



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 MAGNÉSIO COMO ADITIVO

ANDRÉA CRISTINE DE SOUZA CARNEIRO

Orientador: Prof. Dr. Wilson Acchar

Natal RN – 2007

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 MAGNÉSIO 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

ANDRÉA CRISTINE DE SOUZA CARNEIRO

Natal, 2007

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 MAGNÉSIO COMO ADITIVO

ANDRÉA CRISTINE DE SOUZA CARNEIRO

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. José Daniel Diniz Melo – UFRN

Dr. Nagib Francisco da Silva - CTGÁS

Prof. Dr. Carlos Alberto Alves Cairo

“As pessoas que vencem neste mundo são as que procuram as oportunidades que precisam e quando não as encontram, as criam”.

BERNARD SHAW

A Deus por ter me dado forças para superar as
dificuldades na realização deste trabalho.
Aos meus Pais e irmãos Patrícia, Reinaldo
e Thiago 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 meus familiares pelo incentivo e dedicação sempre dada a mim.

Aos amigos Ellysson André, Karla Haila e Joice Lopes pela ajuda e companheirismo durante a realização deste trabalho.

Aos bolsistas Antônio Carlos e Clawsio Rogério pela ajuda e dedicação

Ao Prof. Dr. Uílame Umbelino Gomes, coordenador do Laboratório de 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.

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

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

SUMÁRIO

	Pág
CAPÍTULO 1	
1 – INTRODUÇÃO	15
CAPÍTULO 2	
2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
2.1 Histórico	18
2.2 Biomateriais	19
2.2.1 Descrição	19
2.2.2 Aplicações	22
2.2.3 Biocompatibilidade e Biofuncionalidade	22
2.2.4 Classificação dos Biomateriais	23
2.3 Biomateriais Cerâmicos	25
2.3.1 Biomateriais à base de Fosfato de Cálcio	27
2.3.2 Fosfato Tricálcio - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	28
2.3.3 Estabilidade dos Fosfatos de Cálcio	30
2.3.4 Fases em Equilíbrio em Alta Temperatura	31
2.3.5 Efeito da adição de aditivos nas propriedades do TCP	34
CAPÍTULO 3	
3 - MATERIAIS E MÉTODOS	37
3.1 Materiais	37
3.2 Metodologia	38
3.2.1 Dilatometria	38

3.2.2 Sinterização	38
3.2.3 Difração de raios X.	38
3.2.4 Densidade e porosidade	38
3.2.5 Propriedades mecânicas	39
3.2.6 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	40
3.2.7 Microdureza Vickers	41

CAPÍTULO 4

4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO	43
4.1 Dilatometria	43
4.2 Análises térmicas	44
4.3 Difração de raios X	45
4.4 Densidade e porosidade	48
4.5 Propriedades mecânicas	49
4.6 Microscopia Eletrônica de Varredura	50
4.7 Microdureza Vickers	56

CAPÍTULO 5

5 – CONCLUSÕES	58
REFERÊNCIAS	61

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Aplicações clínicas das biocerâmicas (Hench & Wilson, 1993).....	26
Figura 2: Diagrama de fases do sistema CaO-P ₂ O ₅ em altas temperatura com ausência de água (DE GROOT et al., 1990).....	31
Figura 3: Diagrama de fases do sistema CaO-P ₂ O ₅ em altas temperaturas. p _{H₂O} =500mmHg (DE GROOT et al., 1990).....	32
Figura 4: Solubilidade de várias fases no sistema CaO-P ₂ O ₅ -H ₂ O em função do pH (CERAMTEC, 1997).....	33
Figura 5: Curvas dilatométricas para o TCP puro e o β-TCP com adição de (0,5,2 e 3%) pirofosfato de cálcio(Ca ₂ P ₂ O ₇), e densidade e porosidade para o TCP Puro sinterizados a 1100°C, 1150°C, 1200°C, 1350°C,1450°C, e1550°C.....	35
Figura 6: Fluxograma da metodologia empregada neste trabalho.....	37
Figura 7: (A) - Máquina Zwick/Roel Z2.5 para ensaios mecânicos utilizada no presente trabalho. (B) – Detalhe do dispositivo na realização de ensaio de flexão em 3 pontos.....	40
Figura 8: MEV CTGAS.....	41
Figura 9: Microdurômetro utilizado no presente trabalho.....	41
Figura 10: Análise dilatométrica das composições TCP, TCP+ 2% MgO e TCP + 5%MgO.....	43
Figura 11: Taxa de variação dimensional das composições TCP, TCP+ 2% MgO e TCP + 5%MgO.....	44
Figura 12: Curvas de TGA e DTA do TCP.....	45
Figura 13: Difratoograma de raios x do TCP Puro.....	46
Figura 14: Difratoograma de raios x do TCP + 0,5% MgO.....	46
Figura 15: Difratoograma de raios x do TCP + 2% MgO.....	47
Figura 16: Difratoograma de raios x do TCP + 5% MgO.....	47
Figura 17: Porosidade Aparente (%)......	48
Figura 18: Densidade Aparente (g/cm ³)......	49

Figura 19: Resistência a Flexão (MPa).....	50
Figura 20: Micrografia da superfície de fratura do A)TCP Puro, B)TCP + 0,5%MgO,C) TCP + 2%MgO e d)TCP + 5%MgO, prensado a quente a 1070°C.....	51
Figura 21: Micrografia da superfície polida do TCP Puro, TCP + 0,5%MgO, TCP + 2%MgO TCP + 5%MgO, prensado a quente a 1070°C (aumento de 1000x)	52
Figura 22: (A) Micrografia da superfície polida do TCP prensado a quente a 1070°C(aumento: 1000x); (B) análise por EDS do ponto A; (C) análise por EDS do ponto B.....	53
Figura 23: (A) Micrografia da superfície polida do TCP com adição de MgO prensado a quente a 1070°C (aumento: 1000x); (B) análise por EDS do ponto A; (C) análise por EDS do ponto B.....	54
Figura 24: A) Micrografia da superfície polida do TCP +5%MgO prensado a quente a 1070°C (aumento: 700x); B) mapeamento por EDS para o magnésio.....	55

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Biomateriais e Suas Aplicações (HELMUS e TWEDEN, 1995).....	22
Tabela 2 - Principais fosfatos de cálcio (adaptado de Elliot, 1994).....	29
Tabela 3 - Resultados obtidos da literatura para sinterização do β -TCP.....	35
Tabela 4 - Dureza das amostras.....	56

RESUMO

As cerâmicas de fosfato de cálcio (β -TCP) têm sido intensamente investigadas nos últimos anos devido as suas características bio - absorvíveis. Um fator limitante da aplicação destes materiais em implantes temporários é a sua baixa resistência mecânica. O tricalciofosfato apresenta uma transformação alotrópica $\beta \rightarrow \alpha$ em torno de 1250 °C, o que degrada significativamente sua resistência mecânica. Vários estudos têm sido realizados com o intuito de densificar este material nesta faixa de temperatura. O objetivo desse trabalho é estudar a influência da adição do aditivo (MgO) na sinterização do β -TCP. O método de processamento utilizado foi prensagem uniaxial a quente, teve por objetivo obter corpos densos. As amostras foram caracterizadas por meio de medidas de porosidade aparente e densidade aparente e termicamente por dilatométrica, análise termogravimétrica e térmica diferencial. Os corpos sinterizados foram caracterizados mecanicamente por resistência a flexão em 3 pontos, microdureza Vickers e análise da microestrutura. A adição do óxido de magnésio não ocasionou melhoria na resistência mecânica em relação ao material sem aditivo.

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

ABSTRACT

The tricalcium phosphate ceramics has been widely investigated in the last years due its bioresorbable behavior. The limiting factor of the application of these materials as temporary implants is its low strength resistance. The tricalcium phosphate presents an allotropic transformation $\beta \rightarrow \alpha$ around 1250 °C that degrades its resistance. Some studies have been developed in order to densify this material at this temperature range. The objective of this work is to study the influence of the addition of magnesium oxide (MgO) in the sintering of β -TCP. The processing route was uniaxial hot pressing and its objective was to obtain dense samples. 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, analyzed of the microstructure. The addition of magnesium oxide doesn't cause an improvement of the mechanical strength in relation to material without additive.

Keywords: tricalcium phosphate, sintering, hot pressing.

Capítulo 1

Introdução

1. INTRODUÇÃO

O aumento da expectativa de vida do homem, como consequência dos avanços da medicina, tem resultado no aumento da população de idosos e, conseqüentemente, das doenças relacionadas à velhice, dentre elas, as que afetam a estrutura óssea, como a osteoporose. Os problemas de estrutura óssea também atingem indivíduos jovens em sua fase mais produtiva, em decorrência de acidentes, notadamente automobilísticos e de trabalho. A magnitude destes problemas de saúde junto à população tem levado pesquisadores, à procura de materiais que possam substituir de forma apropriada os ossos danificados. As cerâmicas de fosfato de cálcio têm merecido lugar de destaque entre as biocerâmicas em estudo podendo-se destacar, dentre elas, o tricálcio fosfato – TCP ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$).

Este material apresenta biocompatibilidade, ausência de toxicidade local ou sistêmica, ausência de respostas a corpo estranho ou inflamações, aparente habilidade em se ligar ao tecido hospedeiro e alta taxa de bioabsorção (Hench e Wilson, 1993), essa biocompatibilidade destas biocerâmicas deve-se ao fato delas possuírem os mesmos constituintes básicos presentes na fase mineral dos ossos, assim como o fósforo e o cálcio em sua maioria (Kawachi e colaboradores, 2000), constituindo num promissor componente para materiais de implantes.

Entretanto, uma das desvantagens apresentadas por estas biocerâmicas é a reduzida resistência mecânica, o que restringe sua utilização a regiões que não requeiram altos esforços mecânicos. A baixa resistência mecânica encontrada no tricálcio fosfato está associada à limitação da sua temperatura de sinterização, que é dependente da composição química e se situa na faixa entre 1180°C e 1290°C (Ryu e colaboradores, 2002; Gibson e colaboradores, 1996; Enderle e colaboradores, 2005). Temperaturas superiores a essas levam a transformação alotrópica do TCP $\beta \rightarrow \alpha$, acarretando o surgimento de microtrincas e a redução da resistência mecânica.

Uma maneira de melhorar as propriedades mecânicas do β -TCP é a utilização de aditivos de sinterização, que irão proporcionar à obtenção de um corpo cerâmico denso a temperatura menores que esta de 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; Itatani e colaboradores, 2002).

Estudos têm sido realizados a fim de obter o β -TCP com altos valores de densidade e propriedades mecânicas fazendo uso de diversos aditivos (MgO , Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , $\text{C}_2\text{P}_2\text{O}_7$). Os resultados têm indicado que os esforços para melhorar o processo de densificação e as propriedades mecânicas através da reação do estado-sólido não tiveram sucesso. Por outro lado, alguns trabalhos descrevem o efeito benéfico da utilização de alguns aditivos na resistência mecânica do β -TCP. A melhoria da resistência mecânica reportada na literatura está associada possivelmente ao uso de amostras muito pequenas, da ordem de 18 mm. Pode-se dizer resumidamente que o aumento da densidade e resistência mecânica do β -TCP está associado basicamente a dois fatores: promoção da densificação através da formação da fase líquida e da estabilização da fase β -TCP a altas temperaturas.

O objetivo geral desse trabalho é a obtenção e caracterização da cerâmica de fosfato de tricálcico (β -TCP) com adição do óxido de magnésio (MgO), como aditivo de sinterização e o estudo da influência deste aditivo nas propriedades mecânicas e físicas.

Os objetivos específicos são avaliar o efeito da adição do óxido de magnésio na densificação do β -TCP sua influência sobre a temperatura de transformação $\beta \rightarrow \alpha$ e averiguar a formação ou não de fases secundárias oriundas do aditivo através da sinterização.

O trabalho está dividido em seis capítulos. O primeiro capítulo consiste na introdução, com a apresentação do trabalho, justificativa e os objetivos a serem alcançados; o segundo capítulo é constituído da revisão bibliográfica para fundamentação da parte teórica; enquanto que no terceiro capítulo, são apresentados a descrição da metodologia, os equipamentos e os materiais utilizados para o desenvolvimento do trabalho; no quarto são apresentados os resultados obtidos com suas respectivas discussões. No quinto apresentam-se as principais conclusões obtidas a partir do resultado e por fim no sexto e último capítulo as referências bibliográficas.

Capítulo 2

Revisão Bibliográfica

2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Histórico

A primeira utilização de um biomaterial registrada se refere a materiais de sutura em 4.000 aC. Em 1.000 aC, os registros noticiavam que os egípcios usavam placas de ouro para o reparo de lesões cranianas. Do império romano até a idade média, se noticiou a existência de membros artificiais. Os romanos, chineses e astecas usavam ouro na odontologia há mais de 2000 anos. Olhos de vidro e dentes de madeira têm sido usados durante o desenvolvimento da história. Contudo, a era dos biomateriais começou realmente no século XX com a introdução da assepsia e da esterilização (PARK, 1984; RATNER, 1996).

O progresso significativo da restauração de função e estrutura dos tecidos nos últimos 50 anos pode ser dividido em três campos diferentes:

- no campo biônico, ou seja, o uso de invenções mecânicas ou eletrônicas para substituir ou reparar órgãos e tecidos como dentaduras, óculos, membros artificiais, articulações artificiais, válvulas cardíacas, marca-passos, máquinas de diálise e bombas de insulina, que tiveram um desenvolvimento marcante no período pós-guerra.
- no campo do transplante de órgãos, tecidos ou células, já descritos no texto Sânscrito *Sushruta* em relação à pele de nariz e orelha. No século XVIII, já se entendia a anatomia e fisiologia humanas. No século XIX, se associou o conhecimento da origem microbiana e o desenvolvimento da anestesia, o que levou os avanços nas técnicas cirúrgicas. No século XX, o desenvolvimento de aparelhos cardíaco-pulmonares, poderosa tecnologia de imagens e ferramentas novas como o laser, levaram a uma alta sofisticação na ciência e engenharia cirúrgicas.
- no campo da estimulação da regeneração tecidual a partir de um tecido pré-existente (Engenharia de Tecidos). Isto é o mais desejável, pois a forma, a estrutura e a função são semelhantes ao tecido original (mimetismo), sendo assim biocompatíveis (Biocompatibilidade é a “habilidade de um material desencadear uma resposta apropriada no hospedeiro, quando utilizado para uma aplicação específica” (WILLIAMS, 1987).

