hench e Wilson, 1993).

As aplicações das biocerâmicas na área biomédica englobam desde parte de instrumentos de diagnóstico, como termômetros, fibras ópticas para endoscopia, lentes, entre outros, até substituição de partes do corpo, como implantes dentários e ortopédicos, sendo também utilizadas como veículos de fármacos. De acordo com a função desejada seleciona-se

o tipo de bicerâmica adequada e a forma na qual deve se encontrar este material, o que se encontra sintetizado na tabela 2.3 (Ratner e colaboradores, 1996; Hench e Wilson, 1993).

Tabela 2.3 – Formas, fases e funções de biocerâmicas (Hench e Wilson, 1993).

Forma	Fase	Função
Pó	Policristalina Vítrea	Preenchimento de espaços (vazios), tratamento terapêutico, regeneração de tecidos
Revestimento	Policristalina Vítrea Vitrocerâmica	Ligação ao tecido, tromboresistência, proteção contra corrosão
Corpo sólido (conformado)	Monocristal Policristalina Vítrea Vitrocerâmica Compósito (multifases)	Substituição e adição a tecidos, substituir partes funcionais

Para que biocerâmicas passam desempenhar bem suas funções em aplicações como implantes, elas dependem de uma série de fatores, tanto relacionados ao próprio implante, como também tecido o qual ao implante estará em contato (Hench e Wilson, 1993). Na tabela 2.4 estão listados os fatores que influenciam o comportamento na interface implante-tecido.

Tabela 2.4 – Fatores que afetam a resposta interfacial implante-tecido. (Hench e Wilson, 1993).

Por parte do tecido	Por parte do implante
Tipo de tecido	Composição do implante
Saúde do tecido	Fases do implante
Idade do tecido	Fases nos contornos de grão
Circulação de sangue no tecido	Morfologia da superfície
Circulação de sangue na interface	Porosidade da superfície
Movimento na interface	Reações químicas
Precisão do ajuste implante-tecido	Precisão do ajuste implante-tecido
Esforços mecânicos	Esforços mecânicos

De acordo com os fatores enumerados na tabela 2.3 o tecido hospedeiro produzirá uma resposta diferente para cada material utilizado no implante, e o modo com o qual ocorrerá a ligação entre o tecido e o implante está diretamente relacionado com esta resposta do tecido ao implante, principalmente no se refere ao comportamento do tecido de acordo com a natureza fisiológica do material, mostrado anteriormente na tabela 2.1.

2.1.1 – Classificação das biocerâmicas

As biocerâmicas, como os biomateriais de uma maneira geral, podem ser classificadas de acordo com seu comportamento fisiológico, pois esta característica influenciará a funcionalidade destes materiais em organismos biológicos, sendo assim um dos fatores que definirão a aplicação de uma determinada biocerâmica.

Na tabela 2.5 estão relacionados os tipos de implantes biocerâmicos de acordo com seu comportamento fisiológico e o mecanismo de fixação destes implantes no tecido ósseo. Em biocerâmicas biologicamente quase inertes (tipo 1 na tabela 2.5) e densas, ocorre a formação de uma cápsula fibrosa em volta do implante de espessura variável, não havendo formação de ligação químicas ou biológicas entre o tecido e o implante. Devido a este tipo de ligação implante-tecido ocorrer basicamente por ancoragem mecânica, alguns autores a denominam de “fixação morfológica”. A presença de movimento na interface biomaterial-tecido pode levar eventualmente a deterioração do implante ou tecido, ou de ambos, o que, em longo prazo, pode levar ao rompimento da interface, e conseqüente falha do implante. Em implantes de Al_2O_3 densa, a espessura desta camada fibrosa na interface é muito fina, em decorrência de sua alta inércia química (Ratner e colaboradores, 1996; Hench e Wilson, 1993).

Na figura 2.2, onde estão curvas de atividade química relativa de algumas biocerâmicas, temos este comportamento representado pelo $Al_2O_3.Si_3N_4$ é análogo ao da alumina densa, apresentando uma baixa bioatividade relativa e uma fina camada de tecido ósseo na interface implante-osso, não sofrendo grandes alterações com o tempo. A reatividade relativa (figura 2.2 A) está fortemente relacionada com a taxa de formação de ligação interfacial entre o implante biocerâmico e o osso (figura 2.2 B) (Ratner e colaboradores, 1996).

Tabela 2.5 – Tipos de ligação ao tecido de próteses biocerâmicas (Hench e Wilson, 1993).

Tipo de Implante	Tipo de ligação	Exemplo
(1) Quase inerte	Ancoragem mecânica (Fixação morfológica)	Alumina (Al_2O_3) Zircônia (ZrO_2)
(2) Poroso	Crescimento de tecido dentro dos poros (Fixação biológica)	Hidroxiapatita (HA) Revestimento de HA em metais porosos
(3) Bioativo	Ligação interfacial com os tecidos (Fixação bioativa)	Vidros bioativos Vitrocerâmicas bioativas HA
(4) Absorvível	Substituição com tecidos	Fosfato tricálcico Vidros bioativos

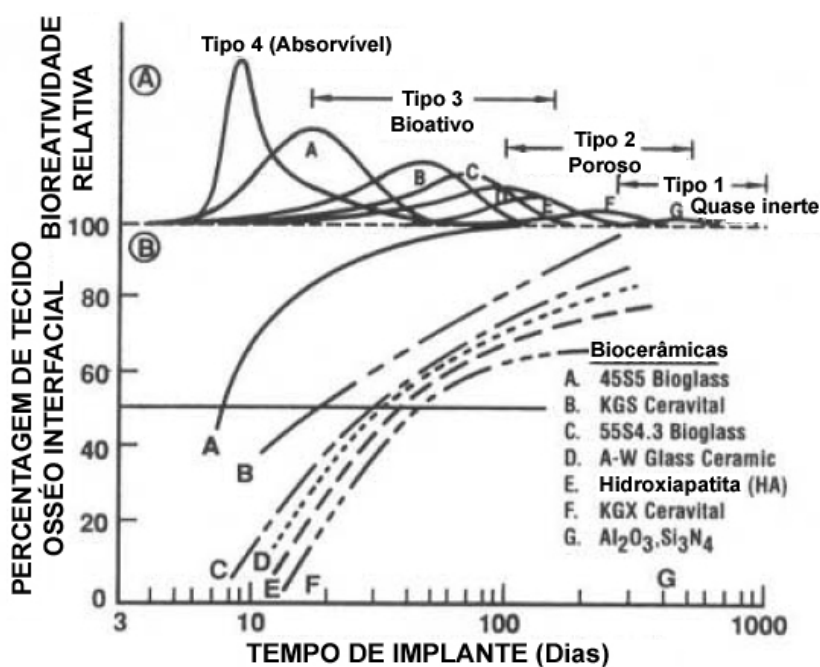


Figura 2.2 – Espectro de bioatividade para vários implantes cerâmicos: (A) taxa de bioatividade relativa; (B) dependência do tempo na formação da ligação com o tecido na interface do implante (Ratner e colaboradores, 1996).

O mecanismo de ligação em implantes microporosos (tipo 2) é crescimento de tecido dentro dos poros na superfície ou através do implante. Neste mecanismo a ligação na interface é estabelecida pelo tecido vivo nos poros do material, sendo este método de fixação do

implante frequentemente denominado de "fixação biológica". Este tipo ligação é capaz de suportar esforços mecânicos maiores que o modo de fixação dos materiais quase inerte densos (tipo 1), pois formam uma região de interface maior, pelo crescimento de tecido dentro do material. Mas para que o tecido ósseo cresça de maneira saudável em implantes biocerâmicos porosos é necessário poros com tamanho da ordem de 50 a 150 μm , pois para que o tecido possa crescer e permanecer vivo é necessário que haja suprimento de sangue para o mesmo e o tecido vascular não aparece em poros menores que 100 μm (Ratner e colaboradores, 1996; Kawachi e colaboradores, 2000). Se ocorrer movimento relativo, mesmo em microescala, na interface do implante que ocasione lesão ao tecido, o suprimento de sangue pode ser interrompido, o que causará a morte do tecido outrora formado na porosidade do implante, gerando processos inflamatórios na região e a perda da estabilidade interfacial.

Biocerâmicas absorvíveis (ou bioabsorvíveis) são projetadas para degradar gradualmente dentro de um período de tempo e assim serem substituídas de forma natural pelo tecido hospedeiro, o que leva a uma espessura interfacial muito fina, muitas vezes quase inexistente. Estes materiais, por serem absorvidos pelo organismo, possuem uma alta bioatividade relativa (Figura 2.2 A, tipo 4), e a taxa com a qual estas biocerâmicas são absorvidas é diretamente proporcional a esta bioatividade e portanto quanto maior sua bioatividade, menor será o tempo de permanência deste material no organismo. Dentre as dificuldades no desenvolvimento de biocerâmicas absorvíveis são: a manutenção da resistência e da estabilidade da interface durante o período da degradação e reconstrução do tecido natural hospedeiro; e a adequação das taxas de bioabsorção com as taxas de crescimento do tecido ósseo, estando estas características fortemente ligadas aos fatores listados na tabela 2.4 e de acordo com estes fatores alguns materiais se dissolvem demasiadamente rápido, enquanto alguns demasiadamente lentos (Hench e Wilson, 1993; Ratner e colaboradores, 1996).

Materiais cerâmicos a base de fosfatos cálcio, como o tricálcio fosfato (TCP), na forma de implantes porosos ou materiais particulados, vêm demonstrando ser um material adequado para recolocações de tecidos ósseos quando estes estão submetidos apenas a pequenas solicitações mecânicas. Estes materiais quando se degradam formam sais de cálcio e fosfato, sendo muito utilizados para o preenchimento de cavidades ósseas, como cimentos (Hench e Wilson, 1993; Santos, 2002).

Os materiais cerâmicos bioativos são materiais com propriedades intermediárias, no que se refere ao comportamento fisiológico, entre os bioabsorvível e bioinerte. Um material bioativo induz uma resposta biológica específica na interface do material, tendo por resultado a formação de uma ligação entre os tecidos circundantes e o material. Exemplos deste tipo de cerâmicas utilizadas em implantes são: vidros e vitrocerâmicas bioativas e hidroxiapatita. Estes materiais também têm sido utilizados com muito sucesso em recobrimentos de implantes metálicos para fins ortopédicos. Todos estes materiais formam a uma ligação interfacial com tecido adjacente. Entretanto, a dependência do tempo da ligação, a força da ligação, o mecanismo da ligação, e a espessura da zona da ligação diferem para os vários materiais. Devido a diversidade de composições, formas e fases em que estes materiais podem ser processados, o que influencia o modo e velocidade com que a ligação se forma na interface osso-implante, este tipo de biocerâmica tem difundido muito sua utilização nas mais variadas aplicações (Hench e Wilson, 1993; Ratner e colaboradores, 1996; Bobkova, 2000).

Uma característica comum nos implantes bioativos é a formação de uma camada de hidroxi-carbonato apatita em sua superfície quando implantados, que tem composição e estrutura semelhante à fase mineral do osso. Esta camada cresce como aglomerados policristalinos, que são precipitados a partir de espécies iônicas dissolvidas no plasma. A interface entre um implante bioativo e o osso é semelhante a aquelas que ocorrem naturalmente entre ossos, tendões e ligamentos. É importante reconhecer que as mudanças relativamente pequenas na composição de uma biocerâmica podem afetar dramaticamente sua capacidade de ser bioinerte, absorvível, ou bioativa (Hench e Wilson, 1993; Andrade e Domingues, 2006).

2.1.2 – Biocerâmicas e tecidos ósseos

Como já mencionado, as biocerâmicas têm um grande potencial de aplicação em implantes ósseos, diante deste fato faz-se necessário conhecer este tipo de tecido. O osso é formado basicamente por três componentes: colágeno, que flexível e muito tenaz; hidroxicarbonato apatita, fase mineral do osso, que a fase que dá resistência ao osso; e matriz óssea, que executa várias funções de suporte celular. A hidroxicarbonato apatita representa a fase mineral não apenas dos ossos, como também dos dentes, que é responsável por fornecer estabilidade estrutural ao corpo, protegendo órgãos vitais como pulmões e coração e

funcionando como um depósito regulador de íons. Tal fase representa aproximadamente 5% do peso total de um indivíduo adulto (Hench e Wilson, 1993; Kawachi e colaboradores, 2000).

Dos vários tipos de ossos, as biocerâmicas são mais aplicadas em dois: o osso trabecular ou esponjoso e o osso cortical. O osso esponjoso é menos denso que o osso cortical, ocorrendo através das extremidades de ossos longos e como favos de mel em sua seção transversal, possuindo um baixo módulo de elasticidade e uma deformação até a fratura maior que a do osso cortical, o que se deve a sua baixa densidade em relação ao mesmo. Ambos possuem um maior módulo de elasticidade do que tecidos conectivos, como tendões e ligamentos, estando isto descrito na tabela 2.6. Esta diferença em rigidez (módulo de elasticidade) entre estes tecidos produzem um suave gradiente de tensão através do osso, entre ossos e entre músculos e ossos (Hench e Wilson, 1993).

Tabela 2.6 – Propriedades mecânicas dos tecidos ósseos (Hench e Wilson, 1993).

Propriedade	Osso cortical	Osso trabecular (esponjoso)	Cartilagem articular	Tendão
Resistência à compressão (MPa)	100-230	2-12	-	-
Resistência à flexão (MPa)	50-150	10-20	10-40	80-120
Deformação até fratura	1-3	5-7	15-50%	10%
Módulo de elasticidade (GPa)	7-30	0,5-0,05	0,001-0,01	1
Tenacidade a fratura (K_{1C}) (MPa m ^{1/2})	2-12	-	-	-

Um problema que pode ocorrer, fazendo com que a interface osso-implante fique estruturalmente fraca, é a perda de tecido ósseo (diminuição do volume do osso) e a conseqüente diminuição da resistência mecânica do mesmo, que podem ser ocasionados por doenças ou pelo envelhecimento. Outro problema que pode ocorrer é quando o implante altera

o estado de carregamento (tensões mecânicas) do osso, o que se denomina “*stress shielding*”. Este fenômeno leva a reabsorção óssea da região afetada, o que poderia em longo prazo levar a fratura do osso nesta região. Este problema se deve a diferença de propriedades entre o material do implante e o osso. A figura 2.3 ilustra comparativamente os módulos de elasticidade de vários materiais utilizados em implantes com os valores do módulo para o osso cortical e o osso esponjoso (Hench e Wilson, 1993; Aristide e colaboradores, 1999).

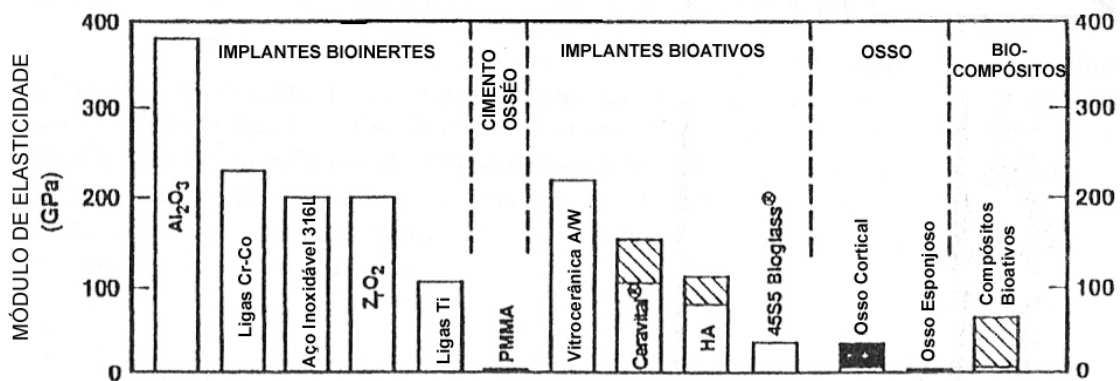


Figura 2.3 – Módulo de elasticidade (GPa) de alguns materiais utilizados em próteses em comparação ao osso (Hench e Wilson, 1993).

Estudos para o desenvolvimento de compostos biocerâmicos têm sido realizados com o objetivo eliminar o efeito de “*stress shielding*”, pois, como está ilustrado na figura 2.3, estes materiais podem apresentar módulo de elasticidade na mesma faixa de valores que aos ossos, compatibilizando esta propriedade entre osso e o material do implante. Se uma das fases utilizadas é uma cerâmica bioativa pode-se eliminar duas das causas primárias de falhas em implantes, que são: perda da interface implante-osso e “*stress shielding*” (Hench e Wilson, 1993).