Deve-se salientar que a utilização dos plásticos na odontologia acontece desde 1937 e que durante a Segunda Guerra Mundial, estilhaços de

polimetilmetacrilato (PMMA), derivados dos artificios de artilharia, atingiam acidentalmente os olhos dos aviadores e se implantavam ali, causando leve reação de corpo estranho. Iniciou-se então a utilização dos plásticos como biomateriais. Outro acontecimento importante foi a explosão dos eletrônicos e dos computadores em 1950, o que facilitou enormemente o campo das pesquisas e o desenvolvimento de novos materiais (RATNER, 1996; JONES, 2001).

Atualmente, os engenheiros e biólogos criam inventos e materiais biomimetizados para substituir funções dos sistemas biológicos como por exemplo corações artificiais, prótese de quadril e implantes de mama. Muitos destes sistemas têm impacto positivo no mercado, porém os materiais usados nestas terapias estão sujeitos à fadiga, fratura e desgaste e ainda podem ser tóxicos e causarem inflamação. Além disto, não remodelam com o tempo (um implante ósseo metálico não pode crescer com o paciente e não muda sua forma apropriadamente em resposta às cargas suportadas). Assim, eles não se comportam como órgãos e tecidos verdadeiros.

2.2 Biomateriais

2.2.1. Descrição

Os biomateriais são usados em dispositivos médicos, sobretudo naqueles que são temporários ou permanentemente implantados no corpo humano. O termo biomaterial foi definido na Conferência do Instituto Nacional de Desenvolvimento de Consenso em Saúde em 1982 como:

“Qualquer substância (outra que não droga) ou combinação de substâncias, sintética ou natural em origem, que possa ser usada por um período de tempo, completa ou parcialmente como parte de um sistema que trate, aumente ou substitua qualquer tecido, órgão ou função do corpo” (HELMUS E TWEDEN, 1995).

Eles podem ser definidos como substâncias de origens naturais ou sintéticas que são toleradas de forma transitória ou permanente pelos diversos tecidos que constituem os órgãos dos seres vivos. Eles são utilizados como um todo ou parte de um sistema que trata, restaura ou substitui algum tecido, órgão ou função do corpo (Mirtchi et al., 1989), ou ainda como um material não biológico utilizado em um

dispositivo médico, com intenção de interagir com sistemas biológicos (Williams, 1987).

Vários são os critérios que um material precisa atender para ser enquadrado como um biomaterial.

Isso significa que, no sentido mais amplo, são enquadrados nessa categoria todos os materiais empregados na medicina, odontologia, medicina veterinária e farmacologia, além daqueles que entram na forma de implantes em contato direto com o tecido do corpo. Uma definição prática é dada por Park, segundo o qual "biomateriais são tudo que, de modo contínuo ou intermitente, entra em contato com fluidos corpóreos, mesmo que esteja localizado fora do corpo" (Park, 1979). Assim, pinos e placas de fixação externas não são considerados biomateriais; bisturis, lâminas e demais instrumentos cirúrgicos, ao contrário, o são.

A seleção do material a ser utilizado deve levar em consideração as propriedades físicas, químicas e mecânicas do material. As principais propriedades que devem ser levadas em conta são:

- Resistência: aplicações que requerem alta resistência incluem enxertos de veia aorta, válvulas cardíacas, balões de angioplastia e implantes odontológicos e ortopédicos. Alguns desses dispositivos requerem propriedades bastante específicas;

- Módulo (elasticidade, cisalhamento): o módulo de cisalhamento de interesse para materiais como catéteres, que podem sofrer torque e fazer percursos tortuosos dentro dos vasos. Muitos elastômeros devem ter capacidade de se alongar com baixa carga, logo, devem ter baixo módulo de cisalhamento.

- Fadiga: os dispositivos que devem suportar esforços cíclicos sem permitir propagação de trinca são em sua maioria feitos de poliuretano, poliéster e metais em geral. Esses dispositivos funcionam em sua maioria como implantes ortopédicos, odontológicos e cardiovasculares.

- Rugosidade: em aplicações onde é desejado baixo atrito, como em implantes de juntas ortopédicas, utilizam-se materiais com acabamentos espelhados. Quando se deseja uma integração tecido-implante, como em implantes endoósseos, é desejada uma textura mais áspera.

- Taxa de permeação: dispositivos como lentes de contato requerem uma alta taxa de permeação de gases. Geralmente a permeação decresce com a

cristalinidade do material. Os hidrogéis são permeáveis à água e são muito utilizados como liberadores de drogas.

- Absorção de água: alguns materiais sofrem mudanças dramáticas em sua resistência à tração, à fadiga, à fluência, em seu módulo de elasticidade, cisalhamento quando ligeiramente umedecidos. A degradação também é afetada pela absorção de água: materiais hidrofílicos tendem a se degradar do interior para a superfície enquanto materiais hidrofóbicos tendem a ter primeiramente suas superfícies degradadas.

- Bioestabilidade: dispositivos como fios de sutura e liberadores de drogas devem ter sua degradação controlada, enquanto implantes permanentes devem ser estáveis.

- Bioatividade: a bioatividade se refere à propriedade inerente a alguns materiais de participarem em reações biológicas específicas. Camadas bioativas podem ser formadas a partir de moléculas que previnem coágulo sangüíneo ou iniciam a degradação enzimática de um trombo. Algumas superfícies negativamente carregadas iniciam a degradação de componentes complementares com o potencial para menores efeitos colaterais para tratamentos como diálise. A hidroxiapatita é muito utilizada como recobrimento para implantes endoósseos. Essa camada constitui uma superfície bioativa para o ancoramento de osso neoformado.

- Esterilização: o método de esterilização utilizado pode alterar o estado energético da superfície de um implante, alterando a resposta celular. Os polímeros podem ter suas propriedades negativamente alteradas quando esterilizados por irradiação com raios gama.

Além do critério de seleção de biomateriais citado acima é importante também basear-se, principalmente na aplicação a que se destinam. Por exemplo, para dispositivos que fiquem em contato com o sangue, esses materiais são:

- componentes de dispositivos extracorpóreos que removem e retornam sangue do corpo;
- dispositivos que são inseridos em um vaso sanguíneo;
- dispositivos que ficam permanentemente implantados.

Para dispositivos de aplicações em tecidos moles, os materiais aumentam ou redefinem o tecido (ex.: implantes de seios e implantes faciais). Em aplicações ortopédicas e odontológicas, os materiais são componentes de implantes estruturais

(ex.: próteses de juntas e implantes de raiz de dentes) ou são usados para reparar defeitos ósseos (ex.: parafusos e pinos inseridos em osso).

2.2.2. Aplicações

Os principais avanços no campo dos biomateriais têm ocorrido principalmente devido ao aumento do número de pacientes, em função do aumento da população e da expectativa de vida, que necessitam obter melhora na qualidade de vida.

A Tabela 1 lista os tipos de biomateriais usados em diferentes aplicações: cerâmico-inorgânicos/inorgânicos/vidros.

Tabela 1 Biomateriais e Suas Aplicações (HELMUS e TWEDEN, 1995).

Cerâmicas, inorgânicos e vidros	
Vidros bioativos	Ligação óssea, cirurgia reconstrutiva
Vitro-cerâmicas bioativas	Ligação óssea, cirurgia reconstrutiva
Alumina de alta densidade	Implantes odontológicos e ortopédicos
Hidroxiapatita	Ligação óssea, cirurgia reconstrutiva
Alumina monocristalina	Implantes ortopédicos e odontológicos
Fosfatos tricálcios	Reparo ósseo
Zircônia	Implantes ortopédicos e odontológicos
Hidroxiapatita de baixa densidade	Implantes ósseos, cirurgia reconstrutiva

Os biomateriais devem ser isentos de produzir qualquer resposta biológica adversa local ou sistêmica, ou seja: o material deve ser não-tóxico, não-carcinogênico, não-antigênico e não-mutagênico.

2.2.3. Biocompatibilidade e Biofuncionalidade

O termo biocompatibilidade foi redefinido em 1987 por Williams como sendo a habilidade de um material desempenhar com uma resposta tecidual apropriada em uma aplicação específica (WILLIAMS, 1992A).

Biocompatibilidade significa que o material e seus possíveis produtos de degradação devem ser tolerados pelos tecidos envoltórios e não devem causar prejuízos ao organismo a curto e longo prazo. Para que um material seja aceito

cl clinicamente como um material de implante, ele precisa atender a alguns requisitos fundamentais:

- o material deve ser biocompatível, ou seja, sua presença não deve causar efeitos nocivos no local do implante ou no sistema biológico;
- os tecidos não devem causar a degradação do material, como, por exemplo, corrosão em metais, a não ser de forma tolerável;
- o material deve ser biofuncional, ou seja, deve ter as características adequadas para cumprir a função desejada, pelo tempo desejado;
- o material deve ser esterilizável.

Paralelamente à biocompatibilidade, é importante que o implante permita o desempenho imediato e com êxito da função específica (estática e dinâmica) da parte do corpo que está sendo substituída. Esta característica está embutida no conceito de **biofuncionalidade** (Ravaglioli, 1992).

Nesse conceito estão incorporados, também, os problemas associados à degradação química dos materiais, visto que o meio fisiológico pode ser bastante agressivo - mesmo aos materiais considerados extremamente inertes quimicamente, levando à redução da eficiência do implante.

2.2.4 Classificação dos Biomateriais

Os biomateriais podem ser classificados de acordo com o seu comportamento fisiológico em (Hench & Wilson, 1993):

Biotoleráveis, materiais apenas tolerados pelo organismo, sendo isolados dos tecidos adjacentes por meio da formação de camada envoltória de tecido fibroso. Esta camada é induzida por meio da liberação de compostos químicos, íons, produtos de corrosão e outros por parte do material implantado. Quanto maior a espessura da camada de tecido fibroso formada, menor a tolerabilidade dos tecidos ao material. Os materiais biotoleráveis são praticamente todos os polímeros sintéticos assim como a grande maioria dos metais.

Bioinerte, materiais também tolerados pelo organismo, mas em que a formação de envoltório fibroso é mínima, praticamente inexistente. O material não libera nenhum tipo de componente ou, mais realisticamente, o faz em quantidades mínimas. A quantidade de células fagocitárias na interface é mínima, a resposta

fagocítica será passageira e uma fina cápsula tomará lugar após o implante. Em alguns casos esta camada é praticamente imperceptível.

São materiais menos suscetíveis a causar uma reação biológica adversa devido a sua estabilidade química em comparação com outros materiais. Como exemplos, pode-se citar: carbono, alumina e zircônia (DUCHEYNE E KOHN, 1992). A alumina e a zircônia são mais usadas em superfícies de juntas artificiais sujeitas à fricção por causa da sua boa resistência ao desgaste.

As cerâmicas são quimicamente muito estáveis e, portanto, muito pouco prováveis de ter uma resposta biológica adversa. As cerâmicas bioinertes mais empregadas como biomateriais são: cerâmicas à base de carbono, alumina e zircônia.

Bioativos, materiais em que ocorrem ligações de natureza química entre material e tecido ósseo (osteointegração). Em função da similaridade química entre estes materiais e a parte mineral óssea, os tecidos ósseos se ligam a eles, permitindo a osteocondução por meio do recobrimento por células ósseas.

A bioatividade é uma propriedade de formar tecido sobre a superfície de um biomaterial e estabelecer uma interface capaz de suportar cargas funcionais (DUCHEYNE E KOHN, 1992). O conceito de bioatividade foi introduzido com respeito aos biovidros através da seguinte hipótese: “A biocompatibilidade de um material para implante é ótima se o material proporciona a formação de tecidos normais na sua superfície e, adicionalmente, se ele estabelece uma interface contínua capaz de suportar as cargas que normalmente ocorrem no local da implantação” (KOHN E DUCHEYNE, 1992). Três classes de materiais cerâmicos parecem cumprir esse papel: vidros bioativos e vitro-cerâmicas, cerâmicas de fosfato de cálcio e compósitos desses vidros e cerâmicas com fases inertes.

Absorvíveis, materiais que, após certo período de tempo em contato com os tecidos, acabam sendo degradados, solubilizados ou fagocitados pelo organismo. Tais materiais são extremamente interessantes em aplicações clínicas em função de ser desnecessária nova intervenção cirúrgica para a retirada do material de implante. Os principais exemplos desses materiais são o fosfato tricálcico (TCP) e o ácido polilático.

DESCOUTS et al. (1995) incluem ainda a categoria de materiais bioartificiais. Esses materiais podem ser definidos como sendo uma combinação de materiais sintéticos e células vivas.

Materiais bioreativos: os metais utilizados em ortopedia e em implantodontia dominam essa classe de materiais. No entanto, a maioria dos biomateriais metálicos não é bioreativa, ficando mais próxima à classe dos materiais bioinertes. A biocompatibilidade dos metais e ligas é baseada na formação de uma camada fina e aderente de óxido estável.

Cada classe de metal deve ter sua composição química bem controlada a fim de que não haja degradação química da camada de óxido nem das propriedades mecânicas do metal ou liga metálica. Os principais metais utilizados como biomateriais são divididos em três classes: ligas ferrosas (aços inoxidáveis), ligas à base de cobalto e ligas à base de titânio. Os metais classificados como bioreativos ficam no limite entre os materiais bioinertes e os bioativos. Esses metais adquirem bioatividade após um tratamento de ativação de superfície do seu óxido. São eles o titânio, o nióbio e o tântalo.

2.3. Biomateriais Cerâmicos

Os materiais cerâmicos foram utilizados pela primeira vez como biomateriais há cerca de 25 anos. Inicialmente, a atenção era voltada para o desenvolvimento de tipos que provocassem uma mínima ou nenhuma reação do tecido, características típicas destes materiais em meios agressivos. Mas, com o decorrer do tempo e o aumento do conhecimento na área dos materiais cerâmicos, geraram-se propostas conceitualmente opostas: as biocerâmicas deveriam provocar reações de formação de tecido e, se possível, com a formação de uma ligação íntima entre a cerâmica e os tecidos. Exemplos de aplicações clínicas de biocerâmicas são mostradas na Figura 1.