2.2 – Cerâmicas a base de fosfato de cálcio

Dentre as biocerâmicas, as cerâmicas a base de fosfatos de cálcio têm merecido lugar de destaque, devido a sua alta biocompatibilidade. Biocerâmicas de fosfato de cálcio têm sido utilizadas em implantes dentários, tratamentos periodontais, ortopedia, cirurgias maxilofacial

e aplicações em otorrinolaringologia, como pode ser observado na figura 2.1. Estes materiais são basicamente sais de ácido fosfórico, ou ortofosfórico, (H_3PO_4) e assim podem formar compostos contendo os íons H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} ou PO_4^{3-} . Dentre estes, os íons HPO_4^{2-} e PO_4^{3-} ocorrem na fase mineral dos ossos e dentes, também ocorrendo em várias calcificações patológicas. Os fosfatos de cálcio que possuem estes íons são denominados ortofosfatos de cálcio. Existem alguns fosfatos de cálcio que são hidratados, estes são denominados apatitas, contendo os íons OH^- em sua estrutura. Outros compostos a base de fosfatos, como os pirofosfatos ($\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$, dipolifosfato) e polifosfatos os quais contêm ligações O-P-O, têm menor importância do ponto de vista biológico do que os ortofosfatos, embora o pirofosfato de cálcio ocorra em algumas calcificações patológicas. A tabela 2.7 lista os principais fosfatos de cálcio (Elliot, 1994; Ratner e colaboradores, 1996).

Tabela 2.7 – Principais fosfatos de cálcio (adaptado de Elliot, 1994).

Nome	Fórmula Química	Observação
Fosfato octacálcico (OCP)	$\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	-
Monohidrogeno fosfato de cálcio dihidratado (DCPD)	$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Fase mineral denominada brushita
Monohidrogeno fosfato de cálcio anidro (DCPA)	CaHPO_4	Fase mineral denominada monetita
Fosfato tetracálcico (TetCP)	$\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$	Denominado também como tetrafosfato de cálcio
Fosfato tricálcico (TCP)	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	Apresenta 3 fases polimórficas (α , β , α')
Hidroxiapatita (HA)	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	Pode ser estequiométrica ou não
Carbonato apatita (CA)	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{CO}_3$	Pode ocorrer substituição dos íons PO_4^{3-} por CO_3^{2-}

A estabilidade de uma determinada fase de um fosfato de cálcio depende de fatores como temperatura e presença de água, seja em seu processamento ou no ambiente o qual será utilizado. A temperatura corpórea e em meio aquoso, como os fluidos corporais, apenas dois dos fosfatos listados na tabela 2.7 são estáveis: o monohidrogeno fosfato de cálcio dihidratado ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) a pH menores que 4,2 e a hidroxiapatita ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) a pH igual ou maiores que 4,2. A altas temperaturas fosfatos de cálcio com o fosfato tetracálcico ($\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$) e o fosfato tricálcico ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) são estáveis, mas quando estes materiais são

colocados a 37 °C na presença de meio aquoso passam a formar hidroxiapatita. No caso do TCP, ele forma hidroxiapatita em sua superfície pela seguinte equação:



Estas biocerâmicas possuem duas características importantes, que são a bioatividade e a bioabsorção, já discutidas no item anterior, o que as tornam excelentes materiais para aplicações médicas. Estas características se devem à sua constituição, pois são basicamente sais cálcio e fosfato, elementos que constituem parte da matriz mineral do tecido ósseo. Estudos já demonstraram a semelhança entre a hidroxiapatita e a fase mineral do osso, no que se refere a sua estrutura cristalina e composição (razão Ca/P). Na fase mineral dos ossos tem-se a presença de íons Na^+ , Mg^{2+} , CO_3^{2-} , citratos e, em menores quantidades, K^+ , Cl^- e F^- , o que junto a outros fatores contribuem para que este não possua uma composição muito bem definida. Além da hidroxiapatita, vários outros fosfatos de cálcio também ocorrem em calcificações normais e patológicas. (Elliot, 1994; Kawachi e colaboradores, 2000). A Tabela 2.8 relaciona ocorrências de fosfatos de cálcio em sistemas biológicos.

De maneira geral as cerâmicas de fosfato de cálcio degradam, ou são absorvidas, mas o que se difere entre elas é a taxa a qual isto ocorre. Podemos ordenar a velocidade as quais alguns fosfatos de cálcio se degradam da seguinte maneira: DCPD > DCPA > OCP > TCP > HA. Um fator que influencia bastante a velocidade de degradação de fosfatos de cálcio é forma na qual ele se encontra, pois quanto maior a área superficial maior será a taxa de degradação, sendo assim, para um mesmo material, o pó se degrada mais rápido que um material poroso e este em maior velocidade em relação ao material denso (Ratner e colaboradores, 1996; Kawachi e colaboradores, 2000).

Tabela 2.8 – Ocorrência de fosfatos de cálcio em sistemas biológicos (Kawachi e colaboradores, 2000).

Fosfato de Cálcio	Fórmula Química	Razão Ca/P	Ocorrências
-------------------	-----------------	------------	-------------

Apatita	$(Ca,Z)_{10}(PO_4,Y)_6(OH,X)_2$ (Z = Mg^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} ; Y = HPO_4^{2-} , CO_3^{2-} ; X = Cl^- , F^-)	Varia com Z e Y	Esmalte, dentina, osso, cálculo dentário, pedras, cálculo urinário, calcificação de tecido mole
Fosfato octacálcico (OCP)	$Ca_8H_2(PO_4)_6 \cdot 5H_2O$	1,33	Cálculo dentário e urinário
Monohidrogeno fosfato de cálcio dihidratado (DCPD)	$CaHPO_4 \cdot 2H_2O$	1,0	Cálculo dentário, ossos decompostos
Fosfato tricálcico (TCP)	$Ca_3(PO_4)_2$	1,5	Cálculo dentário e urinário, pedras salivares, cáries dentárias, calcificação de tecido mole
Pirofosfato de cálcio dihidrtado (PPD)	$Ca_2P_2O_7 \cdot 2H_2O$	1,0	Depósitos de pseudo- gotas em fluidos

Dentre todos os fosfatos de cálcio a hidroxiapatita e o tricálcio fosfato são os quem tem despertado maior interesse de estudo para aplicações como biocerâmicas.

2.2.1 – Hidroxiapatita

O termo apatita designa uma família de compostos que possuem uma estrutura similar entre si, mas não necessariamente uma composição idêntica. A hidroxiapatita (HA), ou mais especificamente cálcio hidroxiapatita, é um composto com composição (ver tabela 2.6) e estrutura cristalina definida. Sua estrutura é hexagonal com os grupos Ca, PO_4 e OH distribuídos em sua célula unitária. Estes grupos podem sofrer substituições dentro da estrutura da hidroxiapatita, mudando assim suas propriedades, morfologia e solubilidade, sem mudanças significantes em sua simetria hexagonal (LeGeros e LeGeros, 1993; Hench e Wilson, 1993).

A hidroxiapatita é uma das biocerâmicas mais intensamente estudada, sobretudo pela ótima biocompatibilidade, o que se deve a sua semelhança estrutural e de composição com a fase mineral do osso, permitindo uma ampla gama de aplicações desta biocerâmica em implantes ósseos. As propriedades mecânicas da hidroxiapatita estão listadas na tabela 2.9.

Tabela 2.9 – Propriedades mecânicas da hidroxiapatita^a (adaptado de LeGeros e LeGeros, 1993).

Propriedade	
Resistência à compressão (MPa)	430 ± 95
Resistência à tração (MPa)	38 ± 4
Dureza Vickers (MPa)	4500
Módulo de elasticidade (GPa)	10 - 13
Resistência a impacto (MPa)	0,16

^a - densidade relativa 99,9%, preparada por prensagem e sinterização de pós obtidos por precipitação.

Por ser uma cerâmica bioativa, a hidroxiapatita vem sendo utilizada como segunda fase na composição de alguns materiais compósitos, com o objetivo de melhorar a compatibilidade destes materiais com sistemas biológicos. A grande vantagem deste tipo de compósito é a adequação das propriedades mecânicas deste a do tecido hospedeiro, além de se obter uma interface mais estável entre o osso e o implante (Hench e Wilson, 1993).

Outra aplicação importante da hidroxiapatita é a sua utilização como material de revestimento de próteses metálicas a serem utilizadas em implantes ósseos, com objetivo de melhorar a adesão destes implantes ao osso, pois apesar dos metais apresentarem propriedades mecânicas superiores em alguns aspectos e implantes metálicos possuem um custo de produção geralmente menor que ao dos implantes biocerâmicos, os mesmos não possuem a capacidade de estabelecer uma interface estável com o tecido ósseo. Estes revestimentos têm sido utilizados tanto em implantes para fins ortopédicos como para implantes dentários. Vários métodos de deposição têm sido utilizados para se obter revestimentos de hidroxiapatita, desde deposição a plasma até métodos eletrolíticos e esta diversidade de técnicas de revestimento permite obter uma camada superficial com níveis de rugosidade e porosidade que possibilite formação da ligação implante-osso mais rápida e com uma maior estabilidade da mesma, reduzindo assim o tempo de recuperação de pacientes que utilizam este tipo de implante (Ratner e colaboradores, 1996; Sena e colaboradores, 2003, Sun e colaboradores, 2003).

2.2.2 – Fosfato tricálcico

O fosfato tricálcico, ou tricálcio fosfato (TCP), tem sido intensamente investigado para fins de implantes biocerâmicos, devido a sua característica de ser bioabsorvível. Este material possui três fases polimórficas: uma romboédrica estável até temperaturas próximas a 1180°C denominada de fase beta (β -TCP); uma fase monoclinica, estável na faixa de temperatura entre 1180 a 1430 °C chamada de fase alfa (α -TCP); e uma fase de alta temperatura (acima de 1430 °C), denominada de super-alfa ou alfa' (α' -TCP). Dentre os polimorfos do tricálcio fosfato, a fase que tem despertado maior interesse para utilização em implantes biocerâmicos é o β -TCP, pois o mesmo, dentre as três, é a que possui estabilidade química, resistência mecânica e taxa de bioabsorção mais adequadas a este tipo de aplicações (Elliot, 1994, Ryu e colaboradores, 2002-a).

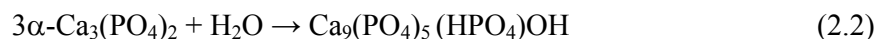
A absorção ou biodegradação do fosfato tricálcico, como dos outros fosfatos de cálcio, depende basicamente de três fatores:

1. Dissolução fisio-química, que depende da solubilidade do material e o pH do ambiente onde o material se encontra;
2. Desintegração física, na qual o material é feito em pequenas pelo ataque químico preferencial nos contornos de grão;
3. Fatores biológicos, como a fagocitose, que causa mudanças locais na concentração de pH do meio.

A taxa de absorção é uma característica importante, pois a mesma deve ser adequada a velocidade com a qual os tecidos são reconstruídos. A taxa de absorção do α -TCP é maior que a do β -TCP, e este último, por sua vez, possui um taxa muito maior quando comparado a da hidroxiapatita. De maneira geral a taxa de bioabsorção aumenta com o aumento da área superficial, diminuição do da cristalinidade e do tamanho de grão. Então de acordo com uma determinada aplicação, pode-se selecionar a fase desejada e o método de processamento no qual se obtenha uma microestrutura que permita que o tricálcio fosfato tenha a taxa de bioabsorção mais adequada com a reposição dos tecidos. (Ratner e colaboradores, 1996; Kawachi e colaboradores, 2000)

A fase alfa do tricálcio fosfato vem sendo intensamente estudada para aplicações em cimentos ósseos, pois o mesmo além de apresentar a boa biocompatibilidade dos fosfatos de

cálcio, este material também apresenta características importantes para cimentos ósseos, como: capacidade de ser preparado na temperatura corpórea (pega “in vivo”), possibilitando ser moldado durante o ato cirurgia e ser bioabsorvível, conduzindo e estimulando a formação de um novo tecido ósseo. Em sua reação de hidratação (pega), o α -TCP forma cristais de hidroxiapatita deficiente em cálcio ($\text{Ca}_9(\text{PO}_4)_5(\text{HPO}_4)\text{OH}$), similar à hidroxiapatita biológica. Esta reação está descrita na equação 2.2.



Dentre os cimentos a base de fosfato de cálcio, os baseados no sistema α -TCP são os que melhor atendem o requisito de possuir um pH neutro (6,5 - 8,5) durante e depois da pega, evitando efeitos citotóxicos (morte de células ocasionada pela rejeição de transplantes). Alguns estudos têm sido realizados com o intuito de melhorar as propriedades mecânicas dos cimentos a base de α -TCP, seja pela utilização de compostos que influenciem na pega destes cimentos, ou pela utilização de elementos de reforço, como partículas e fibras de uma segunda fase (Santos, 2002; Bohner, 2004; Takahashi e colaboradores, 2004).

2.3 - Sinterização do fosfato tricálcico (β -TCP)

O β -fosfato tricálcico, apesar ter um grande potencial de aplicação como material para implante biocerâmico, apresenta uma limitação em seu processamento, que está relacionada à relativamente baixa temperatura de transformação para a fase polimórfica α , que ocorre por volta de 1180°C. Quando se processa o TCP a temperaturas superiores em que ocorre esta transformação polimórfica ocasiona-se defeitos (trincas) na estrutura do material, reduzindo, assim, a sua resistência mecânica (Gibson e colaboradores, 1996; Ryu e colaboradores, 2002-a; Enderle e colaboradores, 2005).

Ao sofrer a transformação polimórfica da fase beta para a fase alfa, o tricálcio fosfato passa de uma estrutura romboédrica, cuja densidade é aproximadamente 3,07 g/cm³, para uma estrutura monoclinica (densidade igual 2,87 g/cm³), ocorrendo uma expansão de sua estrutura. Devido a esta diferença de volume ao passar da fase alfa para beta, gera-se uma tensão dentro da estrutura do material, o que ocasionará uma série de microtrincas na estrutura do material (Elliot, 1994; Enderle e colaboradores, 2005). Uma alternativa para evitar estes defeitos seria

sinterizar o β -TCP a temperaturas inferiores a transformação $\beta \rightarrow \alpha$, mas a temperaturas inferiores a esta transformação não se consegue obter corpos densos, portanto com baixa resistência mecânica. Varias pesquisas têm sido realizadas com o objetivo de melhorar este comportamento.

Estudos realizados sobre a transformação $\beta \rightarrow \alpha$ do TCP, em pós obtidos por várias rotas de síntese, mostraram que o óxido de magnésio (MgO) estabiliza o β -TCP, fazendo que esta fase ocorra a temperatura maiores que para o TCP puro, chegando a temperatura superiores a 1300°C, como está ilustrado pelo diagrama da figura 2.4. Observou-se também que a transição não ocorre em temperatura única e sim em numa faixa de temperatura e que neste processo pode haver a ocorrência de fases secundárias, como o tetrafosfato de cálcio. Estudos conjugados realizados através de análises térmicas diferenciais e difração de raios X demonstraram de com adições de até 8% em mol de MgO em β -TCP a temperatura de transformação $\beta \rightarrow \alpha$ pode ser deslocada para valores da ordem de 1540°C (Gibson e colaboradores, 1996, Enderle e colaboradores, 2005).

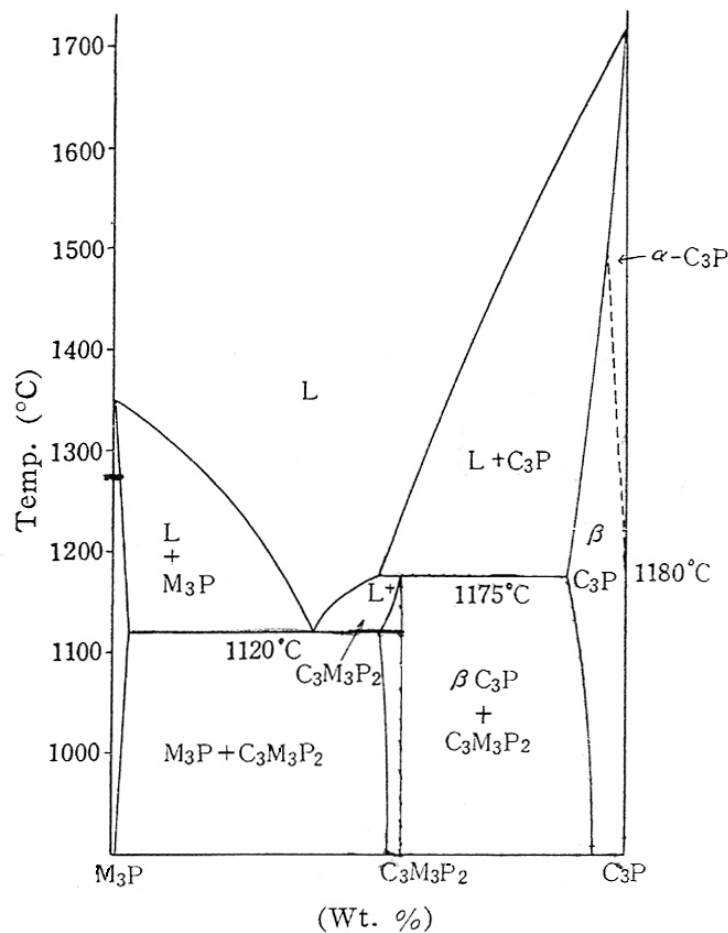


Figura 2.4 – Diagrama de equilíbrio de fases para o sistema $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{-Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ (Ando, 1958).