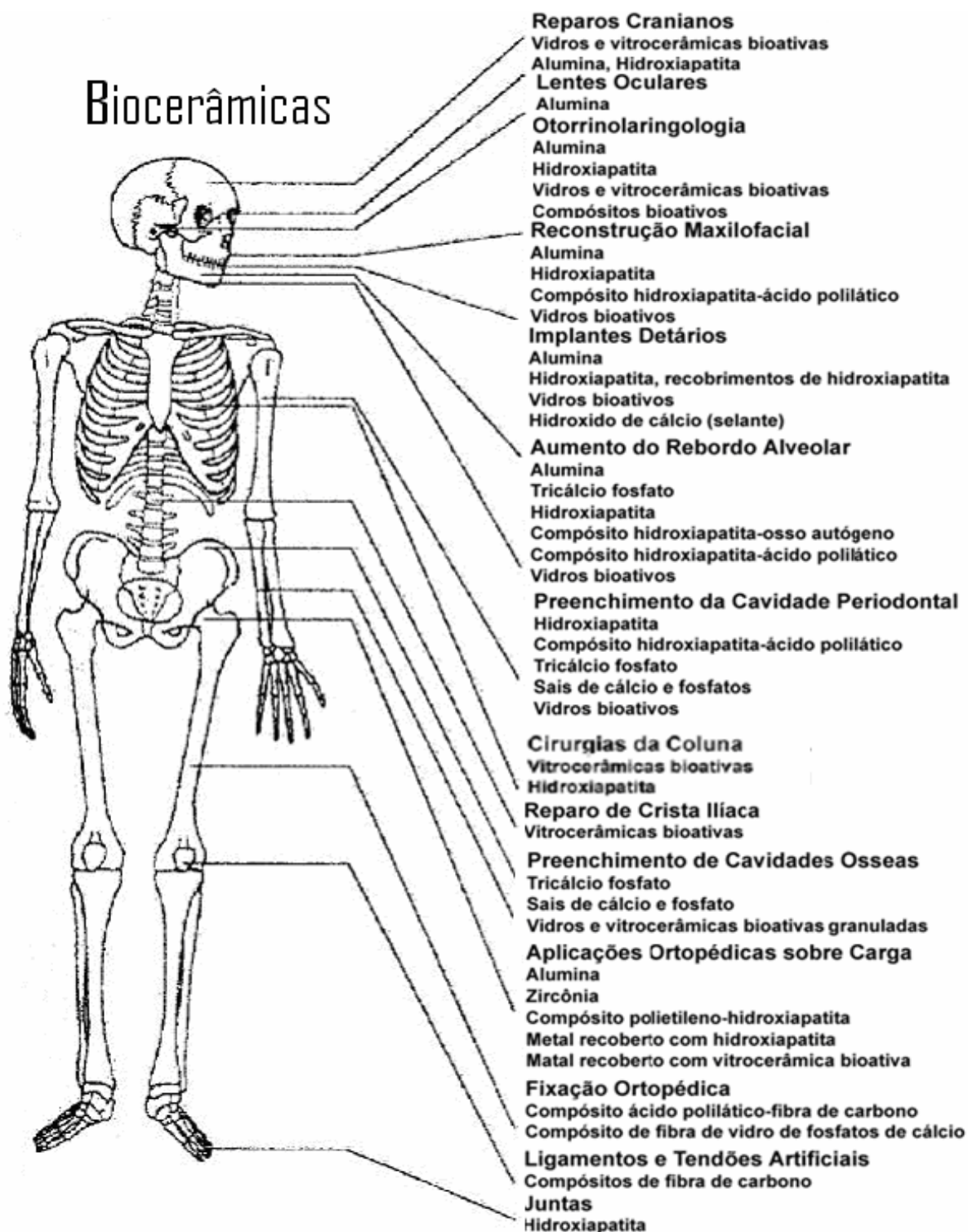


Figura 1. Aplicações clínicas das biocerâmicas (Hench & Wilson, 1993).

2.3.1 Biomateriais à base de Fosfato de Cálcio

O primeiro relato sobre a utilização com sucesso de uma combinação de materiais CaP como reparo de defeitos ósseos aconteceu em 1920. O segundo relato foi publicado por outros pesquisadores 30 anos depois e sugeria que a HA ou a fluorapatita fossem utilizadas para implantes ósseos e dentários. Entre 1976 e 1986, trabalhos foram feitos para o desenvolvimento e comercialização de CaP (principalmente HA) como biomaterial para reparo, substituição e aumento de ossos.

Aproximadamente em 1980, foram relatadas aplicações clínicas de materiais de CaP (HA e TCP) em Odontologia. Partículas de CaP foram usadas para reparo de defeitos ósseos criados em cães e para aumento da crista óssea alveolar. Cilindros densos de HA foram usados para implantes imediatos após extração dentária, como substitutos para a raiz do dente extraído. A HA era preparada por precipitação e sinterização a 1000°C ou preparada por síntese de reagentes químicos e formava TCP.

Nas duas décadas posteriores, os biomateriais de CaP foram largamente utilizados em aplicações ortopédicas e odontológicas como reparos de defeitos ósseos, aumento e manutenção de cristas ósseas alveolares, recolocação de raiz dentária imediata, implantes auriculares, fusão espinhal e recobrimentos em implantes dentários e ortopédicos (LEGEROS, 2002).

A fabricação de estrutura mineralizada é um fenômeno largamente difundido entre os organismos vivos como, por exemplo, a fabricação de cascas de ovos, de moluscos, de crustáceos, carapaças, espinha dorsal, ossos e dentes. Estes biocompósitos cerâmicos consistem de montagens laminadas de macromoléculas com fases inorgânicas bem ordenadas, ricas em cálcio, resultando em produtos de morfologia e propriedades únicas. Baseados nos dados colhidos dos sistemas de caracterização, o processo de mineralização pode ser descrito em quatro etapas: a fabricação do substrato (matriz e íons), a nucleação na superfície (associada à agregação e à aglomeração), o crescimento na solução e a mineralização (RODRIGUEZ-CLEMENTE, 1998; ARIAS e FERNÁNDEZ, 2001; LEGEROS, 2002).

As combinações de CaP são o constituinte inorgânico principal dos tecidos duros como dentes e ossos e podem estar organizados em várias fases diferentes como: fosfato de cálcio dibásico anidro (CaHPO_4); fosfato de cálcio dibásico diidratado ($\text{CaHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$); fosfato de cálcio tribásico ou fosfato tricálcico

[Ca₃(PO₄)₂]; fosfato de cálcio amorfo [Ca₃(PO₄)₂ · x H₂O]; fosfato octacálcio [Ca₈H₂(PO₄)₆ · H₂O]; fosfato tetracálcico [Ca₄O(PO₄)₂]; HA e fluorapatita ou apatita FA[Ca₅(PO₄)₃ · F]. Destas combinações, a HA é a molécula mais freqüente e mais estável. A estabilidade relativa da HA acontece em pH acima de 4,2.

Os trabalhos atuais procuram a melhor rota de síntese, utilização de pequeno número de reagentes, simplicidade de técnica, baixo tempo de mistura e otimização de parâmetros.

O objetivo é conseguir uma grande quantidade de material formado a custo baixo.

2.3.2 FOSFATO TRICÁLCIO - Ca₃(PO₄)₂

O TCP pode existir sobre três fases polimórficas:

1º) O β-TCP é romboédrica estável da temperatura ambiente a 1120°C e na temperatura ambiente sua densidade é 3,07 g/cm³.

2º) α-TCP é monoclinico estável na faixa de temperatura 1120° a 1470°, e na temperatura ambiente sua densidade é 2,86 g/cm³.

3º) α'-TCP é estável de 1470° para seu ponto de fusão de 1756°C, sua estrutura cristalina não é bem conhecida.

Dentre os três polimorfos acima, o β-TCP é que possui maior estabilidade. Entretanto a metaestabilidade, baixa densidade da estrutura α-TCP é mais reativa, o qual sugere que a bioatividade da cerâmica bifásica α+ β pode ser controlada pela modificação α →β.

Os fosfatos de cálcio são basicamente sais de ácido fosfórico, ou ortofosfórico, (H₃PO₄) e assim podem formar compostos contendo os íons H₂PO₄⁻, HPO₄²⁻ ou PO₄³⁻. Dentre estes, os íons HPO₄²⁻ e PO₄³⁻ ocorrem na fase mineral dos ossos e dentes. 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 (P₂O₇⁴⁻, 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 lista os principais fosfatos de cálcio (Elliot, 1994; Ratner e colaboradores, 1996).

Tabela 2 - Principais fosfatos de cálcio (adaptado de Elliot, 1994).

Nome	Formula 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-}

TCP é um CaP com a fórmula $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ e tem sido alvo de atenção como um biomaterial absorvível. Algumas vezes, é encontrado em ossos e em lesões de cárie. Seu cristal é romboédrico com as medidas de $a = 10,43\text{Å}$ e $c = 37,37\text{Å}$ e apresenta imperfeições na estrutura que levam a grande instabilidade. Mesmo assim é detectado por DRX (OKAZAKI, 1989). O tamanho das partículas e suas propriedades variam de acordo com os parâmetros de síntese.

Tecidos humanos porosos apresentam HA e β - TCP. Assim, o β - TCP é, em geral, utilizado em cirurgia bucal como substituto para o osso associado a outros materiais, pois apresenta propriedades superiores à HA pura como osteocondução e osteoindução pela sua biodegradabilidade. Nestes casos, forma-se osso nos poros do material e, a medida que o β - TCP dissolve, mais osso é formado (YANG, 1998; RAYNAUD, 2002; PEÑA, 2003).

O β -TCP está quase sempre associado à sínteses de HA sendo observado em tratamentos térmicos inferiores à 1100°C (ARENDS, 1987; YANG, 1998;

RAYNAUD, 2002; FUJITA, 2003; PEÑA, 2003). A imagem do β -TCP tratado termicamente a esta temperatura aparece na figura 3.19.

Alguns CaP como β -TCP são considerados absorvíveis, isto é, dissolvem sob condições fisiológicas e a vantagem disto é que eles podem ser usados como biomateriais para serem assimilados pelo organismo. Com exceção da HA, estes biomateriais são colocados em defeitos ósseos e são substituídos por osso gradativamente. Dependendo do método de síntese e da estequiometria, a ordem de solubilidade é a seguinte (ARENDS, 1987; LEGEROS, 2002; KLEIN, MÜLLER e GREIL, 2004): CaP amorfo > fosfato dicálcico > fosfato tetracálcico > α -TCP > β -TCP >> HA. Segundo MAVROPOULOS, a dissolução na água depende da razão Ca / P e no estágio inicial acontece a liberação de Ca da superfície e depois do PO_4 .

O β -TCP pode ser conseguido como produto de decomposição da HA em tratamentos térmicos que se aproximem de 850°C (ARENDS, 1987) e obtido com porosidade ideal. Além disto, é facilmente obtido em reações químicas com reagentes em estado sólido (YANG e WANG, 1998).

2.3.3 ESTABILIDADE DOS FOSFATOS DE CÁLCIO

A inserção de um implante no corpo humano causa interações entre a superfície do implante e os líquidos corporais. Na interface, acontecem reações em escala molecular do tipo dissolução de íons do material, desorção, adsorção e desnaturação de proteínas (KLEIN et al., 1993).

No caso da superfície em contato com os fluidos corporais ser um fosfato de cálcio, pode ocorrer reabsorção do mesmo ou transformação em outro fosfato de cálcio mais estável. Os materiais biodegradáveis são utilizados para promover o crescimento de osso. Sua taxa de reabsorção deve ser igual à taxa de crescimento ósseo.

Os mecanismos de biodegradação dos fosfatos de cálcio permanecem não estabelecidos completamente. A solubilidade dos fosfatos de cálcio é geralmente medida em soluções tampão. A dissolução in vitro depende, dentre outros fatores, do pH, do tipo, da concentração e do grau de saturação da solução tampão, da composição e cristalinidade dos fosfatos de cálcio. A ordem de solubilidade de alguns dos fosfatos de cálcio é a seguinte: **ACP>TTCP> α -TCP> β -TCP>AP>HA**

(HELMUS E TWEDEN, 1995). Essa diferença reflete a influência da composição nas propriedades cristalográficas dos fosfatos de cálcio.

Já que as aplicações dos fosfatos de cálcio envolvem contato com água e outros componentes presentes nos líquidos corporais, é importante se conhecer a estabilidade dos mesmos em solução aquosa.

2.3.4 FASES EM EQUILÍBRIO EM ALTA TEMPERATURA

As condições onde a sinterização ocorre, envolvem temperaturas entre 1000 e 1500°C. A Figura 2 mostra as fases em equilíbrio à pressão atmosférica, na ausência de água: fosfato tetracálcio (C_4P), alfa-fosfato tricálcio ($\alpha-C_3P$), monetita (C_2P) e misturas de óxido de cálcio (CaO) e α -fosfato tricálcio. Observa-se que a hidroxiapatita não é estável nessas condições. Se a pressão de vapor for aumentada de 0 para 500mmHg, o diagrama de equilíbrio é o mostrado na Figura 3, onde se observa uma grande variedade de misturas contendo apatita (Ap) (DE GROOT et al., 1990).

É difícil prever quais fases estarão presentes à temperatura ambiente, já que os diagramas termodinâmicos não levam em consideração a cinética.