Outros fosfatos de cálcio podem ser utilizados como aditivo de sinterização para o TCP, como é o caso do pirofosfato de cálcio ($\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$). Análises de dilatométrica, ilustradas na figura 2.5, constataram que a temperatura de transformação para a fase alotrópica alfa em amostras de TCP com adições de pirofosfato de cálcio foi elevada para 1250°C , observada na figura 2.5 (B). Na figura 2.5 (A) pode-se observar a transição de fase pela mudança do comportamento na curva de variação dimensional, passando a apresentar menores valores de retração após a transformação $\beta \rightarrow \alpha$. Na curva de taxa de contração do material da figura 2.5 (A), observa-se uma expansão volumétrica que associada à passagem da estrutura do TCP da simetria romboédrica para a monoclinica durante a transformação de fase, estando esta transição de fase aferida por análises por difração de raios X de amostras (figura 2.6)

submetidas a choque térmico, a partir das temperaturas indicadas pelas letras a, b e c. Tal deslocamento da temperatura de transformação $\beta \rightarrow \alpha$ possibilitou a obtenção de corpos cerâmicos com até 95% de densidade relativa a uma temperatura de sinterização de 1200°C (Ryu e colaboradores 2002-a).

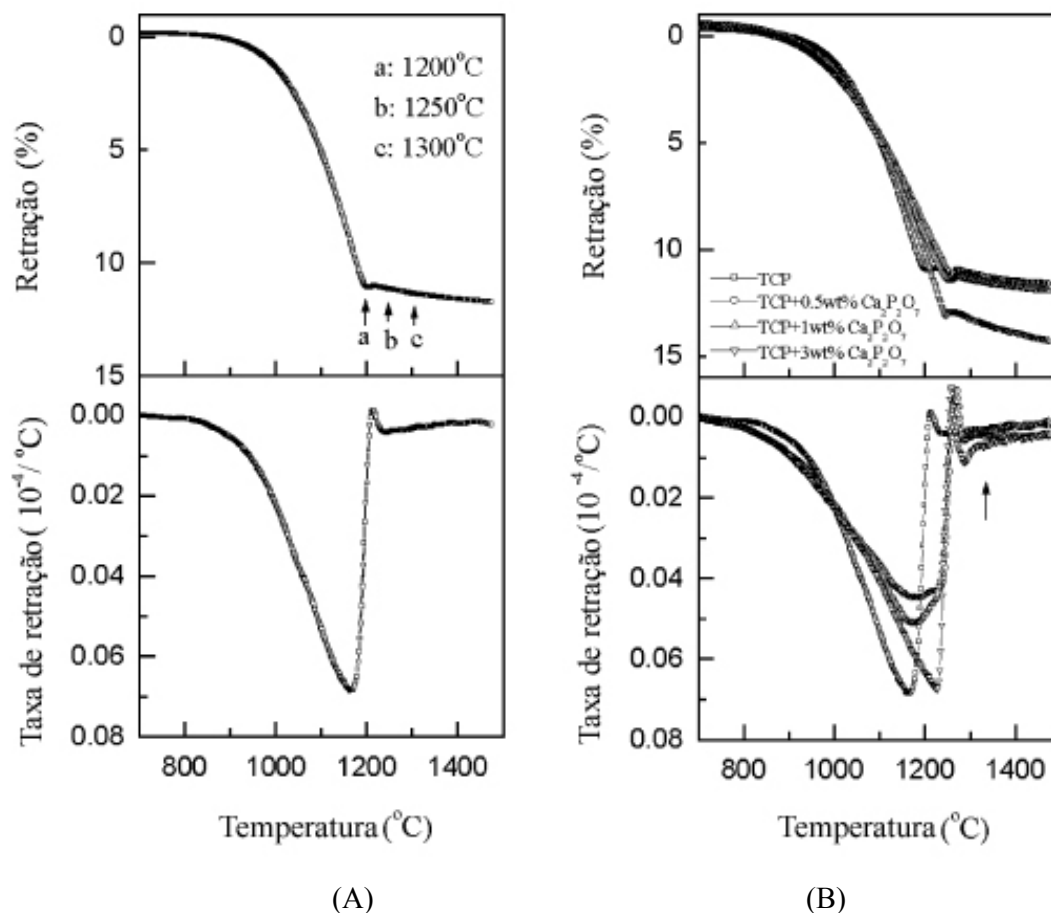


Figura 2.5 – Curvas obtidas por dilatometria para (A) β -TCP puro; (B) β -TCP com adição de 0,5, 2 e 3% de $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ em massa (Ryu e colaboradores 2002-a).

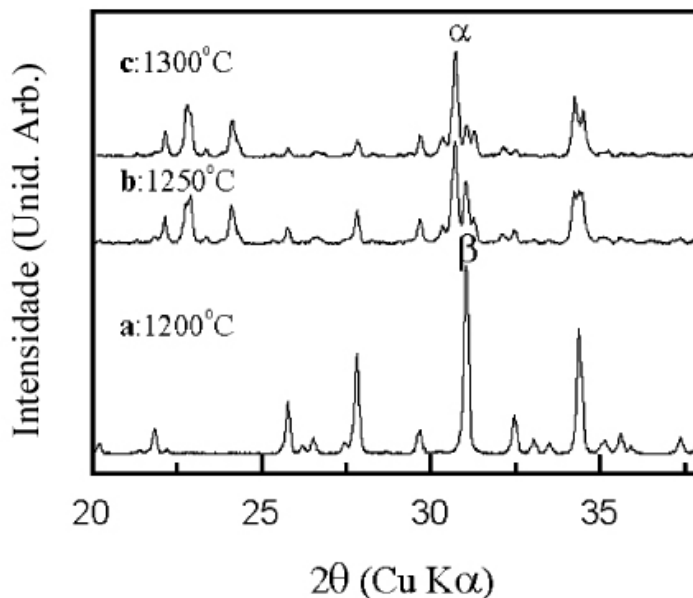


Figura 2.6 – Difratogramas de raios X de amostras resfriadas de TCP puro a partir das temperaturas de 1200, 1250 e 1300°C (Ryu e colaboradores 2002-a).

Outra maneira de se tentar melhorar as propriedades mecânicas do TCP é através da colocação de uma segunda fase como reforço. Trabalho realizado por Ryu e colaboradores (2002-b) estudou a adição do MgO em compósitos hidroxiapatita/TCP, no qual foi constatado um deslocamento da temperatura de transformação alotrópica $\beta \rightarrow \alpha$ para 1350°C, permitindo assim a densificação destes compósitos. Este aumento da temperatura de sinterização proporcionou a obtenção de uma densidade relativa de 99%, o que permitiu um aumento da resistência a compressão em três vezes em relação aos compósitos sem este aditivo.

O efeito de diversos óxidos metálicos no β -TCP foi investigado nos estudos de Itatani e colaboradores (2002), sendo evidenciada a formação de outras fases cristalinas a temperatura de 1070°C com presença de alguns óxidos. Composições de TCP aditivadas com 10% em Mol de Li_2O , CaO e MgO apresentaram a formação de hidroxiapatita após a sinterização das amostras. A adição de BaO além de proporcionar a precipitação de hidroxiapatita estabilizou a fase alfa a uma menor temperatura (1070°C). Observou-se também um aumento na densidade do β -TCP com a adição de 10 % Mol de Fe_2O_3 , chegando a 98,7% da densidade teórica. Este incremento na densidade foi atribuído à formação de fase líquida na temperatura de sinterização utilizada (1070°C). O diagrama de equilíbrio de fases

do sistema $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ prevê a formação de fase líquida a partir de 950°C . A tabela 2.10 sumariza alguns resultados obtidos em diversos trabalhos.

Tabela 2.10 – Resultados obtidos na literatura para sinterização do β -TCP.

	Aditivo / quantidade	Condição de sinterização	Densidade relativa (%)
β -TCP	$\text{Li}_2\text{O} / 10\% \text{ Mol}^a$	$1070^\circ\text{C} - 5 \text{ horas}$	84,7
β -TCP	$\text{Na}_2\text{O} / 10\% \text{ Mol}^a$	$1070^\circ\text{C} - 5 \text{ horas}$	85,3
β -TCP	$\text{MgO} / 10\% \text{ Mol}^a$	$1070^\circ\text{C} - 5 \text{ horas}$	89,6
β -TCP	$\text{CaO} / 10\% \text{ Mol}^a$	$1070^\circ\text{C} - 5 \text{ horas}$	82,9
β -TCP	$\text{Fe}_2\text{O}_3 / 10\% \text{ Mol}^a$	$1070^\circ\text{C} - 5 \text{ horas}$	98,7
β -TCP	$\text{SiO}_2 / 10\% \text{ Mol}^a$	$1070^\circ\text{C} - 5 \text{ horas}$	93,2
β -TCP	$\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 / 3\% \text{ massa}^b$	$1200^\circ\text{C} - 2 \text{ horas}$	95
β -TCP/HA	$\text{MgO} / 1\% \text{ massa}^c$	$1300^\circ\text{C} - 2 \text{ horas}$	99

^a - Itatani e colaboradores 2002; ^b - Ryu e colaboradores 2002-a; ^c - Ryu e colaboradores 2002-b.

Sabe-se que o cálcio e alguns outros elementos em menor quantidade (cromo, silício e manganês) são importantes para o crescimento normal e o metabolismo de tecidos ósseos. A falta de manganês no corpo humano, por exemplo, contribui para o desenvolvimento da osteoporose. Estudos já demonstraram a solubilidade do manganês (Mn) na estrutura da hidroxiapatita, além do diagrama de equilíbrio de fases entre o $\text{MnO} - \text{P}_2\text{O}_5$ apresentar a indicação de formação de fase líquida a temperaturas inferiores a de transformação $\beta \rightarrow \alpha$, o que está ilustrado no diagrama de fases da figura 2.7. Diante destes dados o MnO_2 torna-se um potencial aditivo a ser utilizado na sinterização do β -TCP (Medveck'y e colaboradores, 2006).

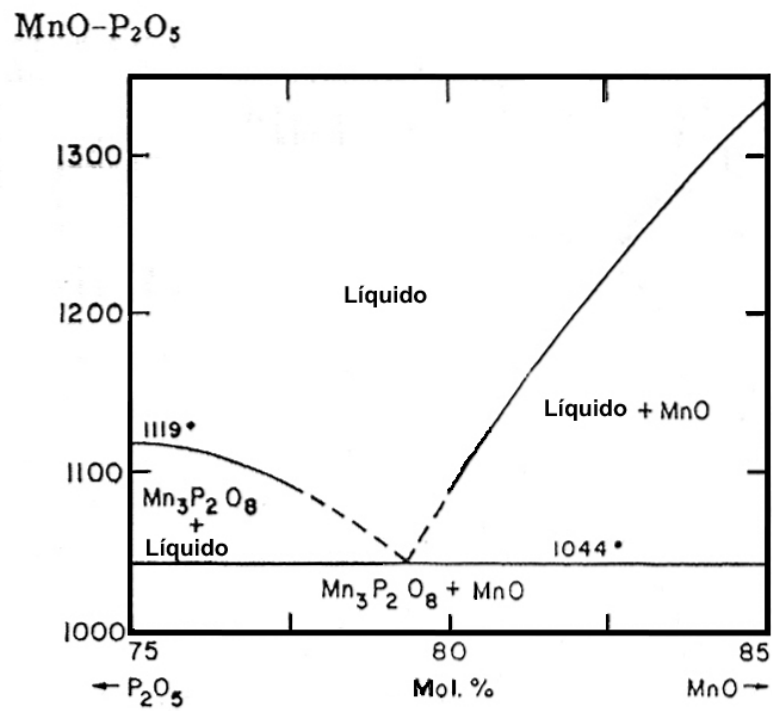


Figura 2.7 – Diagrama eutético MnO – P₂O₅ (Pearson e colaboradores, 1954)

CAPÍTULO 3

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O desenvolvimento deste trabalho seguiu os procedimentos descritos no fluxograma mostrado abaixo.

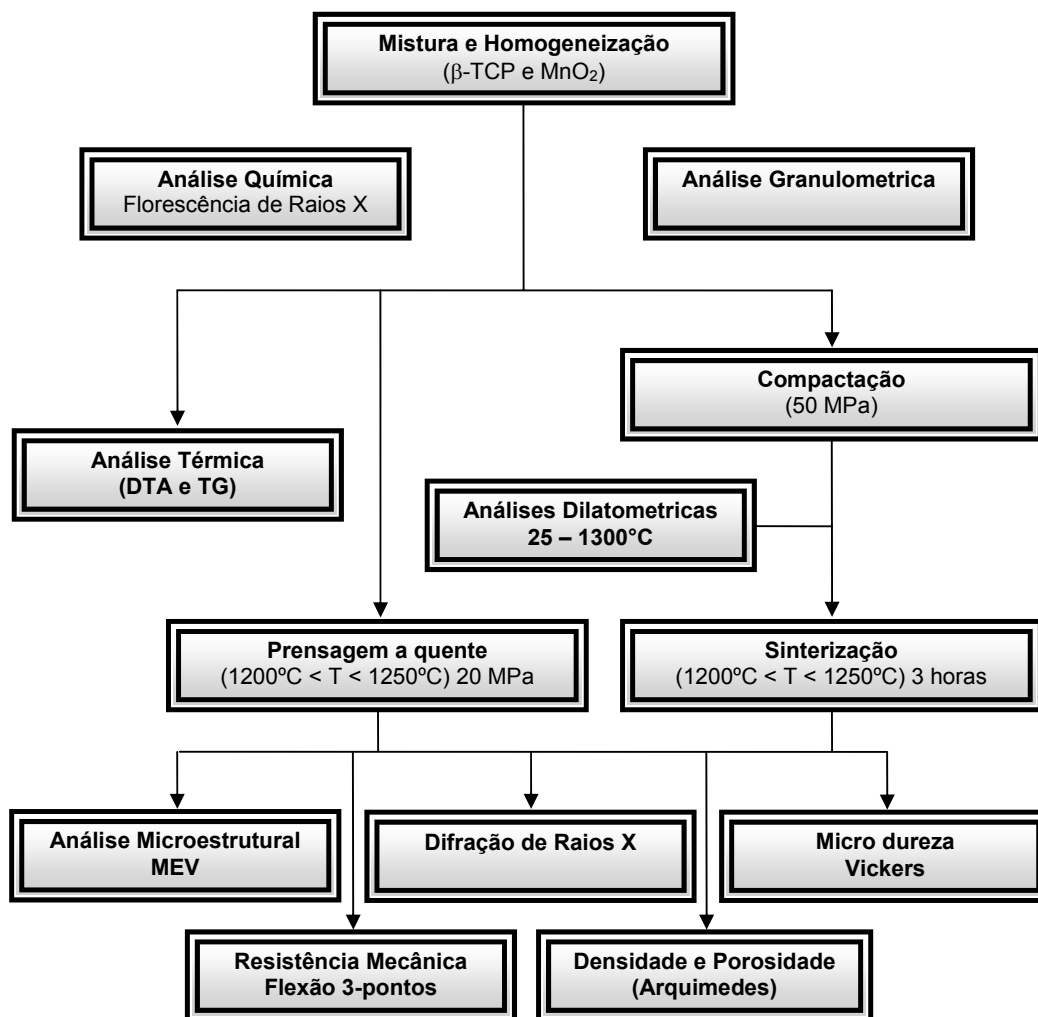


Figura 3.1 - Fluxograma da rota de obtenção e caracterização das cerâmicas a base de β-TCP e MnO₂.