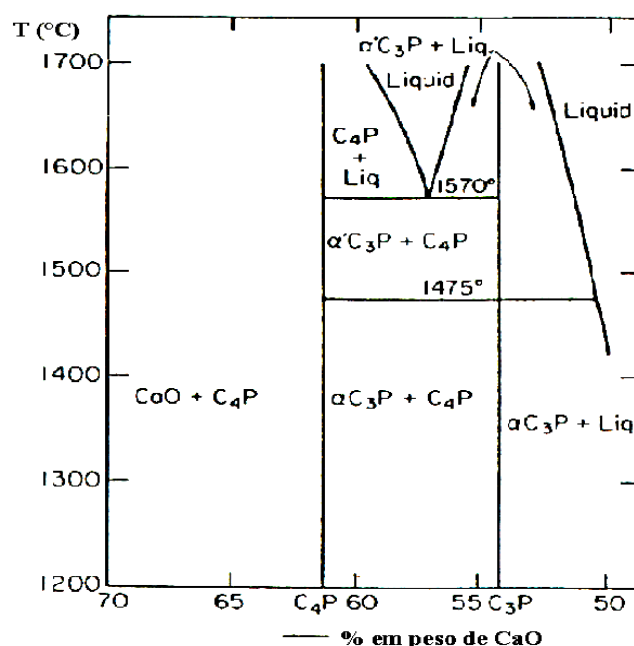


Figura 2 Diagrama de fases do sistema $CaO-P_2O_5$ em altas temperaturas com ausência de água (DE GROOT et al., 1990).

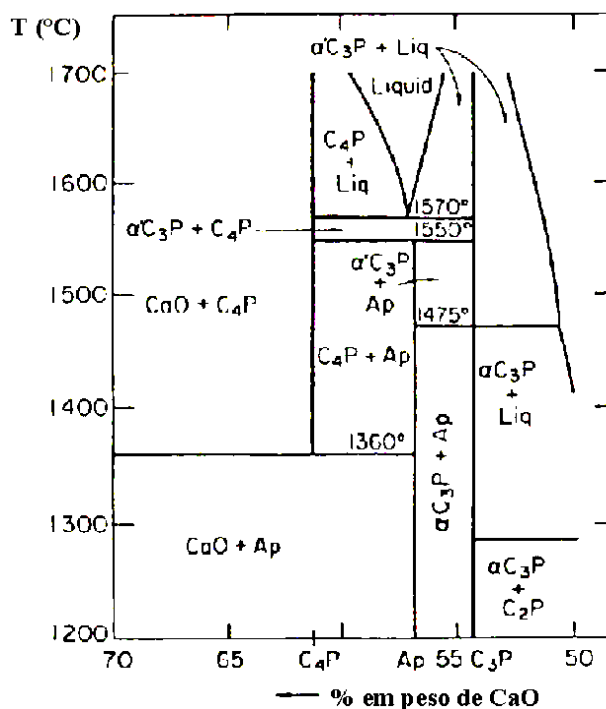
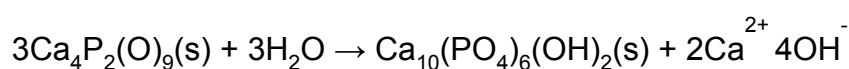
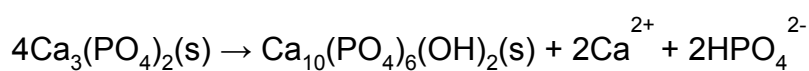


Figura 3 Diagrama de fases do sistema CaO-P₂O₅ em altas temperaturas.

pH₂O=500mmHg (DE GROOT et al., 1990).

A estabilidade dos fosfatos de cálcio à temperatura ambiente e em soluções aquosas é determinada pelo pH, como é ilustrado na Figura 4. Observa-se que em pHs inferiores a 4,8 a fase mais estável (nas condições da Figura 4) é fosfato dicálcio, monetita (CaHPO₄), ao passo que em pHs superiores a 4,8 a fase mais estável é a hidroxiapatita.

Fatores como temperatura e potencial aplicado entre eletrodos podem alterar esses valores de pH. As fases termodinamicamente instáveis que são formadas em altas temperaturas mantêm sua composição em temperatura ambiente graças à baixa cinética de reações de estado sólido em baixas temperaturas. Essas fases reagem somente em sua superfície, causando o aparecimento de uma fina camada superficial sobre a fase instável. As fases instáveis mais relevantes são Ca₃(PO₄)₂ (β-fosfato tricálcio) e Ca₄P₂O₉ (fosfato tetracálcio). Essas reações podem ser descritas como (DE GROOT et al., 1990):



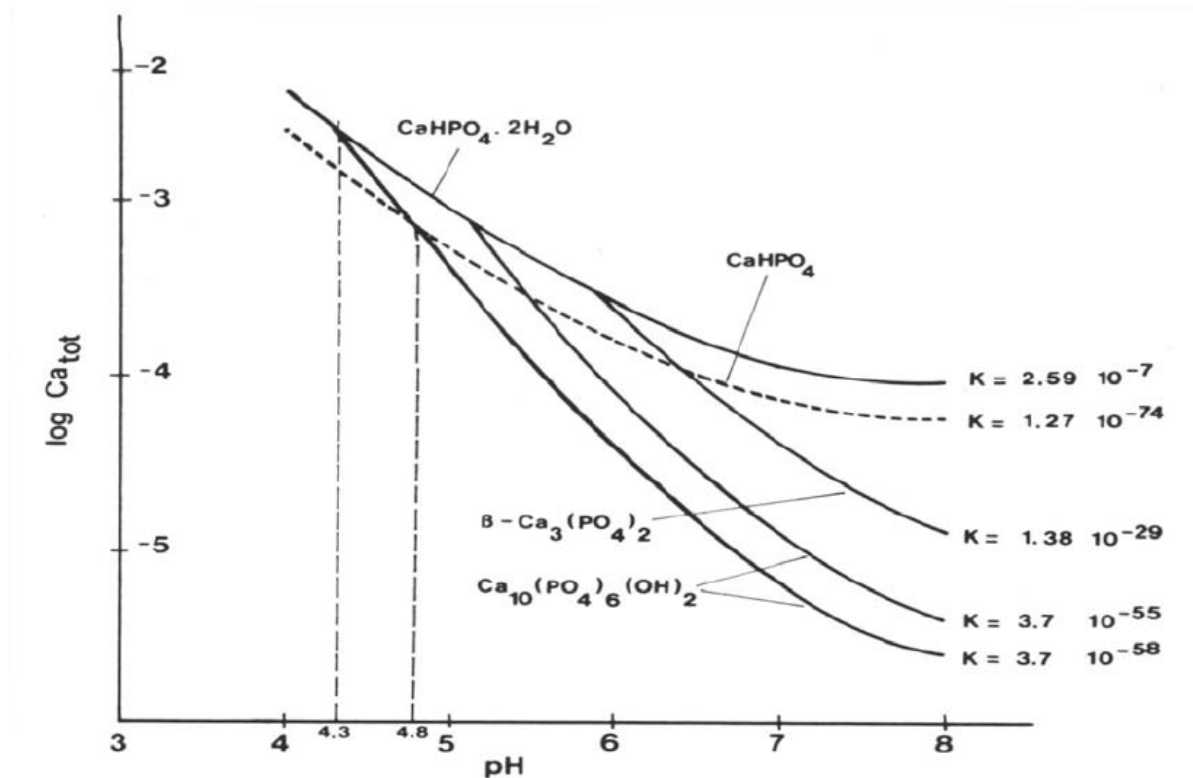
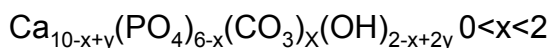
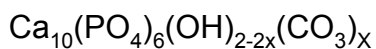


Figura 4 Solubilidade de várias fases no sistema $\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$ em função do pH (CERAMTEC, 1997).

Vários íons presentes no meio fisiológico podem ser incorporados à rede da hidroxiapatita, dando origem as carbonato apatitas, fluorapatitas, apatitas com substituições parciais de sódio, apatitas com substituições parciais de potássio, dentre outras. Essa incorporação pode dar origem a substituição parcial dos íons. Fórmulas genéricas para essas substituições são como (DE GROOT et al., 1990):



Como se pode observar, a substituição parcial pode se dar somente no grupo OH^- ou em ambos os grupos, OH^- e PO_4^{3-} . As incorporações de magnésio acontecem também no fosfato tricálcio, gerando fosfato tricálcio contendo magnésio, sendo essa fase mais estável do que o fosfato tricálcio puro.



2.3.5 EFEITO DA ADIÇÃO DE ADITIVOS NAS PROPRIEDADES DO TCP

O β -TCP apresenta certa limitação em seu processamento devido à baixa temperatura de transformação de fase polimórfica ($\beta \rightarrow \alpha$), o que ocorre por volta da temperatura de 1180°C. Quando ocorre essa transformação polimórfica (α), o β -TCP, sofre uma mudança de densidade ($3,07\text{g/cm}^3 \rightarrow 2,87\text{g/cm}^3$) e estrutura cristalina (romboédrica \rightarrow monoclínica), isso leva a uma expansão da sua estrutura ocasionando microtrincas com a consequente redução das propriedades mecânicas (Elliot, 1994, Ryu e colaboradores, 2002).

Para evitar estes defeitos a solução seria sinterizar o β -TCP a temperaturas inferiores a esta transformação, mas a essa temperatura não se consegue obter corpos densos. Vários estudos estão sendo feitos com o objetivo de melhorar esse comportamento. Estudos mostram que o óxido de magnésio (MgO) estabiliza o β -TCP, fazendo que esta fase ocorra a temperaturas maiores (superiores a 1300°C) que para o TCP Puro, também foi observado que esta transformação ocorre em uma faixa de temperatura e não em uma única, podendo haver formação de fase secundária. (Enderle e colaboradores, 2005).

Ryu e colaboradores (2005) reportam que outros fosfatos de cálcio podem ser utilizados, como o pirofosfato de cálcio ($\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$), como mostrado na figura 5; sua análise dilatométrica a temperatura de transformação para fase alfa em amostras com pirofosfato de cálcio ($\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$), foi elevada para 1250°C e também uma expansão volumétrica e uma diminuição da taxa de contração do material, esse deslocamento do aumento da temperatura possibilitou a obtenção de corpos densos com 95% de densidade relativa a uma temperatura de sinterização de 1200°C.

O efeito de diversos metais óxidos no β -TCP foi investigado nos estudos de Itatani e colaboradores (2002), mostrado na tabela 3 sendo observado formação de fases cristalinas a temperatura de 1070°C com presença de alguns óxidos. Composições de TCP com 10% em mol de Li_2O , CaO e MgO obtiveram formação de hidroxiapatita após a sinterização. A adição de BaO , estabilizou a fase alfa a uma temperatura de 1070°, Com adição de 10% em mol de Fe_2O_3 , observou um aumento na densidade do β -TCP, chegando a 98,7% e também formação de fase líquida .

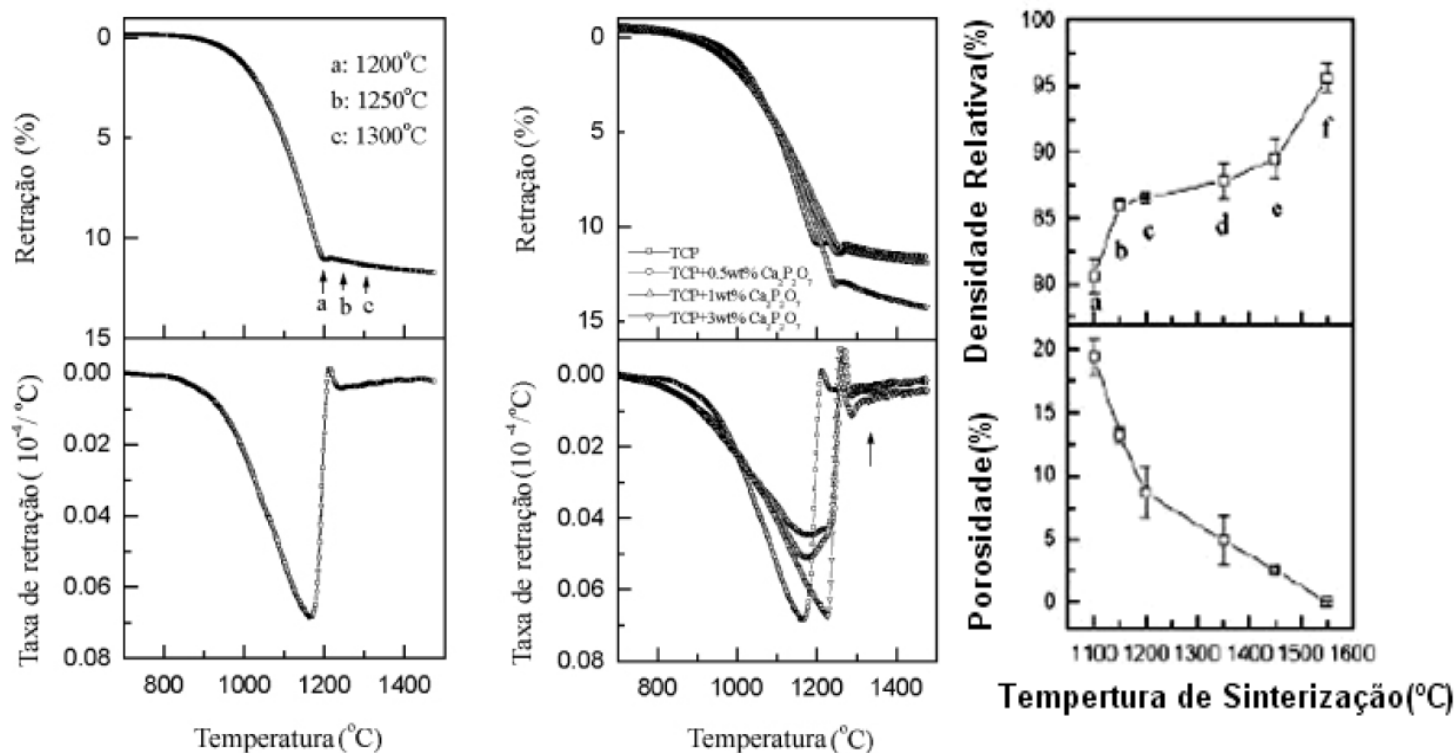


Figura 5- Curvas dilatométrica para o TCP puro e o β -TCP com adição de (0,5,2 e 3%) pirofosfato de cálcio($\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$), e densidade e porosidade para o TCP Puro sinterizados a 1100°C, 1150°C, 1200°C, 1350°C,1450°C, e1550°C

Tabela 3 Resultados obtidos da literatura para sinterização do β -TCP. (Itatani e colaboradores(2002)).

	Aditivo / quantidade	Condição de sinterização	Densidade relativa (%)
β -TCP	Li_2O / 10% Mol ^a	1070°C – 5 horas	84,7
β -TCP	Na_2O / 10% Mol ^a	1070°C – 5 horas	85,3
β -TCP	MgO / 10% Mol ^a	1070°C – 5 horas	89,6
β -TCP	CaO / 10% Mol ^a	1070°C – 5 horas	82,9
β -TCP	Fe_2O_3 / 10% Mol ^a	1070°C – 5 horas	98,7
β -TCP	SiO_2 / 10% Mol ^a	1070°C – 5 horas	93,2
β -TCP	$\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ / 3% massa ^b	1200°C – 2 horas	95
β -TCP/HA	MgO / 1% massa ^c	1300°C – 2 horas	99

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

Capítulo 3

Materiais e métodos

3 - MATERIAIS E MÉTODOS

Os materiais e a metodologia utilizados neste trabalho estão mostrados no fluxograma a seguir:

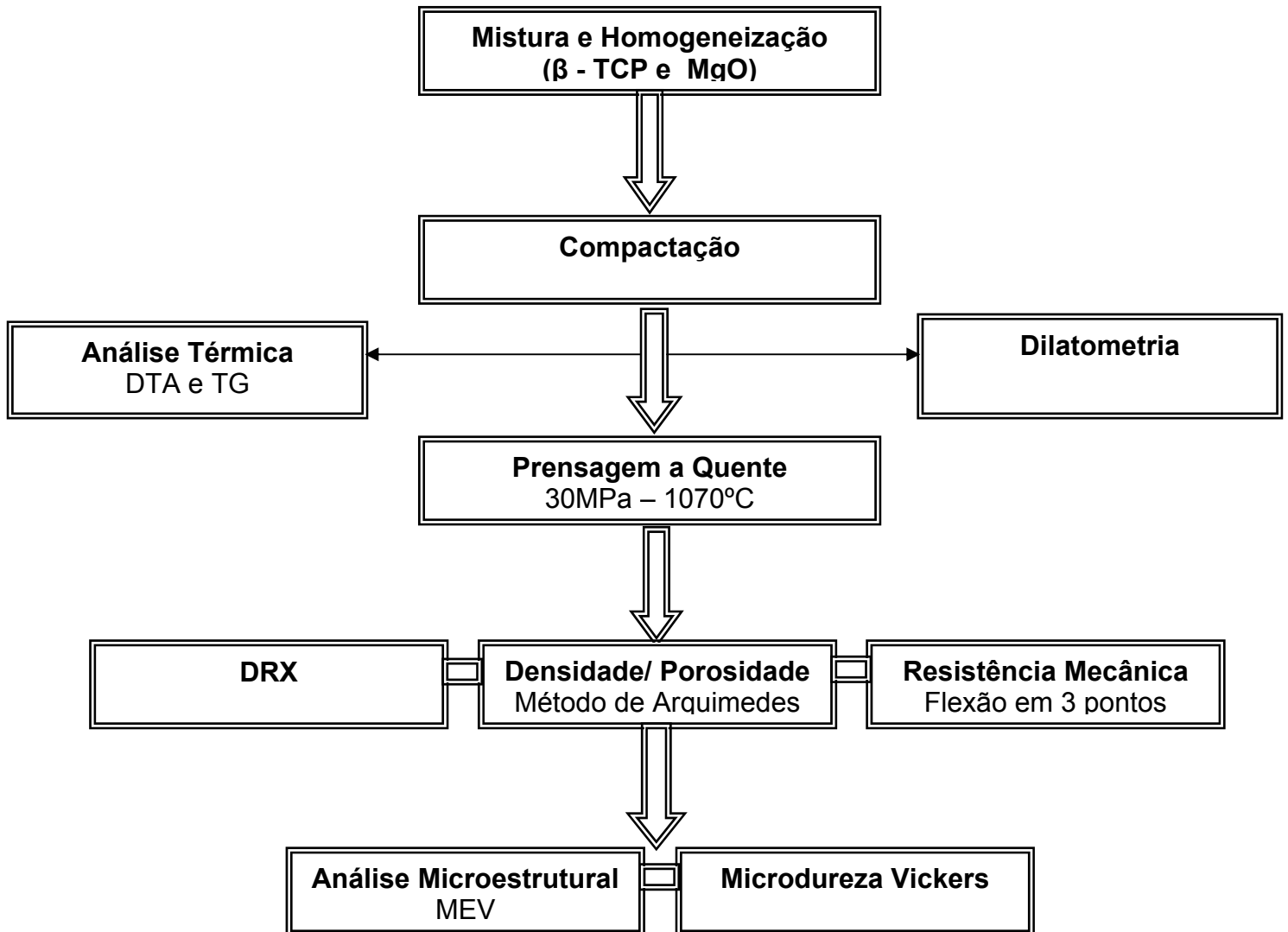


Figura 6. Fluxograma da metodologia empregada neste trabalho.

3.1 – Materiais

Os materiais usados nesse trabalho foram o tricalciofosfato (β - $(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2)$), da Dudenheim Chemische Fabrik, Alemanha e o óxido de magnésio (MgO) da Aldrich.

3.2 – Metodologia

3.2.1 - Dilatometria

As análises dilatométricas foram realizadas em um dilatômetro RB 115 da BP Engenharia com o objetivo de estudar o efeito do aditivo na temperatura de sinterização (1070°C) da composição e na variação dimensional dos corpos de prova e uma possível formação de fase líquida. As amostras foram inicialmente prensadas em uma matriz cilíndrica de diâmetro 8mm à uma pressão de 50MPa. As composições estudadas foram: TCP puro, TCP+ 2% MgO e TCP + 5% MgO.

3.2.2 - Sinterização

Amostras foram processadas por prensagem a quente na temperatura de 1070° C em atmosfera de argônio, sob uma pressão de 30 MPa durante 1 hora, no Centro Técnico Aeroespacial , São José dos Campos.

3.2.3 – Difração de raios x

Para a identificação das fases cristalinas formadas durante o processo de sinterização, foi utilizada a técnica de difração de raios x em um difratômetro modelo XRD – 6000 SHIMADZU (radiação cobre $k\alpha$, no intervalo de $10^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$) nos pós das amostras obtidas após sinterizados. A técnica teve como objetivo analisar a influência da adição óxido de magnésio como formador de novas fases cristalinas, assim como, a ocorrência da transformação $\beta \rightarrow \alpha$.

3.2.4 - Densidade e porosidade aparente

Os valores de densidade e de porosidade aparente das amostras prensadas a quente foram obtidos utilizando o princípio de Arquimedes. Esta técnica consiste em se medir a massa dos corpos de prova secos (M_s), a massa dos corpos saturados com água destilada (M_U) e a massa dos corpos imersos em água destilada (M_i). Para a execução deste ensaio foi necessária a utilização de uma balança de precisão

OHAUS AS-120-S. Os resultados de densidade e porosidade aparente dos corpos de prova foram calculados usando as seguintes equações:

$$\text{Densidade aparente (g/cm}^3\text{)} = \frac{M_s}{M_u - M_i} \quad (1)$$

$$\text{Porosidade aparente (\%)} = \frac{M_u - M_s}{M_u - M_i} \cdot 100 \quad (2)$$

O objetivo destas medidas é verificar as mudanças, em termos de densificação, decorrentes da presença do aditivo.

3.2.5 - Resistência mecânica

As amostras sinterizadas foram submetidas a ensaios de flexão em 3 pontos utilizando uma máquina de ensaios mecânicos modelo Zwick/Roel BZ 2.5/TS1T (figura 7), acoplado a um computador. Estas amostras foram submetidas a um processo de acabamento superficial que visa reduzir os defeitos na superfície, que podem vir a influenciar no resultado final do ensaio. Esse processo consistiu em lixamento de suas faces e arestas e polimento destas faces com pasta de diamante de 15 μ m, 9 μ m, 6 μ m, 3 μ m e 1 μ m. Esta análise foi realizada tomando como base a norma ISO 10545-4/95 com velocidade de aplicação da carga de 0,5 mm/min tendo como objetivo verificar as variações da resistência mecânica em função das composições utilizadas.



Figura 7. (a) –Máquina Zwick/Roel Z2.5 para ensaios mecânicos. (b) – Detalhe do dispositivo na realização de ensaio de flexão em 3 pontos.

3.2.6 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura foi realizada em um equipamento da marca *Shimadzu*, modelo SSX-550 do Laboratório de Ensaios de Materiais do CTGÁS, (figura8). Esta análise foi realizada de duas formas distintas: na primeira foram feitas análise das superfícies de fratura dos corpos-de-prova submetidos a ensaio de flexão em três pontos, com o objetivo de analisar a região onde ocorreu à fratura no material; também foram realizadas análises das superfícies polidas com pastas de diamante de 15, 9, 6, 3 e 1 μ m respectivamente e atacadas com ácido fosfórico H₃PO₄ – 0,5% - VETEC durante um intervalo de 35s.

Este procedimento teve por objetivo associar a microestrutura do material às propriedades apresentadas em função de sua composição. Posteriormente foi feito microanálise por EDS, nas amostras polidas, a fim de se observar os elementos constituintes em uma determinada região da amostra.

Por fim, foi realizado o mapeamento do Magnésio, na amostra aditivada com MgO, com o objetivo de verificar como ele se encontra distribuído na microestrutura.



Figura 8- MEV CTGAS

3.2.7 – Microdureza Vickers

As medidas de microdureza foram realizadas em um microdurômetro SHIMADZU MICROHARDNESS TESTER HMV2 (figura 9) nas superfícies das amostras polidas, utilizando-se um indentador vickers sob carga de 50g aplicadas durante um intervalo de 15 segundos. Para a determinação dos valores de microdureza de cada amostra foram efetuados 5 indentações, sendo o resultado final expresso como função da média destes valores.



Figura 9. Microdurômetro SHIMADZU MICROHARDNESS TESTER HMV2.

Capítulo 4

Resultados e Discussão

4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 – Dilatometria

O gráfico da variação dimensional em função da temperatura obtido mostra a variação dimensional em função da temperatura a partir da análise dilatométrica das composições TCP, TCP+ 2% MgO e TCP + 5%MgO a verde está mostrado na figura 10.

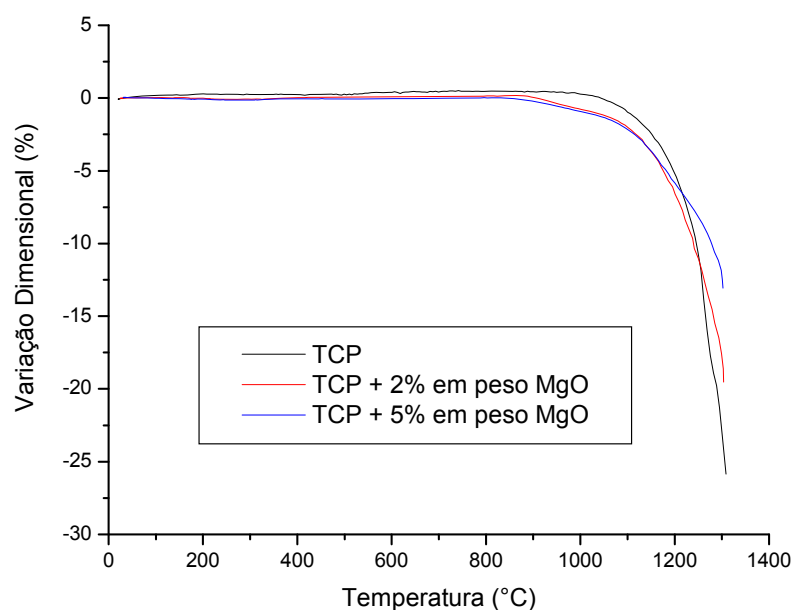


Figura 10. Análise dilatométrica das composições TCP, TCP+ 2% MgO e TCP + 5%MgO.

A figura 10 mostra que não houve variação brusca nas curvas em cada uma das composições.

A introdução do Óxido de Magnésio praticamente não produziu mudanças significativas na variação dimensional do tricalciofosfato. A retração é iniciada em temperaturas mais baixas, aproximadamente a 900°C. A etapa inicial da sinterização se dá a temperaturas inferiores.

A figura 11 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°C, o que pode estar associada à transformação polimórfica para fase α , comportamento verificado por Ryu e colaboradores (2002). Essa transformação deveria ocorrer em temperaturas na ordem de 1200°C. Esse incremento na temperatura de transformação $\beta \rightarrow \alpha$ de

1200°C para 1270°C que ocorre no TCP (Ryu e colaboradores (2002)) em comparação ao TCP estudado nesse trabalho, respectivamente pode ser atribuído a presença de MgO no material e observados por (Ryu e Colaboradores, 2002, Enderle e colaboradores, 2005, Ramalho, 2006).

Com relação à composição com MgO, pode se afirmar que não ocorreu essa transformação $\beta \rightarrow \alpha$ analisando a curva de taxa de variação dimensional e também a partir das análises dos resultados de difração de raios-x. O que está de acordo com os difratogramas das figuras 13 a 16.