3.1 – Caracterização das matérias-primas e preparação das amostras

Os pós iniciais selecionados para serem utilizados no desenvolvimento deste trabalho estão listados a seguir:

- β -Fosfato tricálcico β - $(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2)$, Budenheim – Chemische Fabrik GmbH, Alemanha.
- Óxido de manganês MnO_2 VETEC, Brasil.

A primeira etapa para a realização deste trabalho foi a mistura e homogeneização dos pós (composições) tricálcio fosfato (β -TCP) e óxido de manganês (MnO_2). Três por cento em massa de tricloro etileno foram adicionados à composição estudada com a função de atuar como agente ligante proporcionando melhor conformação e resistência mecânica a verde aos corpos de prova. A proporção utilizada para a obtenção das amostras foi de 5% em massa de óxido de manganês. Amostras de β -TCP sem o aditivo também foram confeccionadas. A composição das amostras estudadas está na tabela 3.1.

Tabela 3.1 - Composição estudada (em massa).

	β -TCP (%)	MnO_2 (%)
TCP	100	-
MN	95	5

A mistura e homogeneização foram realizadas em moinho planetário (Planetary Micro Mill Pulverisette 7, Fritsch) utilizando um cadinho e bolas de alumina por um período de aproximadamente 50 minutos. Acetona ($(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ - QEEL) na proporção em volume 1:1 foi utilizada como solvente. A acetona foi removida da mistura em rotavapor a temperatura de 60°C até a total retirada do solvente.

Após a realização da etapa de mistura e homogeneização os materiais foram conformados por compactação uniaxial sob uma pressão constante de 50 MPa. Os corpos de prova compactados consistiam em barras com dimensões de 5 x 5 x 60 (mm) aproximadamente. Corpos de prova foram confeccionados em uma matriz cilíndrica de 8 mm

de diâmetro nas mesmas condições de compactação das demais amostras para realização de ensaios de dilatométrica.

3.1.1 – Análise granulométrica

Os pós de beta fosfato tricálcico e óxido de manganês foram caracterizados a partir da análise granulométrica em um granulômetro a laser CILAS 920L em meio líquido (H_2O), onde foram obtidos gráficos de distribuição de tamanho de partículas e curvas de valores cumulativos. Além das curvas de distribuição de tamanho de partículas, foi utilizado como valor de referencia para o tamanho de partícula dos pós de partida o diâmetro médio equivalente dos mesmos.

3.1.2 – Análise química

No β -TCP utilizado, por tratar-se de um pó comercial, foi realizada análise química por espectrometria de fluorescência de raios X (Shimadzu RF-5301PC). Esta análise tem o objetivo de verificar a presença de impurezas que possam influenciar o processo de sinterização do TCP.

3.2 – Sinterização

Amostras compactadas foram sinterizadas a 1200 e 1250° C durante 3 horas sob atmosfera ambiente e taxa de aquecimento de 5°C/min. Um forno resistivo tubular MAITEC FTE-1600/H foi utilizado para efetuar as sinterizações. Amostras também foram processadas por prensagem a quente nas mesmas condições e sob uma pressão de 20 MPa.



Figura 3.2 - Forno utilizado na sinterização das amostras.

3.3 – Análises Térmicas

Análise termogravimétrica (TG) e térmica diferencial (DTA) foram realizadas nas composições estudadas. As análises foram efetuadas simultaneamente em um equipamento modelo 60H da Shimadzu em atmosfera de ar sintético. Ambas as análises foram realizadas até a temperatura de 1200°C com uma taxa de aquecimento de 5°C/min. Estas análises têm o objetivo de investigar o comportamento de variação de massa deste material em função do aumento da temperatura, como também identificar a natureza das reações que podem acontecer no processo de sinterização.

3.4 – Análise dilatométrica

Análises dilatométricas do β -TCP comercial e da composição aditivada com MnO_2 foram realizadas num dilatometro RB-115 da BP Engenharia. Esta análise tem o objetivo de estudar o efeito do aditivo no comportamento de variação dimensional, tanto no que se refere a uma possível formação de fase líquida, como também pelo deslocamento da transformação alotrópica $\beta \rightarrow \alpha$.

3.5 – Difração de raios X

As amostras foram analisadas através da difração de raios X em difratômetro modelo XRD 6000 da Shimadzu, com objetivo de observar as fases cristalinas existentes após o processo de sinterização, verificando a ocorrência ou não da transformação $\beta \rightarrow \alpha$. Como a transformação $\beta \rightarrow \alpha$ é reversível, o estudo da cristalização da fase α -TCP foi executado em amostras submetidas a choque térmico. As amostras conformadas foram aquecidas até as temperaturas de 1200, 1250 e 1300°C, sob as mesmas condições as quais foram realizadas a sinterização, permanecendo por 30 minutos sob temperatura constante, sendo posteriormente retiradas do forno e resfriadas diretamente ao ar para o congelamento da estrutura cristalina.

3.6 – Densidade e porosidade

Medidas de densidade e porosidade aparente foram realizadas nas amostras sinterizadas utilizando-se o método de Arquimedes em água. Medidas da massa das amostras sinterizadas foram efetuadas em uma balança OHAUS AS-120-S sob várias condições: a seco (M_s); imersa (M_i) e a úmido ou saturada em água (M_u). A medida da massa a seco foi realizada após os corpos sinterizados permanecerem por um período de 4 horas em estufa a 110°C para retirada de umidade. As medidas da massa a úmido foram efetuadas retirando o excesso de água da superfície da amostra com um papel comum, não muito absorvente.

A densidade e porosidade dos corpos sinterizados foram calculados através das equações 3.1 e 3.2.

$$D = \frac{M_s}{M_u - M_i} \times \rho_{\text{água}} \quad (3.1)$$

$$P = \frac{M_u - M_s}{M_u - M_i} \times 100 \quad (3.2)$$

Onde:

D : densidade (g/cm^3);

P : porosidade (%);

$\rho_{\text{água}}$: densidade da água.

A equação 3.3 foi utilizada para calcular a densidade relativa dos corpos sinterizados.

$$D_R = \frac{D}{D_T} \times 100 \quad (3.3)$$

Onde:

D : densidade calculada pelo método de Arquimedes;

D_T : densidade teórica do material;

D_R : densidade relativa (%).

Os valores de densidade utilizados para o cálculo da densidade relativa das amostras foram 3,072 g/cm³ para o β -TCP e 4,213 g/cm³ para o MnO₂, ambos os valores foram retirados das cartas de padrão de difração de raios-x destes compostos (β -TCP: JCPDS 9-169 e α -MnO₂: JCPDS 44-141).

O objetivo destas medidas é verificar as mudanças, em termos de densificação, decorrentes da presença do aditivo, como também pelo tipo de processamento utilizado.

3.7 – Propriedades mecânicas

As amostras sinterizadas foram submetidas ao ensaio de flexão três pontos, utilizando-se um equipamento Zwick/Roell modelo BZ 2.5/TS1T (figura 3.3), utilizando uma velocidade de carregamento de 0,5 mm/minuto. Este ensaio tem como objetivo verificar as variações na resistência mecânica decorrentes da adição de MnO₂ no β -TCP comercial e pelo tipo de processamento utilizado. Os valores de resistência mecânica estão fortemente relacionados com a densificação e os defeitos existentes nas amostras.

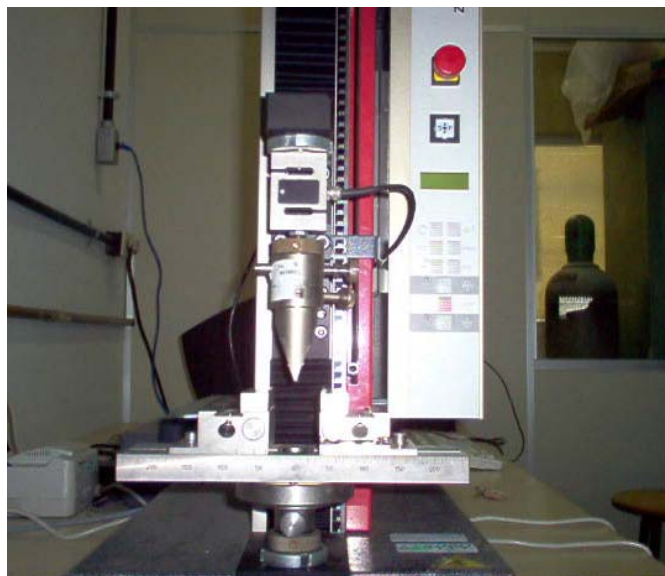


Figura 3.3 – Equipamento utilizado nas medidas de resistência mecânica.

As amostras foram submetidas a um processo de acabamento superficial, o qual consistia em lixamento de suas faces e arestas e polimento destas faces com alumina. Este procedimento tem o objetivo de minimizar os defeitos superficiais que podem influenciar o comportamento das amostras submetidas ao ensaio de flexão.

Medidas de dureza foram realizadas nas amostras prensadas a quente em um microdurômetro Pantec HVS – 1000 Panambra, utilizando um endentador Vickers sob uma carga de 25 gramas aplicada por 15 segundos. As medidas foram realizadas na superfície preparada para análise microestrutural.

3.8 – Análise microestrutural

A microestrutura das amostras foi analisada de duas formas distintas: primeiramente foram realizadas análises das superfícies de fratura dos corpos de prova submetidos a ensaio de flexão três pontos, em um microscópio eletrônico de varredura (MEV) Philips modelo XL30-ESEM, com o objetivo de analisar a região onde ocorreu a fratura no material. Análises da superfície polida e atacada, em um MEV SSX550 Superscan da Shimadzu, onde se observou microestrutura e as fases que a compunham. Foi realizado microanálise por EDS (espectroscopia de energia dispersiva) nas amostras polidas, com o objetivo de se verificar possíveis mudanças de composição em diferentes pontos da estrutura do material. Na amostra

aditivada com MnO_2 foi realizado o mapeamento por EDS do elemento manganês com o objetivo de verificar como ele se encontra distribuído na microestrutura.

Para a obtenção da superfície plana polida, procedeu-se primeiramente o lixamento das mesmas em diversas lixas (números 180, 280, 360, 400, 500, 600) e polimento com pasta de diamante (15, 9, 6, 3, 1 μm). O ataque foi realizado com solução de ácido fosfórico (H_3PO_4 VETEC) 0,5% em volume em água destilada por um período de 20 a 30 segundos.

CAPÍTULO 4

RESULTADO E DISCUSSÕES

4.1 – Caracterização da matéria-prima

Os gráficos de distribuição granulométrica do β -TCP e do óxido de manganês são mostrados nas figuras 4.1 e 4.2, respectivamente. Nas análises de distribuição de tamanho de partícula dos pós de partida observou-se que ambos os materiais possuem um tamanho médio equivalente esférico de partícula próximo de 5 μm , conforme os valores listados na tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Tamanho médio de partícula dos materiais utilizados.

	Diâmetro médio (μm)
β -TCP	5,40
MnO_2	5,72

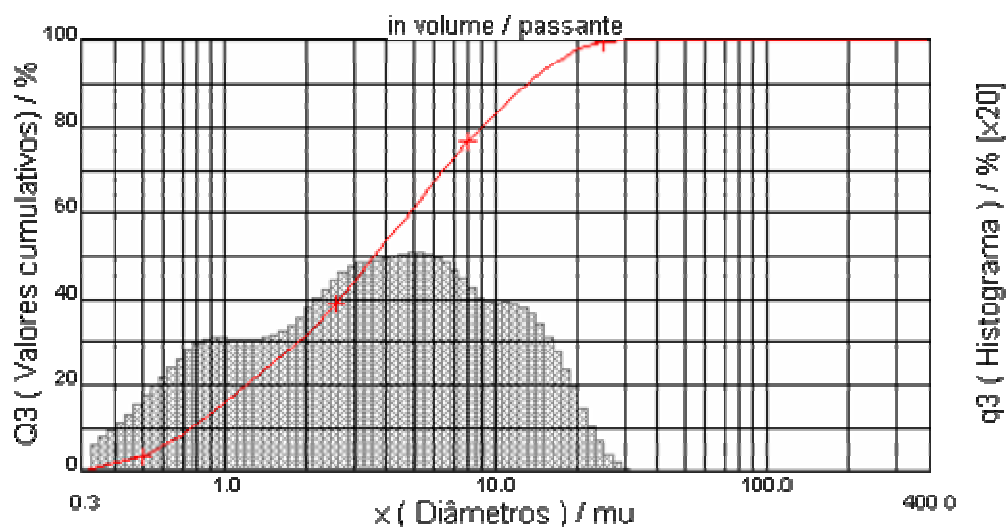


Figura 4.1 – Distribuição de tamanho de partícula do pó de β -TCP.

Na figura 4.1 observa-se que aproximadamente 98% do volume do pó de β -TCP está abaixo de 20 μm , característica semelhante ao pó de MnO_2 (figura 4.2), sendo que este último

tem uma pequena quantidade de material acima dos 30 μm , o que deve ter contribuído para o mesmo apresentar um diâmetro médio de partículas um pouco maior. A distribuição granulométrica dos dois pós é semelhante quanto à faixa de tamanho, o que indica que não ocorrerá uma segregação acentuada dos componentes por sedimentação durante o processo de mistura.

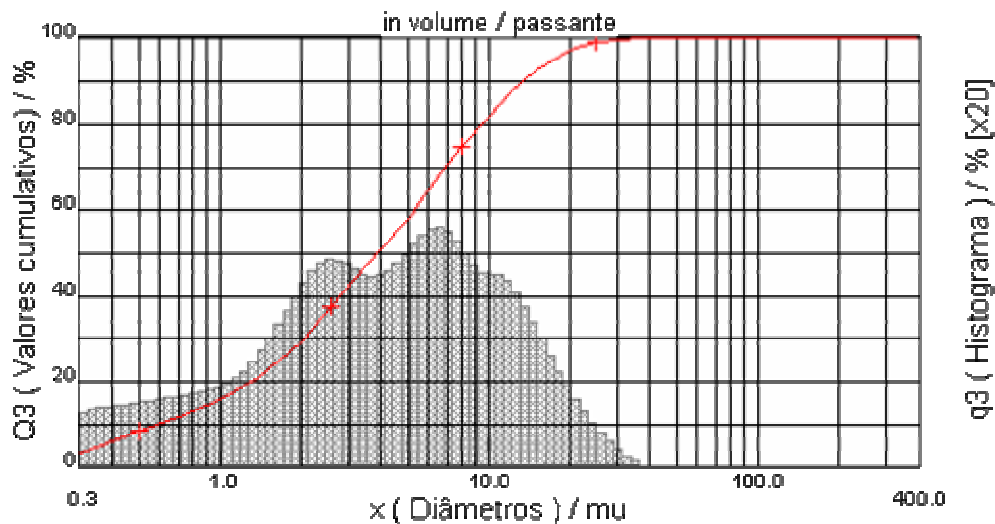


Figura 4.2 – Distribuição de tamanho de partícula do pó de óxido de manganês.

A tabela 4.2 lista o resultado da análise química do pó de β -TCP comercial. Como pode ser visto, o TCP apresenta a presença de impurezas em sua composição, com destaque para a quantidade de óxido de magnésio (MgO), que foi de quase 0,5% em massa. A presença deste elemento influencia o comportamento de sinterização do tricálcio fosfato, visto que o íon Mg^{2+} entra em solução na estrutura do TCP substituindo o Ca^{2+} , causando mudanças na densificação do material, conforme mostrado em outros trabalhos (Itatani e colaboradores, 2002; Ryu e colaboradores, 2002-b; Enderle e colaboradores, 2005). Os resultados demonstram que o óxido de magnésio e o óxido de sódio (Na_2O) causam um deslocamento da temperatura de transformação $\beta \rightarrow \alpha$ para valores superiores. O óxido de silício não tem grande influência sobre o TCP, estabilizando uma fase monoclinica Si-TCP, que é semelhante à fase alfa, a partir de hidroxiapatita ou em sistemas hidroxiapatita/TCP (Sayer e colaboradores, 2003).

Tabela 4.2 – Composição química do β -TCP comercial (Budenheim – Chemische Fabrik)

Componentes	Massa (%)
Na ₂ O	0,123
MgO	0,425
Al ₂ O ₃	0,0611
SiO ₂	0,182
Ca ₃ (PO ₄) ₂	99,2

4.2 – Análises Térmicas

Na figura 4.3 estão ilustradas as curvas de TG e DTA do TCP. A partir dos resultados obtidos das análises termogravimétricas foi possível observar três regiões distintas de perda massa. A primeira que vai da temperatura ambiente até aproximadamente 500°C, associada a liberação de água adsorvida e alguns íons como o HPO₄²⁻.