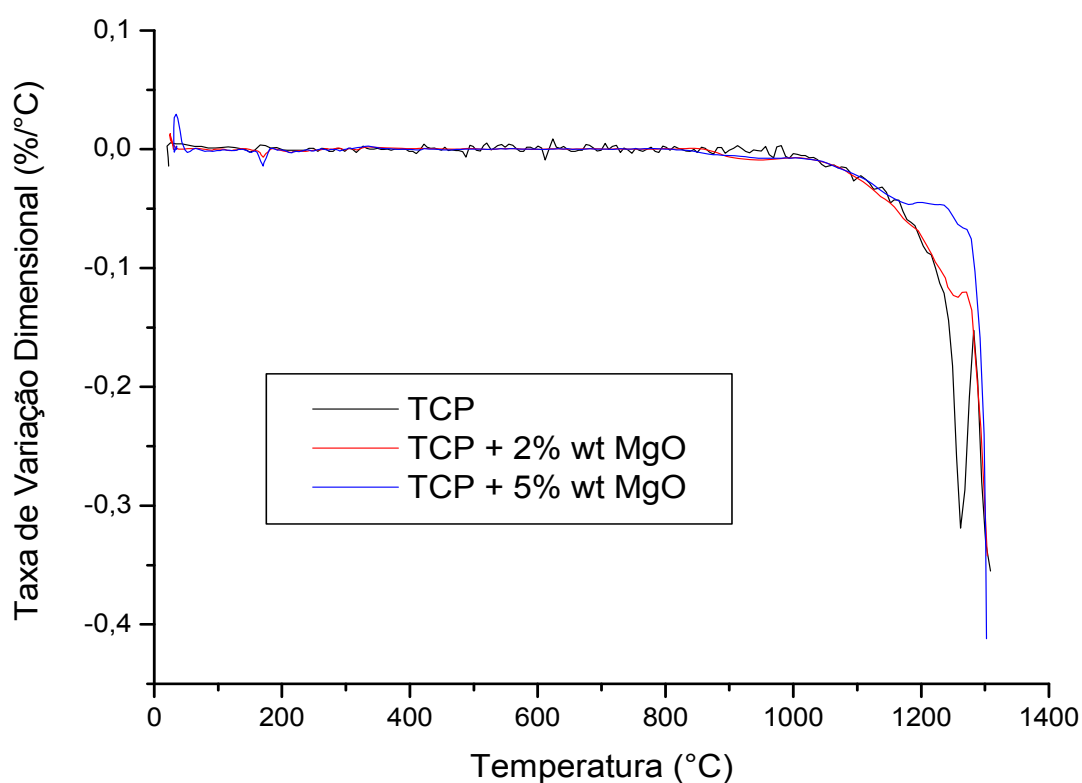


Figura 11. Taxa de variação dimensional das composições TCP, TCP+ 2% MgO e TCP + 5%MgO.

4.2 – Análise térmica

Na figura 12 estão mostradas as curvas de TG e DTA do TCP Puro. A partir dos resultados obtidos das análises termogravimétricas foi possível observar três regiões distintas de perda de massa. A primeira que vai da temperatura ambiente até

aproximadamente 500°C, associada à liberação de água adsorvida e alguns íons como o HPO_4^{2-} .

A segunda região de perda de massa observada na curva de TG na figura 12 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 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 apresentou pico indicativo da transformação de fase $\beta \rightarrow \alpha$, indicando que esta transformação ocorreu a temperaturas de 1200°C.

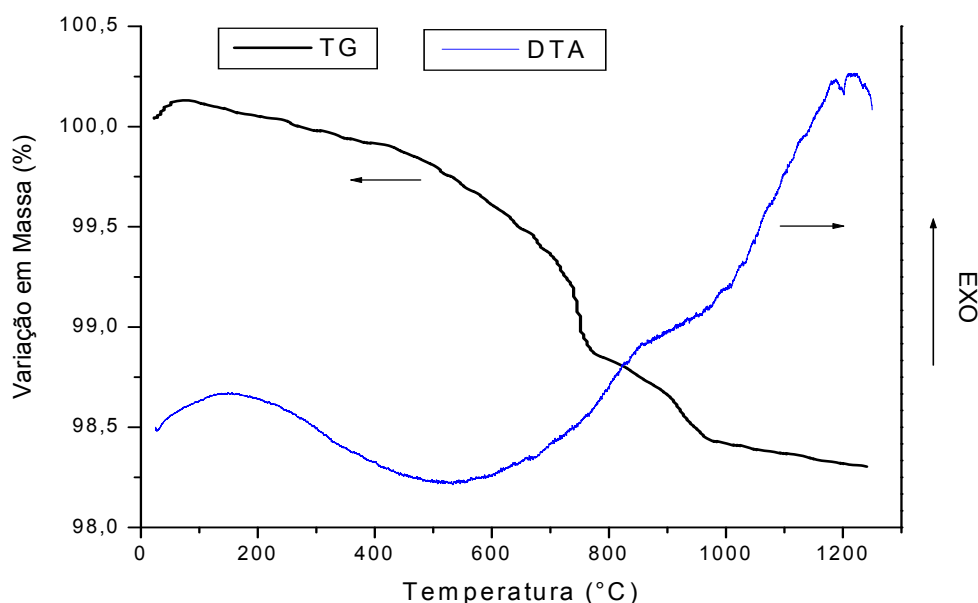


Figura 12 - Curvas de TGA e DTA do TCP.

4.3 – Difractometria de raios-x.

Os difratogramas de raios x das amostras sinterizadas a 1070°C estão mostrados nas figuras 13 a 16. Nessa faixa de temperatura não foi detectada a presença do α -TCP, possivelmente devido à baixa temperatura de sinterização utilizada no trabalho. Comportamento similar também foi observado por outros autores (Gibson e colaboradores, 1996; Enderle e colaboradores, 2005), para

adições de MgO, o que comprova o efeito da presença do MgO em deslocar a temperatura de transição $\beta \rightarrow \alpha$ do TCP.

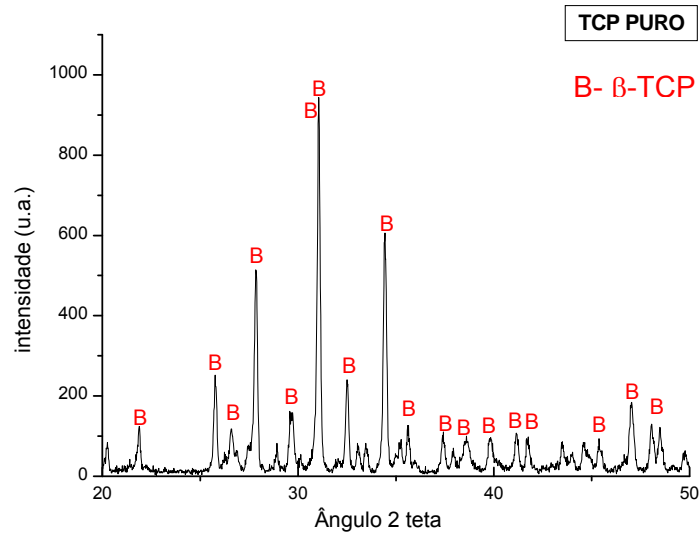


Figura 13 – Difratoograma de raios x do TCP Puro

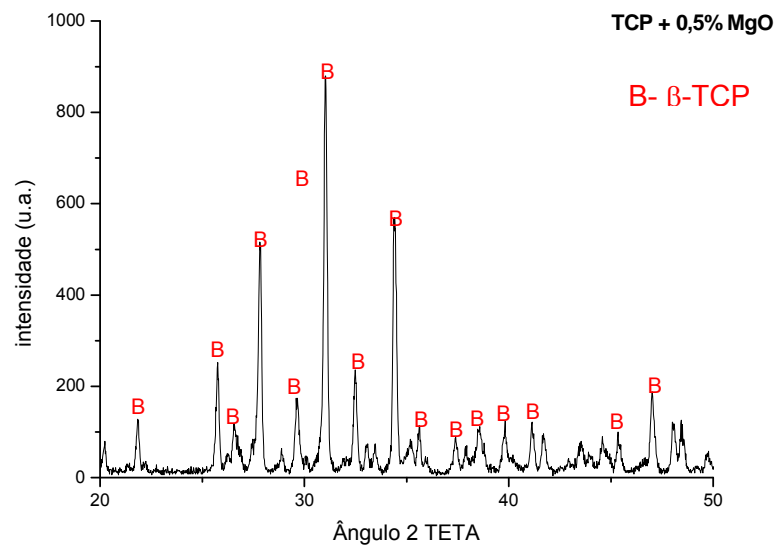


Figura 14- Difratoograma de raios x do TCP + 0,5% MgO

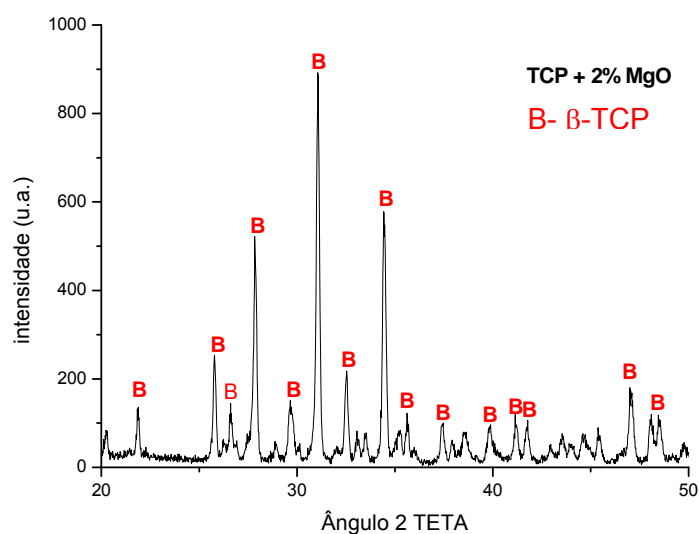


Figura 15 - Difratoograma de raios x do TCP + 2% MgO

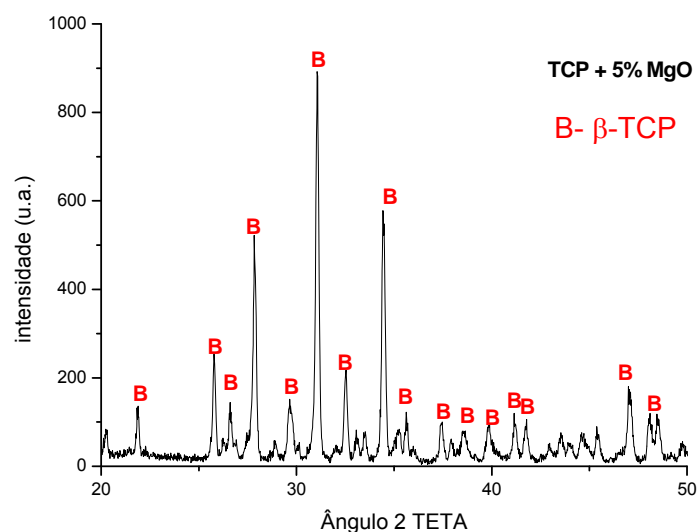


Figura 16 - Difratoograma de raios x do TCP + 5% MgO

Nos difratogramas, para todas as composições não foi observada a formação do α -TCP e também não houve formação de novas fases cristalinas na temperatura de 1070°C. Esse comportamento pode estar ligado provavelmente a dissolução do MgO no TCP, ou seja, as concentrações de MgO utilizadas nesse trabalho formam uma solução sólida com o TCP. Este comportamento foi observado na hidroxiapatita por (Medvecký e colaboradores, 2006) e também com óxido de manganês (Ramalho, 2006).

4.4 – Porosidade Aparente e Densidade Relativa

Os valores de densidade relativa e de porosidade aparente obtidos através do princípio de Arquimedes estão ilustrados nas figuras abaixo. Pode-se notar que os valores de porosidade aumentam significativamente para concentrações de MgO superiores a 0.5 % em peso. A porosidade aumenta de 0.27 % (0.5 % em peso MgO) para 1,7% (5 % em peso MgO) (figura 17).

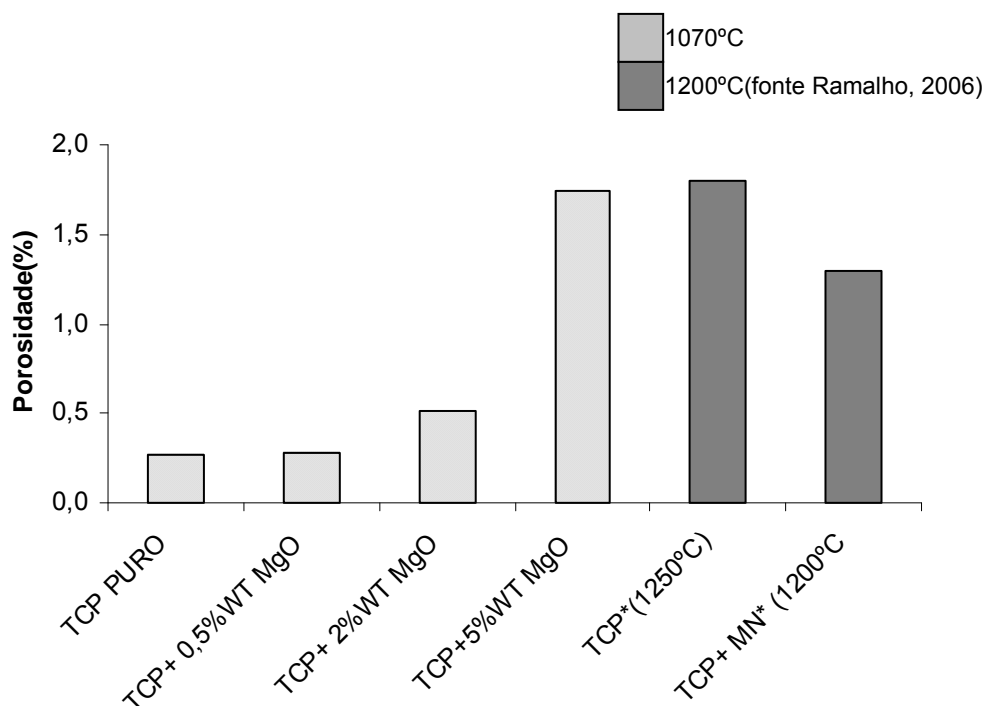


Figura 17 – Porosidade Aparente (%) das amostras.

Os valores de densidade mostram um comportamento coerente ao da porosidade. Os valores de densidade permanecem praticamente constante para o teor de 0.5 % em peso de MgO, diminuindo a partir dessa concentração. As amostras que apresentam alta porosidade mostram uma menor densidade.