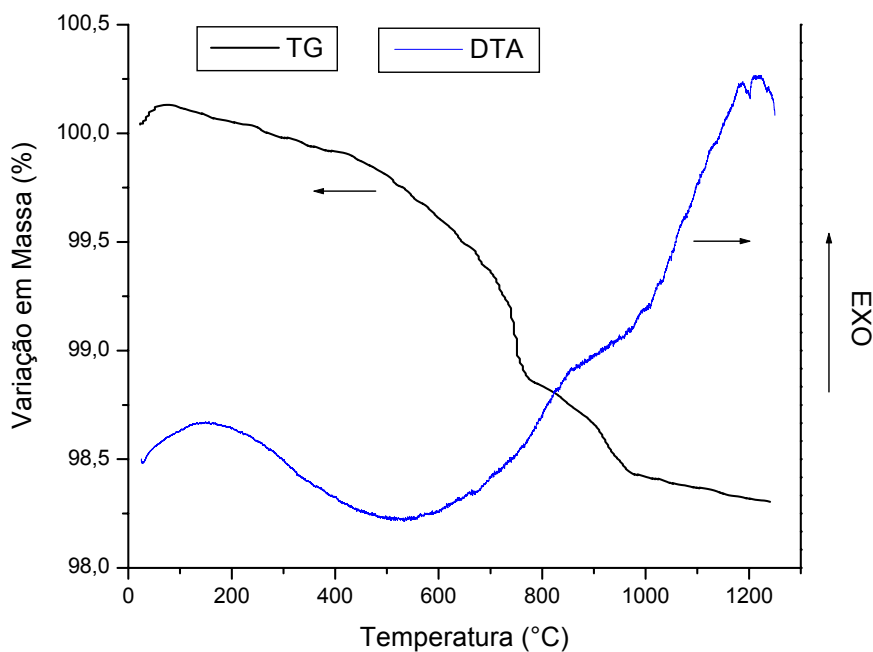


Figura 4.3 - Curvas de TGA e DTA do TCP.

A segunda região de perda de massa observada na curva de TG na figura 4.3 entre as temperaturas de 600 e 900°C está relacionada à decomposição de hidroxiapatita que se formou na superfície das partículas do β -TCP pela presença de umidade. A reação de formação da hidroxiapatita a partir do TCP já foi anteriormente descrita pela equação 2.1. A terceira perda de massa, de menor intensidade, acima de 1000°C está relacionada com a perda de grupos OH remanescentes (Koç e colaboradores, 2004; Kannan e colaboradores, 2005).

A curva DTA de TCP não apresentou pico indicativo da transformação de fase $\beta \rightarrow \alpha$, indicando que esta transformação deve ocorrer a temperaturas superiores a 1200°C.

As curvas de TG e DTA da composição com óxido de manganês são mostradas na figura 4.4. A composição MN apresentou um comportamento semelhante ao TCP puro nas duas primeiras faixas de perda de massa, diferenciando na região acima de 900°C, apresentando uma maior perda de massa. Esta maior perda de massa está associada à perda de oxigênio pela reação em que o MnO_2 forma o MnO a temperaturas próximas de 1000°C. Na curva DTA é observado um pico endotérmico que pode estar associado a reação de formação de MnO a partir do MnO_2 (Acchar e colaboradores, 2005).

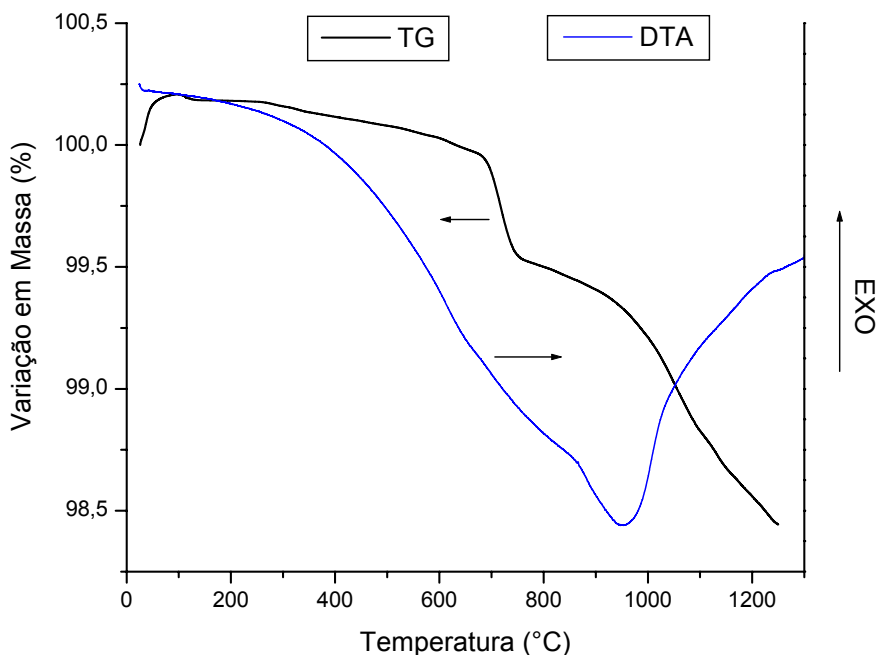


Figura 4.4 – Curva de TGA e DTA da composição MN.

4.2 – Análise dilatométrica

A variação dimensional com a temperatura do β -TCP e da composição com MnO_2 está mostrada na figura 4.5. O comportamento da variação dimensional mostra que a composição MN possui valores superiores de retração em temperaturas acima de $1000\text{ }^\circ\text{C}$, o que pode ser um indicativo de formação de fase líquida. Isto está em concordância com o diagrama de equilíbrio de fases visto na figura 2.7.

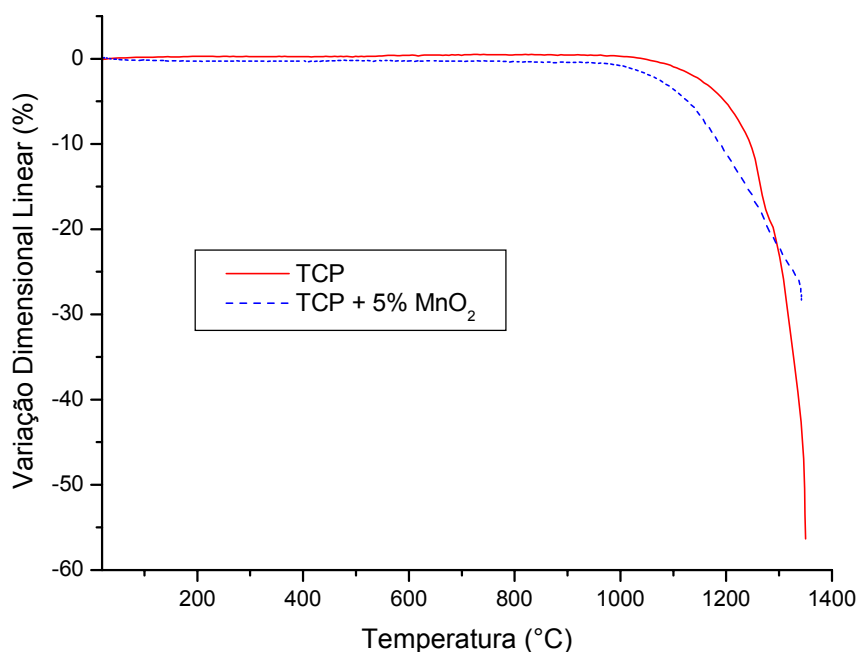


Figura 4.5 – Variação dimensional do β -TCP comercial e da composição MN.

A figura 4.6 ilustra as curvas de taxa de variação dimensional para as composições estudadas. Pode-se observar uma descontinuidade na curva referente ao β -TCP comercial por volta de $1270\text{ }^\circ\text{C}$ (indicado pela seta), o que pode estar associado à transformação polimórfica para a fase α . Comportamento semelhante foi verificado por Ryu e colaboradores (2002-a), conforme mostrado na figura 2.5. Tal transformação deveria ocorrer em temperaturas da ordem de $1200\text{ }^\circ\text{C}$. Esse incremento na temperatura de transformação $\beta \rightarrow \alpha$ de $1200\text{ }^\circ\text{C}$ para $1270\text{ }^\circ\text{C}$ que ocorre no TCP puro (referência) em comparação ao TCP estudado nesse trabalho, respectivamente, pode ser atribuído a presença de MgO no material, conforme mostrado na

tabela 4.2 e demonstrado em alguns trabalhos (Ryu e colaboradores, 2002-b; Enderle e colaboradores, 2005).

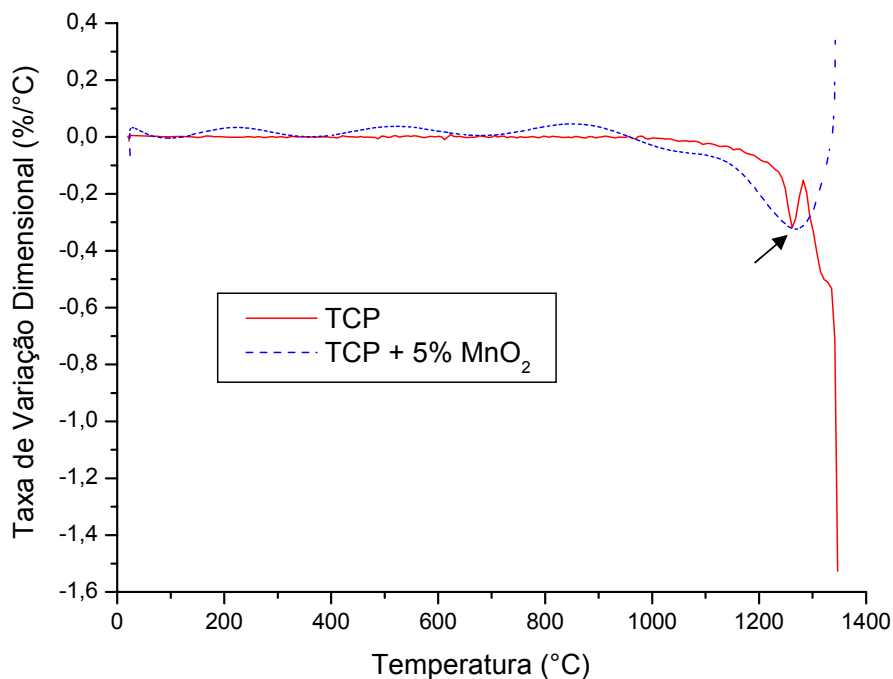


Figura 4.6 – Taxa de variação dimensional do β -TCP comercial e da composição MN.

Com relação à composição MN não se pode afirmar se a transformação $\beta \rightarrow \alpha$ ocorreu apenas analisando-se a curva de taxa de variação dimensional (figura 4.6). A constatação desta transformação será realizada a partir dos resultados das análises de difração de raios X.

4.3 – Difração de raios X

Os difratogramas de raios X do TCP sinterizado nas temperaturas de 1200, 1250 e 1300°C são mostrados na figura 4.7. A presença do α -TCP só foi detectada em temperaturas superiores a 1250°C, o que está em concordância com o resultado observado na análise dilatométrica (figura 4.4). Este resultado comprova o efeito da presença do MgO no deslocamento da temperatura de transição $\beta \rightarrow \alpha$ do TCP anteriormente reportada em vários trabalhos (Gibson e colaboradores, 1996; Enderle e colaboradores, 2005).

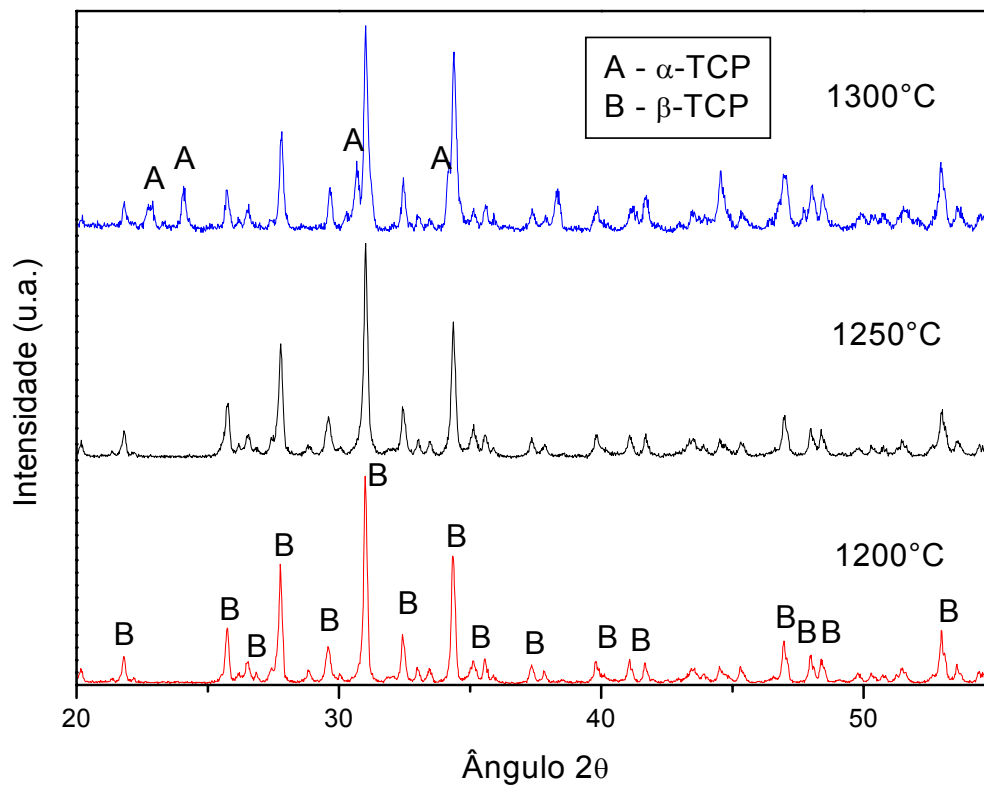


Figura 4.7 - Difratoogramas de raios X do TCP.

No difratograma na composição MN (figura 4.8), não foi observada a formação do α -TCP e nenhuma outra fase secundária até a temperatura da ordem de 1300°C. Este resultado pode estar relacionado a dissolução do óxido de manganês no β -TCP, tendo como consequência o deslocamento da temperatura de transição $\beta \rightarrow \alpha$ do TCP. Comportamento semelhante de dissolução do manganês também foi observado na hidroxiapatita. (Medveck'y e colaboradores, 2006).

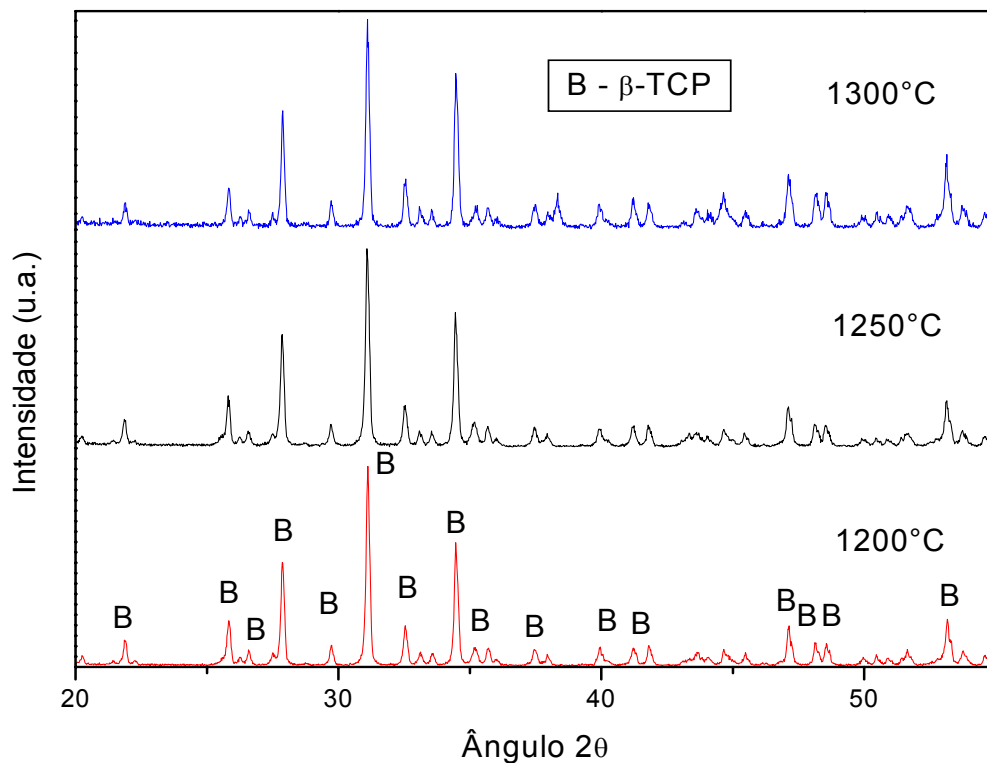


Figura 4.8 - Difratoformas de raios X da composição MN.