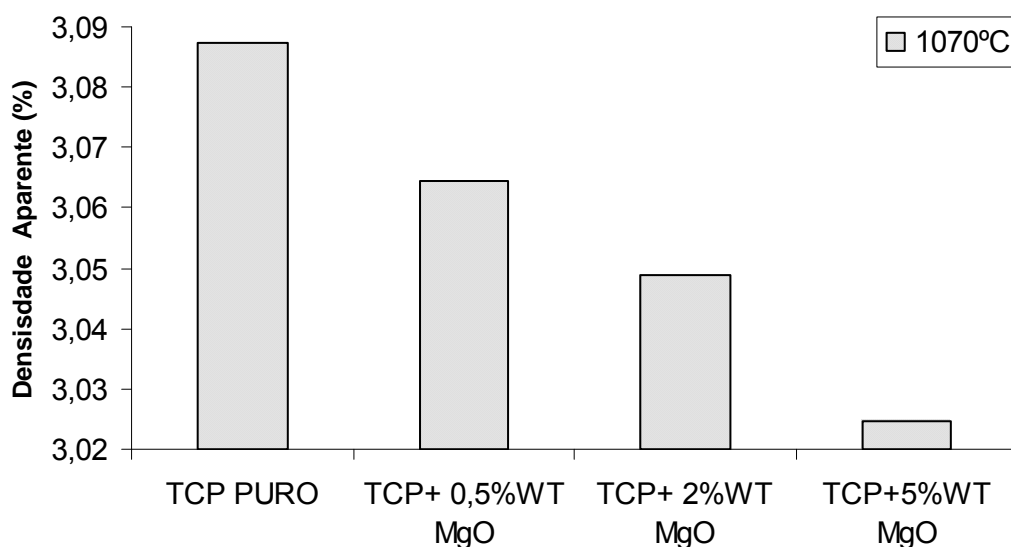


Figura 18 – Densidade Aparente (g/cm^3) das composições após a sinterização na temperatura de 1070°C .

4.5 – Resistência mecânica

A figura 19 mostra a influência da adição do MgO na resistência mecânica do TCP. Pode-se notar que a incorporação do óxido de magnésio reduz a resistência do TCP, tendo a concentração de 5% em peso de MgO mostrando uma drástica perda de resistência, comparativamente aos outros teores.

Segundo Famerye et al (1994), o limite de solubilidade do MgO no TCP atinge o valores de 5% em peso na temperatura de 1175°C . Como foi observado neste trabalho para o TCP + 5wt% MgO, embora a temperatura (1070°C) tenha sido inferior a reportado da literatura. Cabe-se destacar que a difração de raios-x pode não ter detectado esta fase (α) caso sua concentração seja muito baixa. A presença de uma segunda fase, de coeficiente de dilatação térmica diferente da matriz de TCP, pode acarretar a formação de microtrincas no material o que explicaria o baixo valor da resistência mecânica encontrada para este material.

Segundo Ramalho (2006), os valores de resistência mecânica do TCP com o óxido de manganês mostram dependência da temperatura, embora os valores tenham mostrado um aumento de resistência, esse aumento de resistência do material está relacionado com os valores de densidade e porosidade.

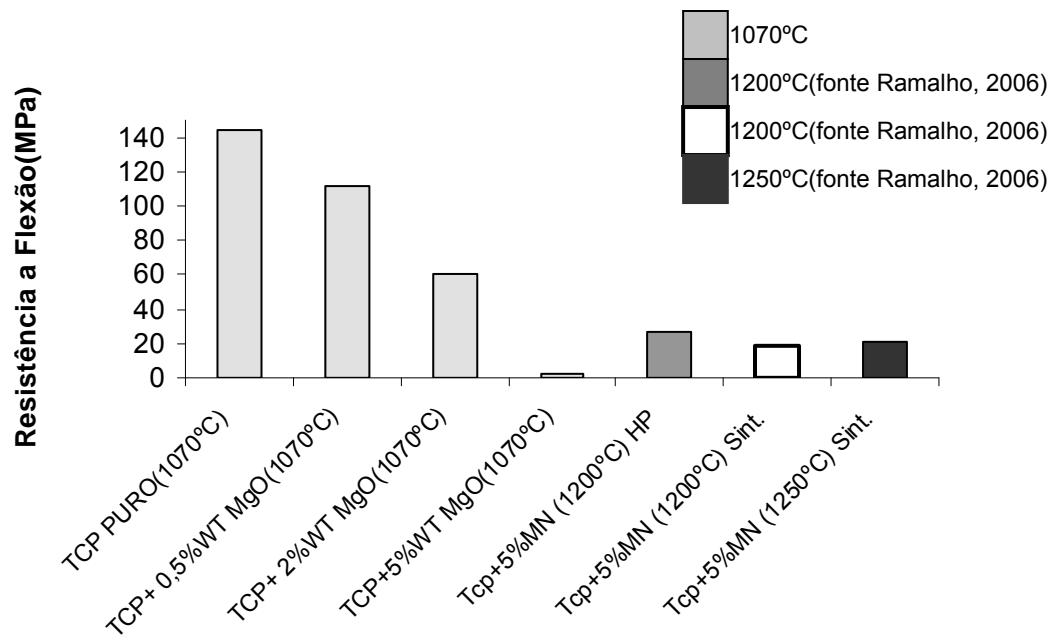


Figura 19 – Resistência a Flexão (MPa)

4.6 – Microscopia Eletrônica de Varredura

As micrografias da superfície de fratura dos corpos de prova submetidos a ensaio de flexão estão ilustradas na figura 20, apresentam uma morfologia irregular e compactas devido a prensagem a quente e também nota-se a presença de poros residuais.

As microestruturas da figura 21 se apresentam de forma bastante semelhantes no que tange ao tamanho do grão. As amostras puras e contendo óxido de magnésio sinterizadas a 1070°C apresentam estruturas densas, pois o processo de prensagem a quente caracteriza-se pela obtenção de corpos mais densos que os processo convencionais de sinterização. Os contornos grãos se apresentam bem definidos com uma morfologia irregular (achatadas, esféricas, alongadas) dentre cada composição. Nota-se a presença de poros residuais.

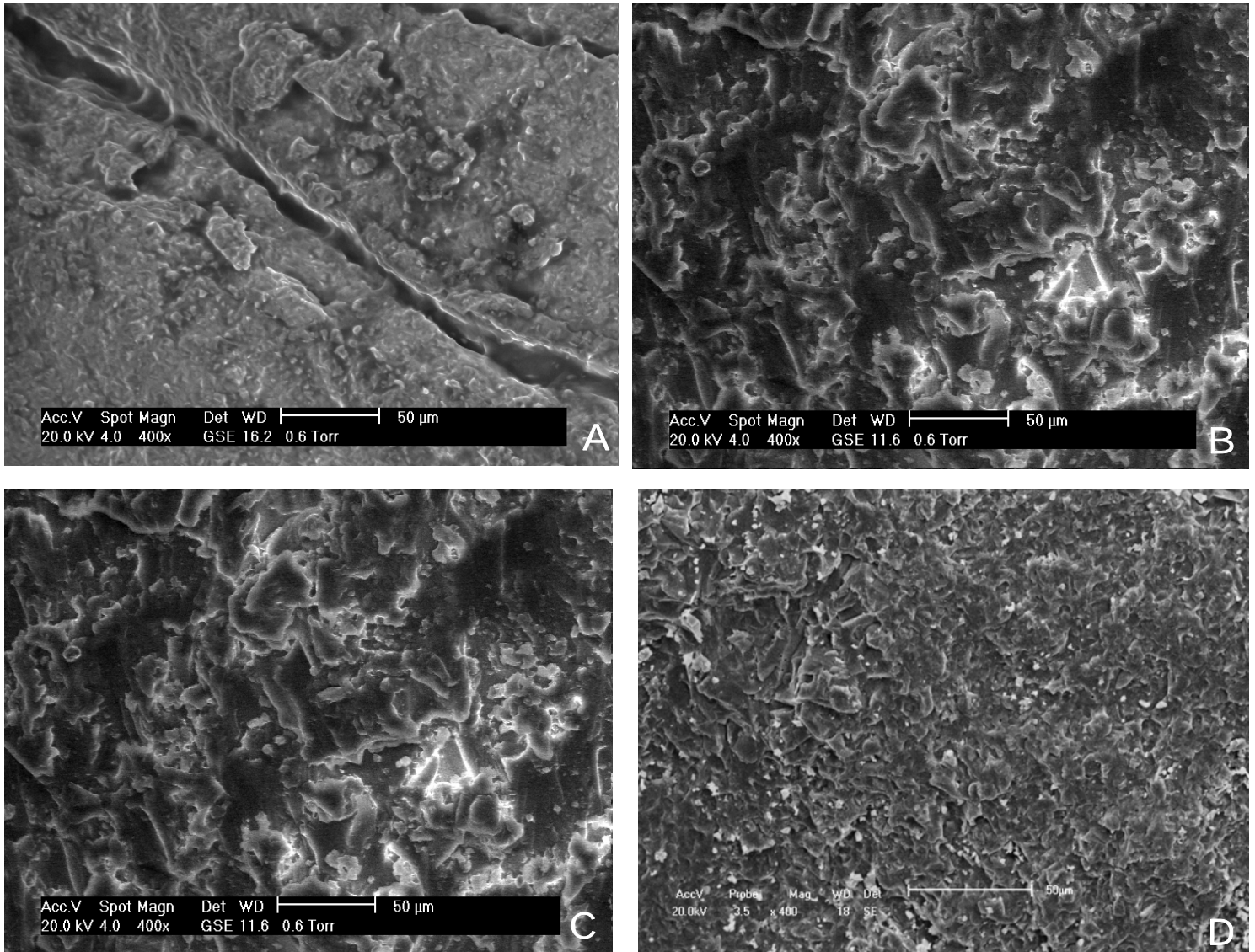


Figura 20 – Micrografia da superfície de fratura do a)TCP Puro, b)TCP + 0,5%MgO,c) TCP + 2%MgO e d)TCP + 5%MgO, prensado a quente a 1070°C

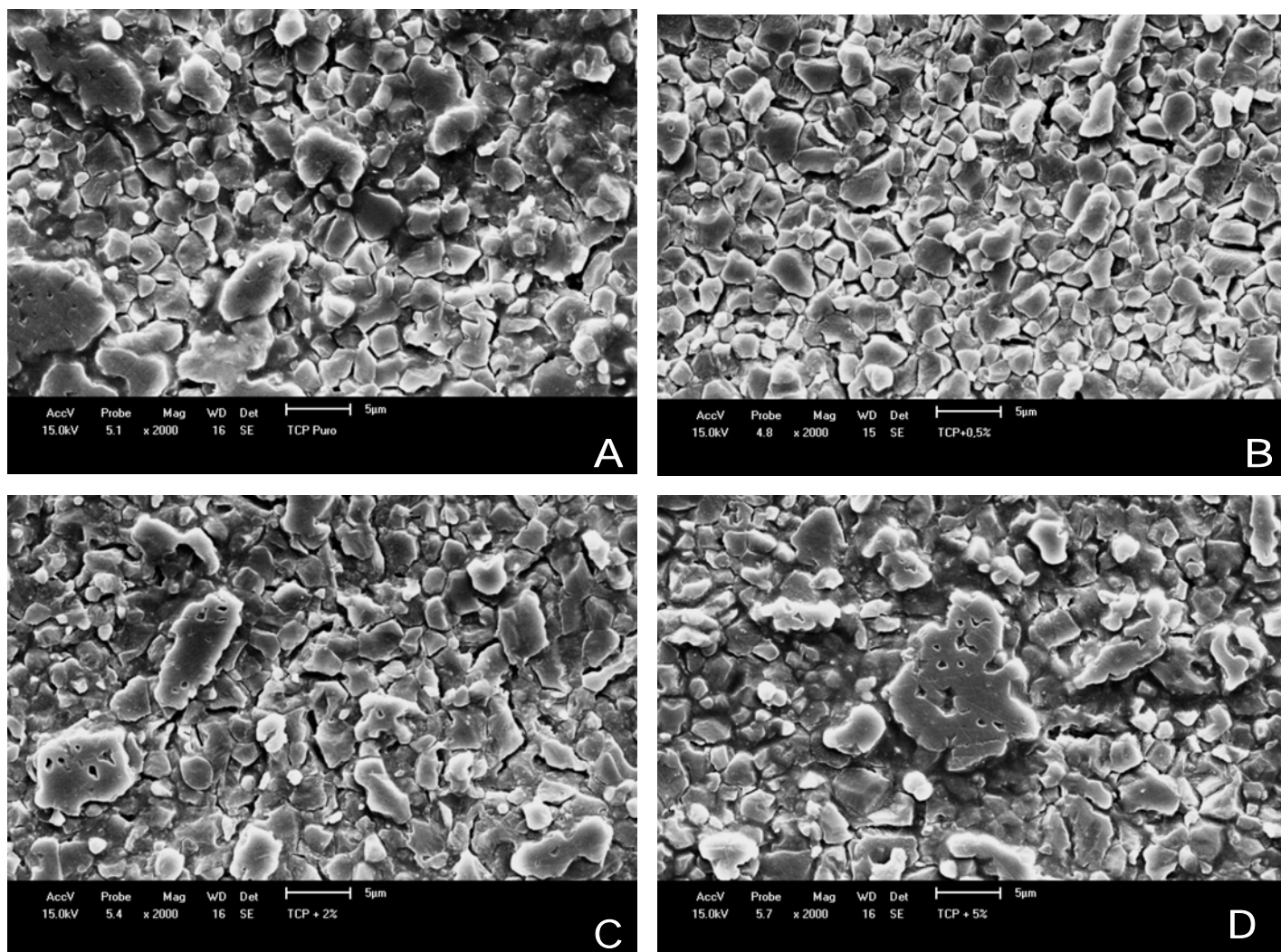
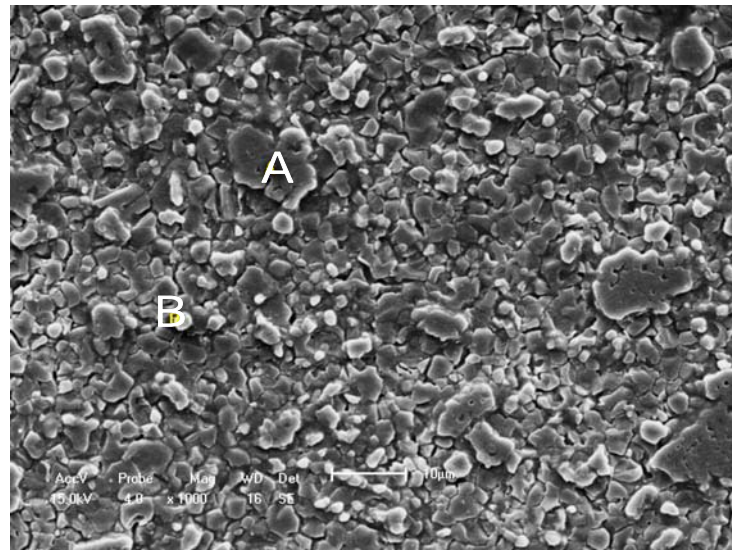
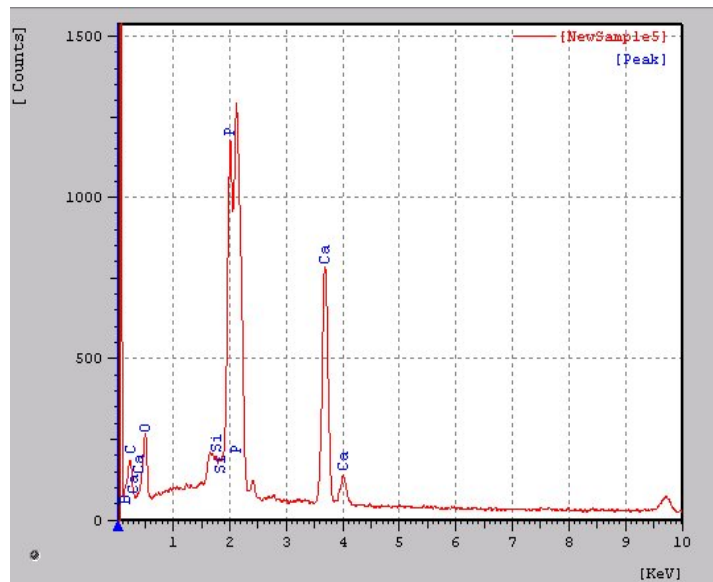