Na figura 4.9 estão mais detalhadamente (2θ de 20 a 35°) ilustrados os difratogramas de raios X do β -TCP sem e com aditivo em amostras submetidas a choque térmico a partir da temperatura de 1300°C. Nesta figura pode-se observar com mais clareza a formação da fase alfa no β -TCP a esta temperatura, enquanto na amostra com aditivo este fenômeno não é observado. Pode-se constatar também um pequeno deslocamento, indicado pelas linhas de cor cinza na figura, dos picos referentes à fase beta do tricálcio fosfato da composição contendo o MnO_2 em relação à amostra sem a presença deste aditivo. Este deslocamento pode estar relacionado com a dissolução deste aditivo na estrutura do β -TCP, o que provocaria distorções na rede cristalina do material.

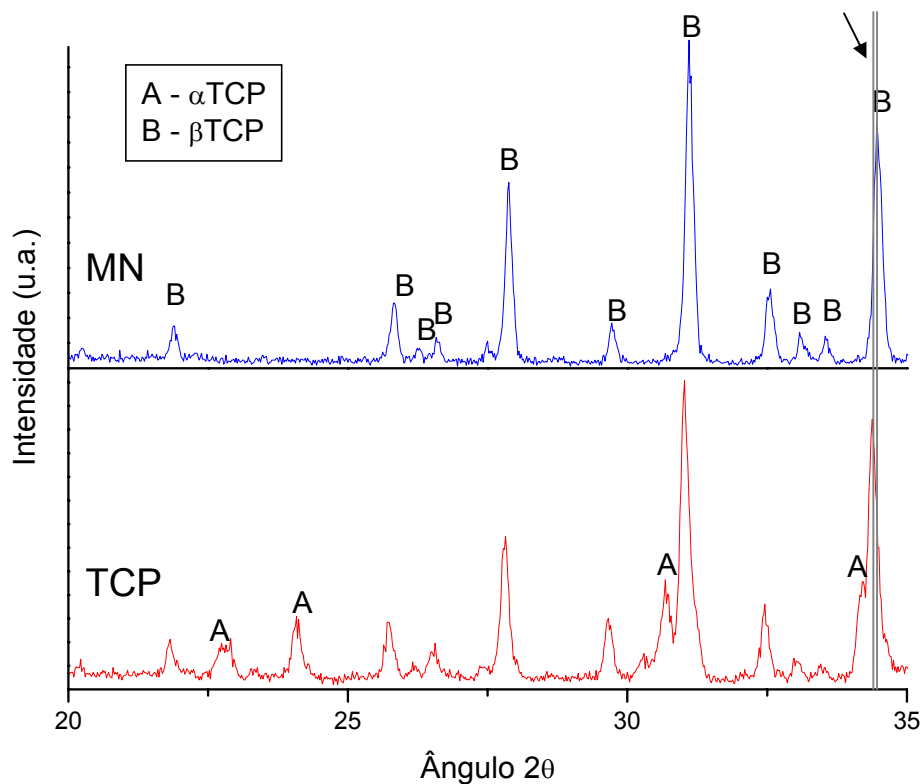


Figura 4.9 - Difratomogramas de raios X do TCP e da composição MN submetidos a choque térmico na temperatura de 1300°C.

Pelo diagrama de equilíbrio de fases do sistema P_2O_5 -MnO (figura 2.7) esperava-se a presença da fase fosfato de manganês ($Mn_3P_2O_8$) cristalizada a partir da fase líquida prevista no diagrama para as temperaturas nas quais o processo de sinterização foi realizado, o que não foi constatado pelas análises de difração de raios X.

4.4 – Densidade e porosidade

Os valores de densidade relativa e de porosidade aparente obtidos através do método de Arquimedes estão listados na tabela 4.3 e ilustrados nas figuras 4.10 e 4.11 respectivamente. Na figura 4.10 observa-se que para todas as condições de processamento a presença do aditivo ocasionou um aumento nos valores de densidade relativa em relação ao β-TCP puro, indicando que óxido de manganês contribuiu para o processo de sinterização.

Tabela 4.3 – Resultados de densidade relativa e porosidade aparente.

	Densidade Relativa (%)	Porosidade Aparente (%)
TCP 1200	70,95 ± 1,121	28,85 ± 0,964
TCP 1250	74,27 ± 2,437	24,92 ± 2,122
TCP HP 1250	94,00 ± 0,072	1,80 ± 0,006
MN 1200	75,65 ± 1,283	23,79 ± 1,194
MN 1250	79,82 ± 1,530	20,24 ± 1,496
MN HP 1200	98,13 ± 0,171	1,30 ± 0,010

HP – prensagem a quente.

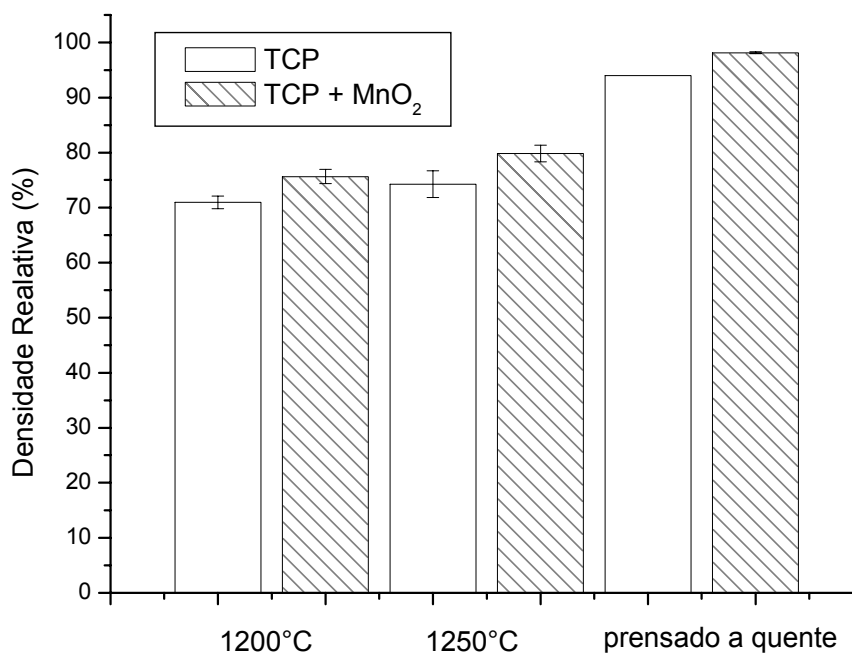


Figura 4.10 – Densidade relativa das amostras de TCP e da composição MN sinterizadas e prensadas a quente.

A porosidade aparente, ilustrada na figura 4.11, também está de acordo com os resultados de densidade relativa, apresentando menores valores para as composições com óxido de manganês. Ocorreu uma diminuição da porosidade aparente de cerca de 5% pela presença do MnO₂ para as amostras processadas por sinterização convencional em ambas as

temperaturas, contudo, seus valores ainda são considerados elevados para corpos que serão submetidos a solicitações mecânicas.

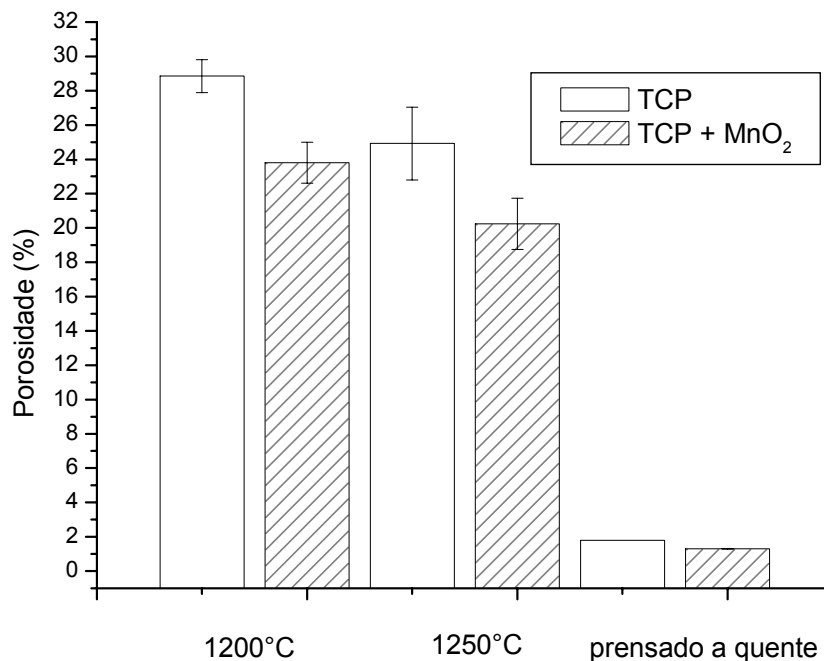


Figura 4.11 – Porosidade aparente das amostras de TCP e da composição MN sinterizadas e prensadas a quente.

As amostras prensadas a quente (TCP HP e MN HP) apresentaram valores de porosidade aparente bem inferiores aos obtidas por sinterização, como observado na figura 4.11, alcançando uma densidade relativa de aproximadamente 98,1% para a composição MN.

4.5 – Propriedades mecânicas

Os resultados da resistência mecânica das amostras submetidas a ensaio de flexão em 3 pontos estão listados na tabela 4.4 e também ilustrados na figura 4.10. Para as amostras de β -TCP processadas por sinterização a resistência à flexão dos corpos de prova apresentou uma pequena queda com o aumento da temperatura de sinterização. Os resultados mostram um aumento significativo das amostras prensadas a quente, o que está relacionado com a menor porosidade destas amostras (figura 4.11). O comportamento de diminuição da resistência com o aumento de temperatura será discutido na análise da microestrutura das amostras. Os

valores de resistência mecânica do TCP com o óxido de manganês mostraram a mesma dependência da temperatura do TCP puro, embora os valores do tricálcio fosfato com MnO_2 tenham mostrado um aumento de resistência em comparação ao material padrão (TCP puro). Esse aumento de resistência mecânica do material aditivado está relacionado aos melhores valores obtidos de densidade e porosidade, conforme já mostrado nas figuras 4.10 e 4.11.

Tabela 4.4 – Resistência mecânica das amostras (flexão 3 em pontos)

	Resistência à Flexão (MPa)
TCP 1200	$13,28 \pm 0,827$
TCP 1250	$11,49 \pm 1,223$
TCP HP 1250	$18,50 \pm 0,657$
MN 1200	$19,14 \pm 2,034$
MN 1250	$20,42 \pm 3,379$
MN HP 1200	$26,98 \pm 0,749$

HP – prensagem a quente.

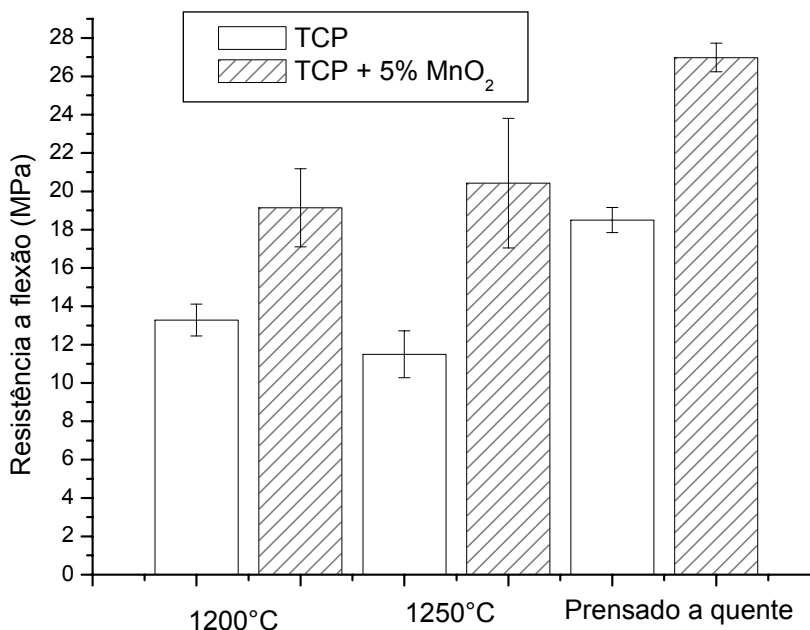


Figura 4.12 – Resistência à flexão das amostras de TCP e da composição MN sinterizadas e prensadas a quente.

Pode-se observar na figura 4.12 que a adição do óxido de manganês ocasionou um aumento na resistência a flexão em relação à composição sem aditivo para todas as condições de processamento utilizadas no trabalho. Esta melhoria está relacionada à maior densificação dos corpos sinterizados proporcionada pela presença deste aditivo. As amostras aditivadas, mesmo quando processadas por sinterização convencional, obtiveram maiores valores de resistência mecânica quando comparados aos valores de resistência mecânica do β -TCP prensado a quente, mesmo este último tendo valores de densidade muito superiores às amostras sinterizadas. Este comportamento pode estar relacionado com dissolução do óxido de manganês na estrutura do β -TCP, criando campos de tensão que modificam o comportamento de fratura do mesmo. O tipo de microestrutura obtida após o processamento também pode influenciar este comportamento das amostras, sendo seu efeito discutido nas análises das micrografias.

As amostras com MnO_2 prensadas a quente obtiveram os melhores resultados de resistência mecânica dentre todas as condições analisadas, ficando seus valores em torno 26,98 MPa. Os valores de resistência obtidos estão aquém dos requeridos para aplicações em ossos do tipo cortical, pois os mesmos possuem resistência a flexão variando de 50 a 150 MPa. Já para aplicações com baixa sollicitação mecânica, como em ossos do tipo trabecular (resistência entre 10 e 20 MPa) este tipo de material se enquadra plenamente.

Os valores de dureza obtidos por ensaio de microdureza com endentador Vickers estão listados na tabela 4.5. A dureza dos materiais obtidos neste trabalho está dentro da faixa de valores reportados em outros trabalhos para o β -TCP sinterizado nas mesmas temperaturas (Wang e colaboradores, 2004). As amostras de TCP puro obtiveram maiores valores de dureza que as amostras que continham o aditivo, contudo esta diferença dos valores de dureza entre as composições não é muito elevada.

Tabela 4.5 – Dureza das amostras de TCP e da composição MN prensadas a quente.

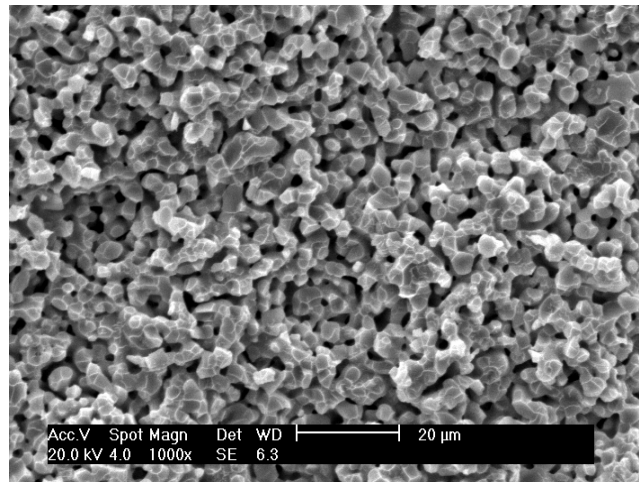
	Resistência à Flexão (GPa)
TCP HP 1250	3,23 ± 0,147
MN HP 1200	3,01 ± 0,124

HP – prensagem a quente.

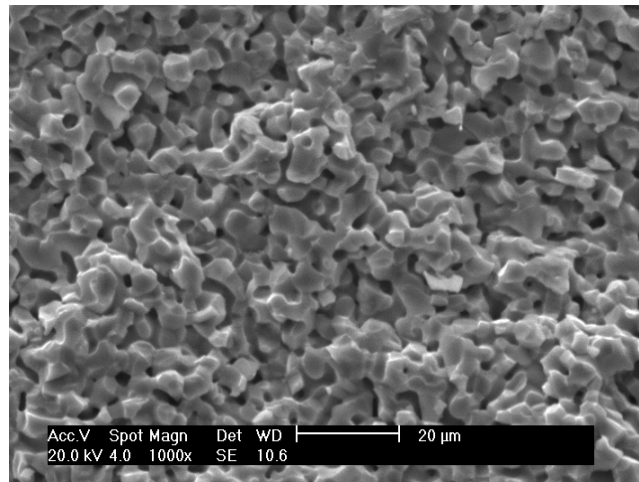
A maior dureza do TCP pode ser devido a sua maior temperatura de sinterização, pois estudos já demonstraram a influência deste parâmetro na dureza do TCP, já que as maiores temperaturas podem-se obter corpos de prova mais densos (Wang e colaboradores, 2004). Outro fator que favorece o maior valor de dureza obtido para o TCP sem o aditivo é o maior tamanho de grão deste. Apesar das amostras aditivadas terem uma maior densidade em relação ao TCP puro, as mesmas possuem um tamanho de grão menor, o que influencia na medida da dureza.

4.6 – Análise microestrutural

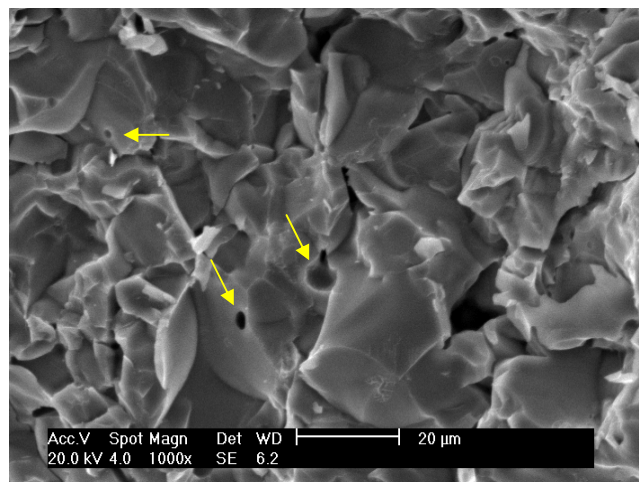
As micrografias obtidas a partir de microscopia eletrônica de varredura (MEV) das superfícies de fratura dos corpos de prova submetidos a ensaio de flexão em 3 pontos estão ilustradas nas figuras 4.13 e 4.14. As micrografias das superfícies de fratura do β -TCP estão na figura 4.13. Na figura 4.13 (B) pode-se observar que o aumento da temperatura de sinterização para 1250°C, o TCP passou a apresentar uma microestrutura aparentemente menos porosa que a sinterizada a 1200°C (figura 4.13 (A)), entretanto com granulação mais grosseira, o que está relacionado ao incremento no crescimento de grão ocasionado pelo aumento da temperatura. A amostra prensada a quente apresentou em sua região de fratura com morfologia mais compacta, apresentando ainda porosidade residual de geometria esférica, indicada pelas setas na figura 4.13 (C).



(A)



(B)

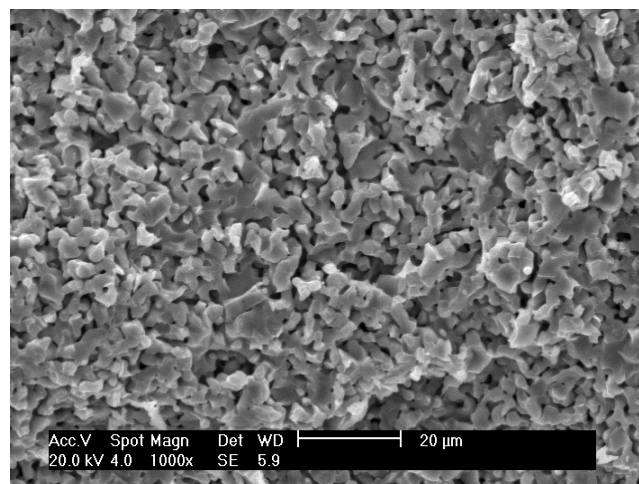


(C)

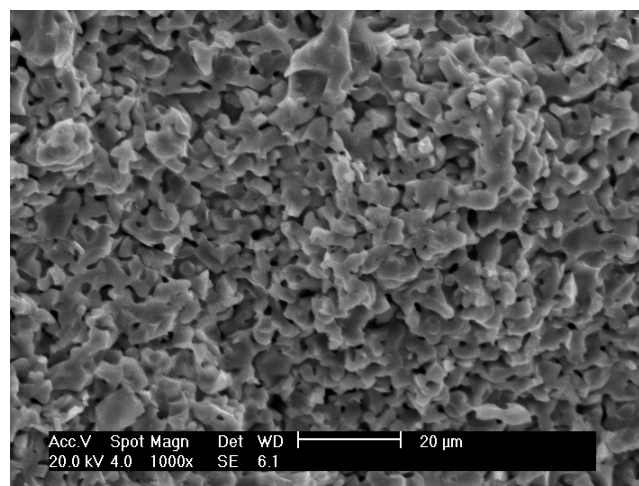
Figura 4.13 – Superfície de fratura do TCP sem aditivo: (A) sinterizado a 1200°C; (B) sinterizado a 1250°C; (C) prensado a quente a 1250°C. (aumento: 1000x)

Observa-se também na figura 4.13 que as amostras sinterizadas convencionalmente apresentam poros interconectados, podendo também ser observado poros com geometria esférica em suas micrografias. Por possuir este tipo de microestrutura, a porosidade aparente destas amostras é bem próxima dos valores de porosidade total verificados, tal fato não ocorre na amostra prensada a quente, pois por possuir uma maior densidade, seus poros internos praticamente não se comunicam com a porosidade superficial e sua porosidade aparente aproximadamente um terço da porosidade total do material. Pode-se notar ainda na figura 4.13 que o material prensado a quente apresenta uma microestrutura com tamanho de grão significativamente superior ao material sinterizado pelo processo convencional, o que pode ter comprometido os valores de resistência mecânica. Embora o TCP puro prensado a quente tenha mostrado valor de densidade e porosidade significativamente melhores do que os materiais sinterizados convencionalmente, sua resistência mecânica foi comprometida pela sua microestrutura de tamanho de grão grande. Isto é uma evidência de que a temperatura de prensagem a quente foi excessiva para este tipo de material.

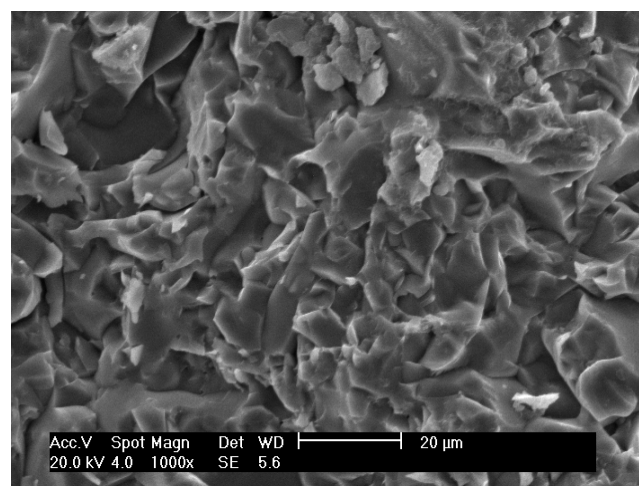
As amostras contendo óxido de manganês sinterizadas na temperatura de 1200°C apresentam uma microestrutura mais compacta em sua superfície de fratura do que o TCP sinterizado nas mesmas condições. Também foi observado um comportamento semelhante à composição sem o aditivo com o aumento da temperatura para as amostras contendo MnO₂ (figuras 4.14 (A) e (B)). A superfície de fratura da amostra pensada a quente, micrografia da figura 4.14 (C) apresentou uma morfologia mais densa, pois o processo de prensagem a quente caracteriza-se pela obtenção de corpos mais densos que processos convencionais de sinterização. Com relação à geometria da microestrutura, o TCP apresentou grãos com forma poliedral, enquanto as amostras com óxido de manganês apresentaram grãos com geometria irregular para as amostras sinterizadas, enquanto as superfícies dos corpos submetidos ao processo de prensagem a quente apresentaram uma morfologia irregular para as duas composições, com a amostra sem aditivo indicando uma microestrutura formada por grãos maiores.



(A)



(B)



(C)

Figura 4.14 – Superfície de fratura do TCP com adição de MnO_2 : (A) sinterizado a 1200°C ; (B) sinterizado a 1250°C ; (C) prensado a quente a 1200°C . (aumento: 1000x)

Comparando-se a morfologia das superfícies de fratura do β -TCP com e sem aditivo prensado a quente, pode-se notar que na amostra que continha o aditivo não foi observado poros residuais como os apresentados na amostra sem o aditivo, mesma esta sendo processada a uma temperatura inferior em relação ao TCP comercial, o que junto com os resultados de dilatométrica, densidade relativa e porosidade aparente demonstram que a presença do aditivo contribui para densificação e diminuição da porosidade do fosfato tricálcico.

As micrografias das amostras de TCP processadas por sinterização e prensagem a quente na temperatura de 1250°C estão ilustradas na figura 4.15. Pode-se observar nas figuras que apesar da diminuição da porosidade constatada nas medidas realizadas no método de Arquimedes proporcionada pela prensagem a quente, ocorreu um aumento demasiado do tamanho de grão em comparação as processadas por sinterização convencional, o que contribuiu para que os valores de resistência mecânica das amostras TCP prensadas a quente obtivessem resultados de resistência mecânica inferiores as amostras aditivadas sinterizadas convencionalmente, mesmo estas últimas apresentando uma porosidade bem maior.

O efeito de aumento de tamanho de grão também é observado, mas em menor escala, simplesmente com aumento da temperatura de sinterização nas amostras que foram submetidas a mesmo tipo de processamento, o que explica a pequena diminuição da resistência mecânica do fosfato tricálcico sinterizado na temperatura de 1250°C em relação a este material sintetizado a 1200°C (figura 4.12).

O grande tamanho de grão das amostras de TCP puro prensado a quente permitiu uma medida mais precisa da dureza deste material, tendo esta composição apresentado valores maiores desta propriedade, como mostrado na tabela 4.5.

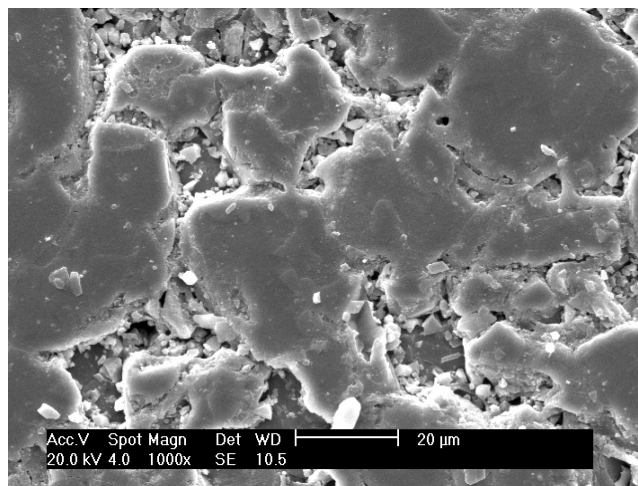
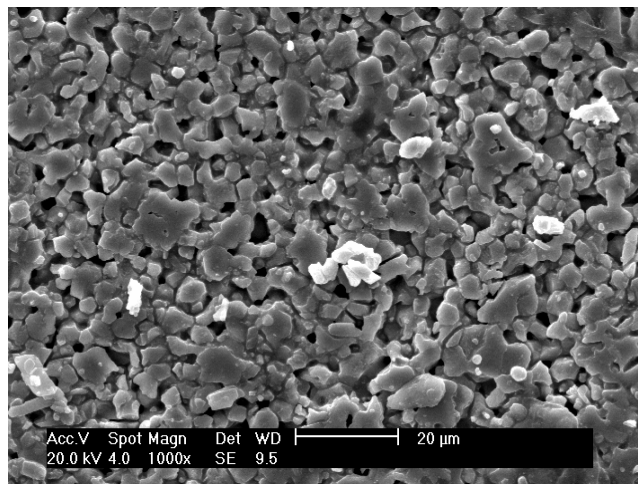
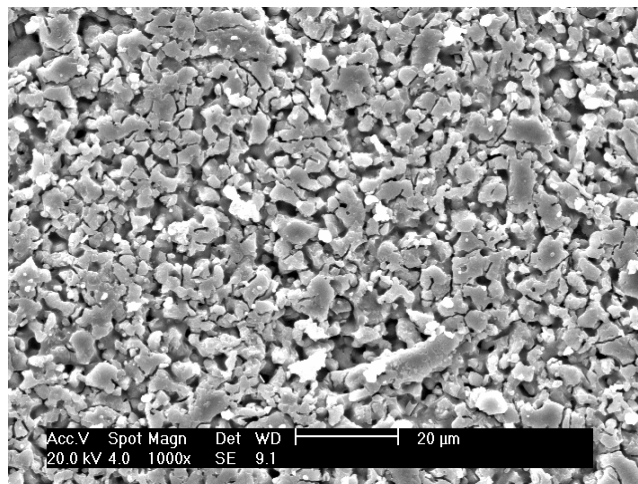
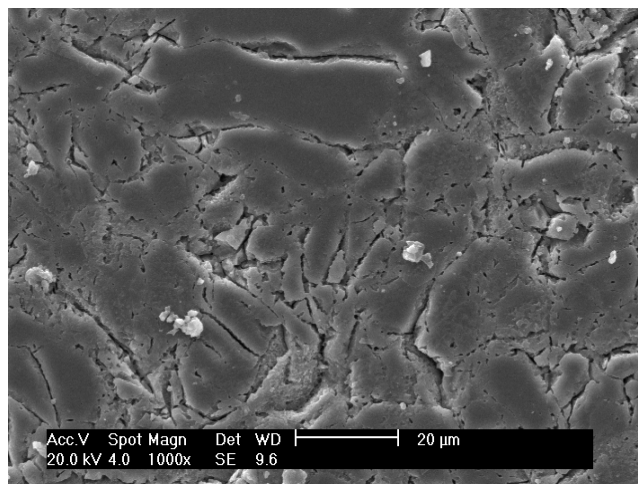


Figura 4.15 – Micrografia da superfície polida do TCP sem adição de MnO_2 : (A) sinterizado a 1250°C ; (B) prensado a quente a 1250°C . (aumento: 1000x)

Na figura 4.16 estão mostradas as micrografias da composição com adição de óxido de manganês sinterizadas e prensadas a quente a 1200°C , onde se observa um comportamento semelhante às amostras sem aditivo quanto ao aumento do tamanho de grão com a prensagem a quente. Devido a maior densificação destas amostras, as mesmas apresentaram os melhores resultados de resistência mecânica.



(A)



(B)

Figura 4.16 – Micrografia da superfície polida do TCP com adição de MnO_2 : (A) sinterizado a $1200^\circ C$; (B) prensado a quente a $1200^\circ C$. (aumento: 1000x)

Nas figuras 4.17 e 4.18 estão as micrografias e as análises por EDS da amostra de TCP e da composição MN prensados a quente respectivamente. Nas análises por EDS da amostra de TCP puro foram observados apenas os principais elementos identificados na análise química da tabela 4.2. Na amostra com adição de óxido de manganês além dos elementos identificados no TCP, foi observada a presença do manganês, não ocorrendo variação significativa deste elemento entre os pontos onde foram realizados as análises por EDS.

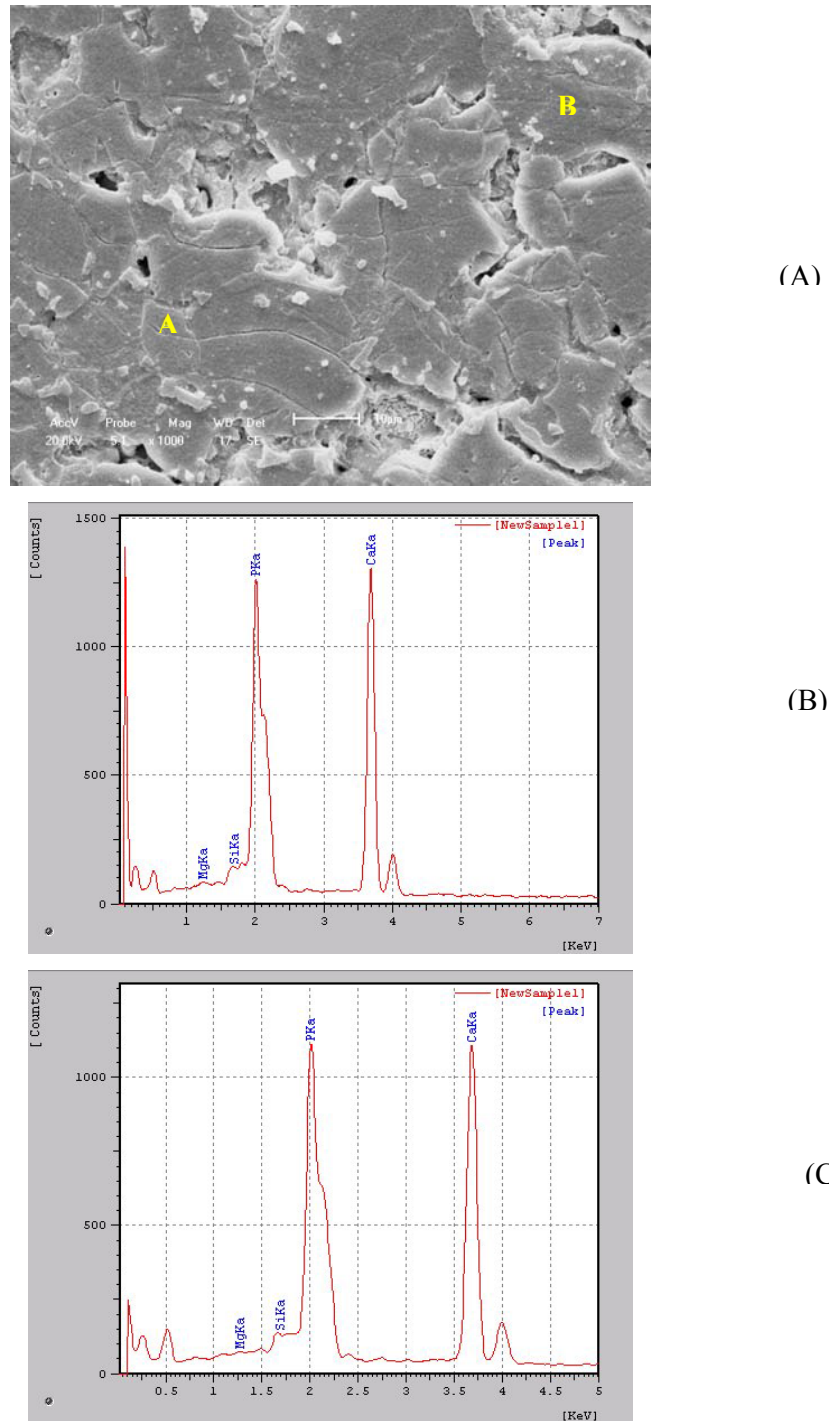
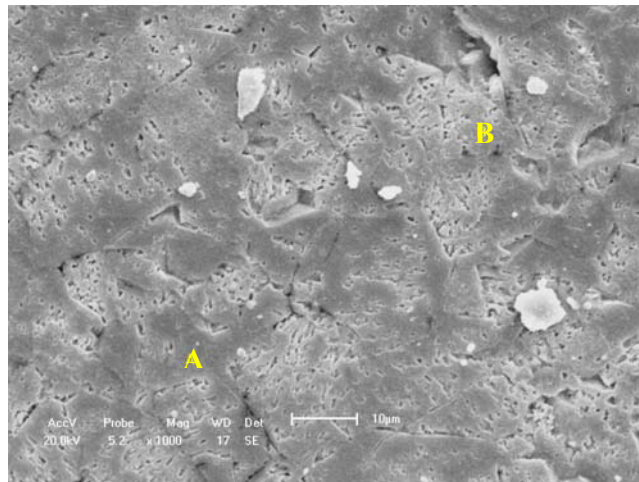
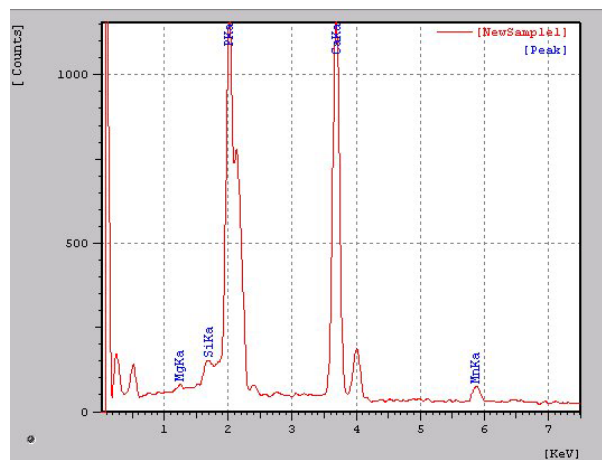


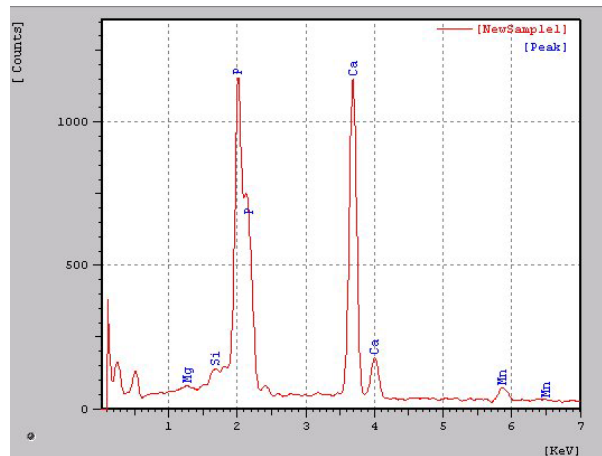
Figura 4.17 – (A) Micrografia da superfície polida do TCP prensado a quente a 1250°C (aumento: 1000x); (B) análise por EDS do ponto A; (C) análise por EDS do ponto B.



(A)



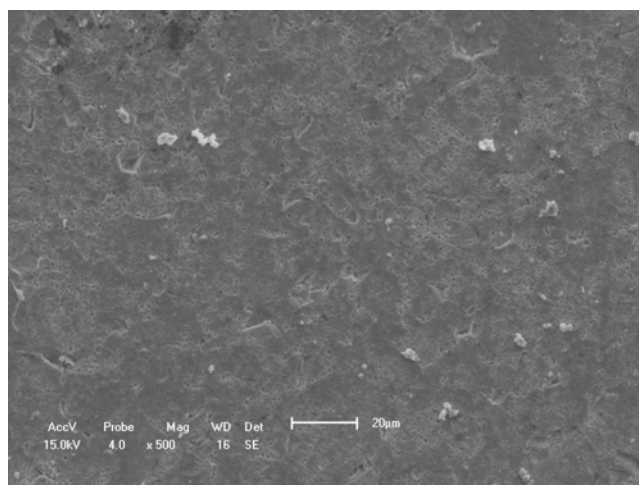
(B)



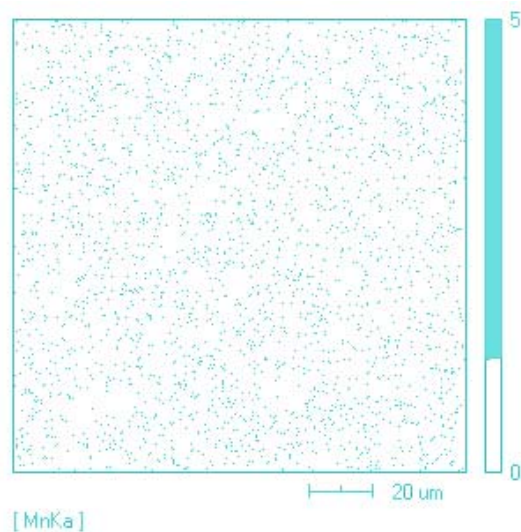
(C)

Figura 4.18 – (A) Micrografia da superfície polida do TCP com adição de MnO₂ prensado a quente a 1200°C (aumento: 1000x); (B) análise por EDS do ponto A; (C) análise por EDS do ponto B.

Na figura 4.19 está mostrado o mapeamento do elemento manganês no TCP aditivado com MnO_2 . Pode-se observar que o manganês se encontra homogeneamente distribuído em toda a amostra, o que pode ser atribuído a perfeita solubilidade do manganês no TCP e a não formação de uma segunda fase. Este resultado está de acordo com a análise de difração de raios X (figura 4.8). Comportamento semelhante foi verificado por Medveck'y e colaboradores (2006) no qual se verificou a substituição de cálcio pelo manganês na estrutura de hidroxiapatita.



(A)



(B)

Figura 4.19 – Micrografia do TCP prensado a quente na temperatura de 1200°C com adição de MnO_2 : (A) superfície polida; (B) mapeamento por EDS para o elemento manganês. (aumento: 500x)

CAPÍTULO 5

CONCLUSÃO

Com base nos resultados obtidos neste trabalho podemos concluir as seguintes afirmações:

- O óxido de manganês ocasionou um aumento na densificação do β -tricálcio fosfato em relação ao mesmo sem a presença deste aditivo;
- Como consequência da maior densificação, as amostras aditivadas obtiveram maiores resultados de resistência mecânica;
- O óxido de manganês estabilizou a fase β do fosfato tricálcico a maiores temperaturas (avaliado até 1300°C);
- A prensagem aquecida foi o método de processamento que obteve os melhores resultados quanto à resistência mecânica, o que está relacionado com a maior densidade conseguida com este tipo de processamento;
- As amostras prensadas a quente, mesmo obtendo os maiores valores de resistência mecânica, apresentam uma utilização limitada para aplicações em implantes ósseos;
- As amostras prensadas a quente apresentaram seus valores de resistência mecânica comprometidos devido à sua microestrutura de tamanho de grão grande.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] ACCHAR, W., HOTZA, D., SEGADÃES, A. M., RAMALHO, E. G. e FONSÊCA, Y. A. A., Using granite reject to aid densification and improve mechanical properties of alumina bodies. *Journal of Materials Science*, v. 40, 2005, p. 3905-3909.
- [2] ANDO, J., Phase diagrams of $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ and $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ - CaNaPO_4 systems, *Bull. Chem. Soc. Japan* Vol. 31 N° 2 (1958) p. 201-205.
- [3] ANDRADE, A. L. e DOMINGUES, R. Z., *Cerâmicas Bioativas – Estado da Arte*, Química Nova, Vol. 29 N°1 (2006) p. 100-104.
- [4] ARISTIDE, R. S. A., HONDA, E., MARONE, M. M. S., POLESELLO, G., SAITO, R. Y., GUIMARÃES, R. P., Avaliação radiográfica e densitométrica das próteses totais não cimentadas do quadril, *Rev. Bras. Ortopedia* _ Vol. 34, N° 8 – Agosto, (1999) p. 451-45.
- [5] BOBKOVA, N. M., ZAYATS, N. I., KOLONTAEVA, T. V., PUN'KO, G. N. e ZAKHAREVICH, G. B. , Porous Glass Ceramics Bioimplants, *Glass and Ceramics* Vol. 57 N° 11-12 (2000) p. 412-414.
- [6] BOHNER, M., New hydraulic cements based on a-tricalcium phosphate–calcium sulfate dihydrate mixtures, *Biomaterials* 25 (2004) p. 741–749.
- [7] ELLIOT, J.C., *Studies in Inorganic Chemistry* Vol. 18: Structure and Chemistry of the Apatites and Other Calcium Orthophosphates, Elsevier Science B.V., Amsterdam, 1994.
- [8] ENDERLE, R., GÖTZ-NEUNHOEFFER, F., GÖBBELS, M., MÜLLER, F. A. e GREIL, P. , Influence of a magnesium doping on the phase transformation temperature of β -TCP ceramics examined by Rietveld refinement, *Biomaterials* Vol. 26 (2005) p. 3379-3384.
- [9] GIBSON, I. R., AKAO, M., BEST, S. M. E BONFIELD, W. , Phase transformations of tricalcium phosphates using high temperature x-ray diffraction, *Bioceramics*, vol. 9(1996) 173-176.
- [10] HENCH, L. L.; WILSON, J. *Introduction to bioceramics*. Singapore:Word Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 1993, p. 1-15.

- [11] ITATANI, K., TAKAHASHI, M., HEWELL, F.S., AIZAWA, M., Effect of Metal-oxide addition on the Sintering of β -Calcium Orthophosphate, *J. of Material Science: Materials and Medicine*, Vol. 13 (2002) p. 707.
- [12] KANNAN, S., LEMOS, I.A.F., ROCHA, J.H.G. e FERREIRA, J.M.F., Synthesis and characterization of magnesium substituted biphasic mixtures of controlled hydroxyapatite/ β -tricalcium phosphate ratios, *Journal of Solid State Chemistry* 178 (2005) p. 3190–3196.
- [13] KAWACHI, E. Y., BERTRAN C. A., REIS, R. R. dos e ALVES, O. L., *Biocerâmicas: Tendências e Perspectivas de uma Área Interdisciplinar*, *Química Nova* 23, Vol. 4 (2000) p. 518.
- [14] KOÇ, N., TIMUÇIN, M. e KORKUSUZ, F. , Fabrication and characterization of porous tricalcium phosphate ceramics, *Ceramics International* 30 (2004) p. 205–211.
- [15] LEGEROS, R. Z. e LEGEROS, J. P. , Dense hydroxyapatite in HENCH, L. L.; WILSON, J. Introduction to bioceramics. Singapore:Word Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 1993, p. 1-15.
- [16] MEDVECK'Y, L'., STULAJTEROV'A, R. , PARILA'KA, L'., TRPCEVSKA', J., DURISIN, J. e BARINOV, S.M., Influence of manganese on stability and particle growth of hydroxyapatite in simulated body fluid, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* , In Press (2006).
- [17] MIRTCHI, A.; LEMAITRE, J.; TERAQ, N. Calcium phosphate cements: study of the α -tricalcium phosphate-monocalcium phosphate system. *Biomaterials*, v. 10,(1989.) p. 475-480.
- [18] PEARSON, J., TURKDOGAN, E. T. e FENN, E. M., *Journal of Iron Steel Institute*, Vol 176 1954 p 442.
- [19] RATNER, B. D., HOFFMAN, A. S., SCHOEN, F. J., e LEMONS, J. E., *Biomaterials science: an introduction to materials in medicine*, ACADEMIC PRESS, San Diego 1996.
- [20] RYU, H.S., YOUN, H.J., HONG, K.S., CHANG. B.S, LEE, C.K., CHUNG, S.S., An improvement in Sintering property of β -Tricalcium Phosphate by addition of calcium pyrophosphate, *Biomaterials* 14, Vol. 23 (2002) p. 909-914.
- [21] RYU, H.S., YOUN, H.J., HONG, K.S., KIM, S.J., LEE, D.H., CHANG. B.S, LEE, C.K., CHUNG, S.S., Correlation Between MgO Doping and Sintering Characteristics in

- Hydroxyapatite/ β -Tricalcium Phosphate Composite, *Rev. Engineering Materials, Bioceramics* 14, Vols. 218-220 (2002) 21.
- [22] SANTOS, L. A. , Desenvolvimento de Cimento de Fosfato de Cálcio Reforçado por Fibras para Uso na Área Medico-Odontológica, Tese de Doutorado, Unicamp Campinas-SP 2002.
- [23] SAYER, M., STRATILATOV, A. D., REID, J., CALDERIN, L., STOTT, M. J., YIN, X., MACKENZIE, M., SMITH, T. J. N., HENDRY, J. A. e LANGSTAFF, S. D. Structure and composition of silicon-stabilized tricalcium phosphate, *Biomaterials* Vol. 24 (2003) p. 369-382.
- [24] SENA, L. A., SADER, M. S., SOARES, G. A. e ROSSI, A. M. Deposição Eletroforética de Hidroxiapatita em Chapas de Titânio visando a Formação de uma camada Bioativa. *Revista Matéria*, v. 7, n. 2, (2002) p. 1-6.
- [25] SUN, L., BERNDT, C. C. e GREY, C. P. , Phase, structural and microstructural investigations of plasma sprayed hydroxyapatite coatings, *Materials Science and Engineering A360* (2003) p. 70-84.
- [26] TAKAHASHI, K., FUJISHIRO, Y., YIN, S. e SATO, T., Preparation and compressive strength of α -tricalcium phosphate based cement dispersed with ceramic particles, *Ceramics International* 30 (2004) p. 199–203.
- [27] WANG, C.X., ZHOU, X. e WANG, M., Influence of sintering temperatures on hardness and Young's modulus of tricalcium phosphate bioceramic by nanoindentation technique, *Materials Characterization* 52 (2004) p. 301– 307.
- [28] WILLIAMS, D.F. Definitions in biomaterials, *Progress in Biomedical Engineering*, v.4, 1987.

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)