Figura 21 – Micrografia da superfície polida do a)TCP Puro, b)TCP + 0,5%MgO,c) TCP + 2%MgO e d)TCP + 5%MgO, prensado a quente a 1070°C (aumento de 2000x)

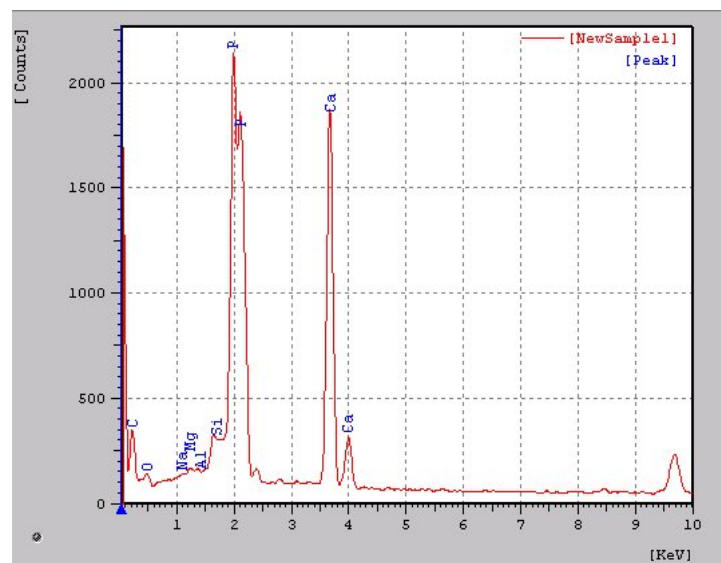
Nas figuras 22 e 23 estão as micrografias e as análises por EDS da amostra de TCP Puro e da composição com 2% em peso de MgO respectivamente. Na análise por EDS da amostra de TCP Puro foram observados apenas os principais elementos presente no TCP (Na, O, Mg, Al, Si, Ca, P), na amostra com adição de óxido de magnésio além dos elementos encontrados no TCP, foi observada a presença do magnésio, não ocorrendo variação significativa deste elemento entre os pontos onde foi analisado.



A

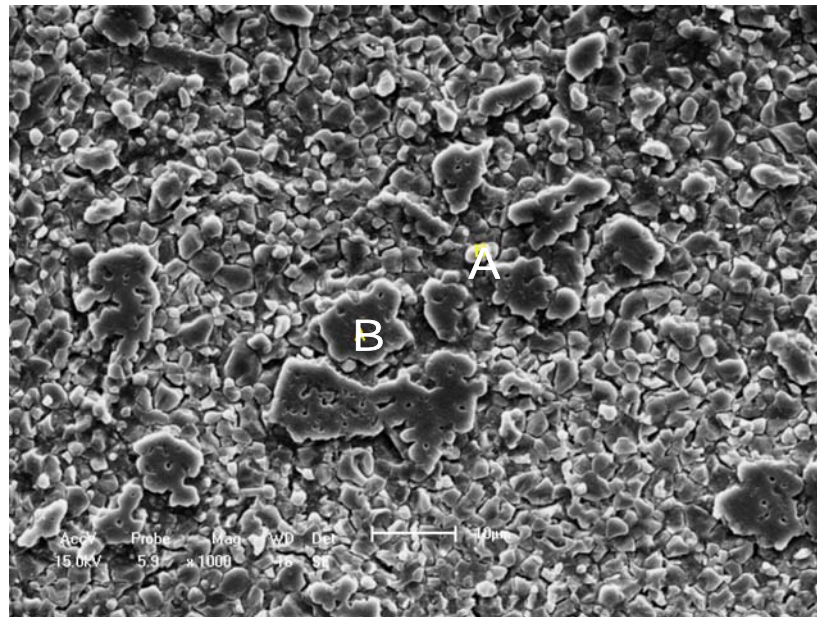


B

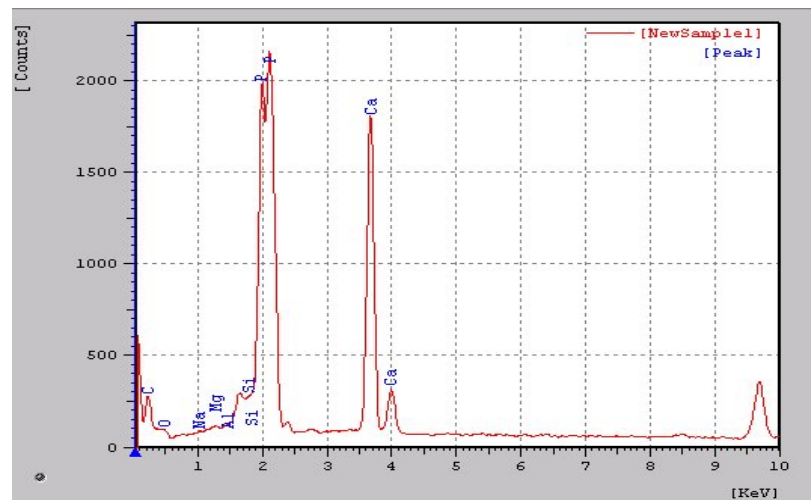


C

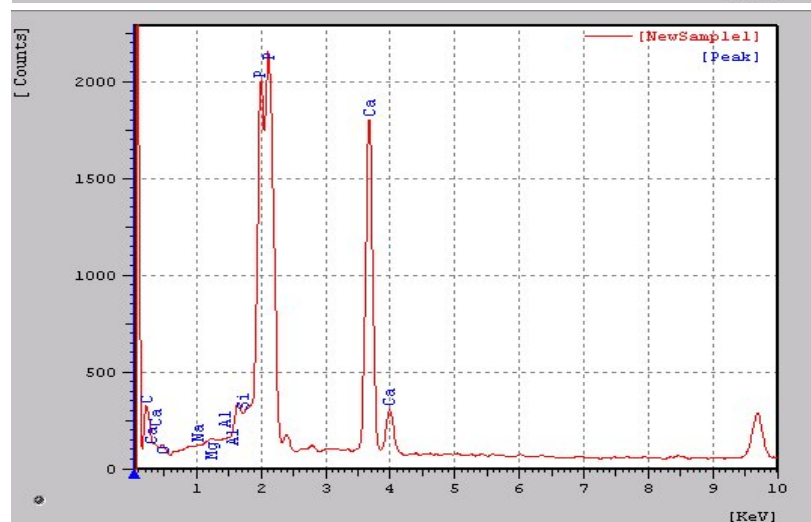
Figura 22 – (A) Micrografia da superfície polida do TCP prensado a quente a 1070°C (aumento: 1000x); (B) análise por EDS do ponto A; (C) análise por EDS do ponto B.



A



B



C

Figura 23 – (A) Micrografia da superfície polida do TCP +2%MgO prensado a quente a 1070°C (aumento: 1000x); (B) análise por EDS do ponto A; (C) análise por EDS do ponto B.

A figura 24, mostra o mapeamento do magnésio no TCP+5%MgO. Observa-se que o magnésio se encontra homogeneamente em toda a amostra, fato que pode ser atribuído pela não formação de segunda fase e a solubilidade do magnésio no TCP. Comportamento semelhante foi observado por Ramalho(2006), no qual verificou a solubilidade do Manganês no TCP.

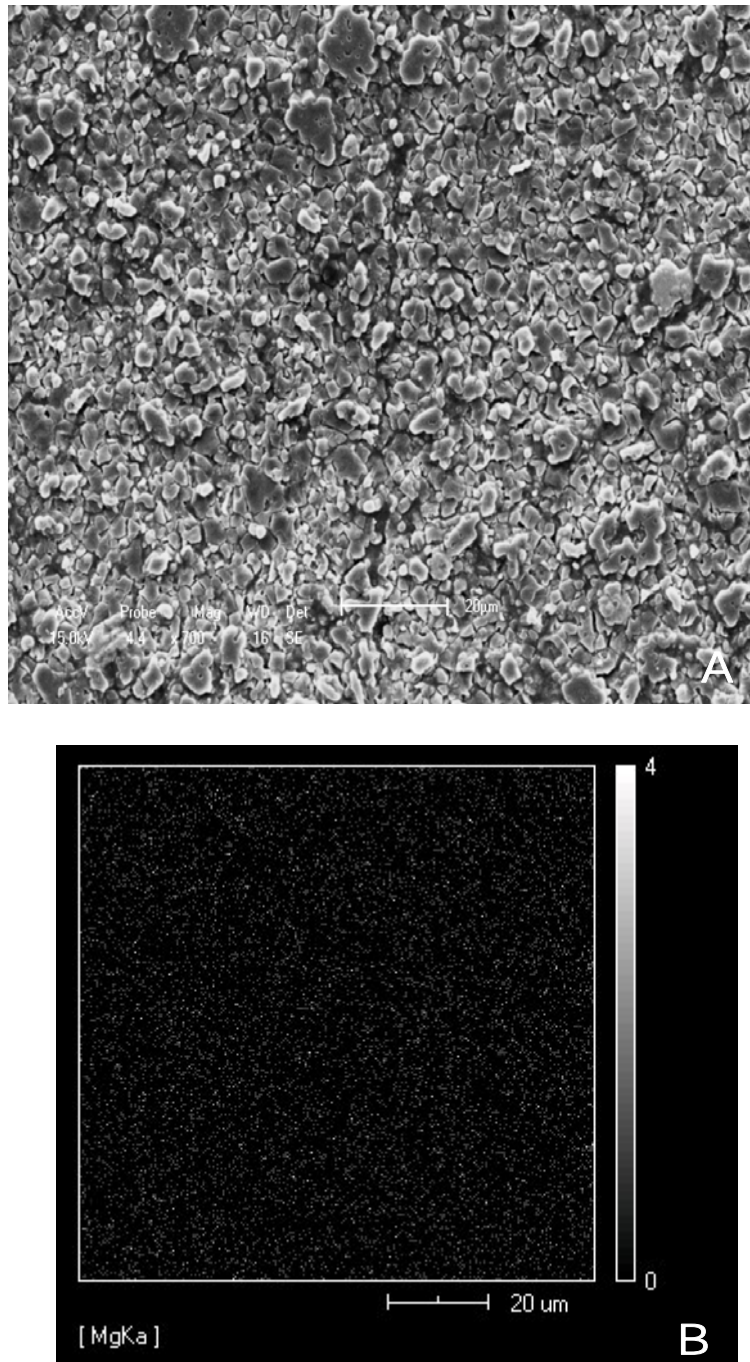


Figura 24 a) Micrografia da superfície polida do TCP +5%MgO prensado a quente a 1070°C (aumento: 700x); b) mapeamento por EDS para o magnésio

4.7 – Microdureza Vickers

Os valores de microdureza obtidos por ensaio de microdureza com indentador Vickers estão listados na tabela 4 para as amostras investigadas neste trabalho.

A microdureza 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). A amostra de TCP puro obteve maiores valores de microdureza que as amostras que continham o aditivo, o que está de acordo com os valores de porosidade e resistência mecânica mostrados anteriormente.

Tabela 4 - Dureza das amostras

Microdureza (GPa)	
TCP PURO	6,24
TCP + 0,5% MgO	3,20
TCP + 2%MgO	5,33
TCP + 5%MgO	2,81
TCP*(1250°C)	3,23
TCP+ MN* (1200°C)	3,01

* valores da literatura(Fonte Ramalho(2006))

Capítulo 5

Conclusões

5. CONCLUSÕES

Os resultados apresentados nesse trabalho permitem concluir que:

- 1- O uso da prensagem a quente permite a obtenção de amostras com valores superiores de densidade e resistência mecânica do β -TCP.
- 2- A incorporação do óxido de magnésio reduz a resistência do TCP, tendo a concentração de 5% em peso de MgO mostrando que há uma drástica perda de resistência, comparativamente aos outros teores.
- 3- As amostras prensadas a quente, mesmo obtendo bons valores de resistência mecânica neste trabalho, apresentam ainda uma limitada utilização, devido a valores de resistência, quando comparamos com outras biocerâmicas.
- 4- Não houve formação de segunda fase na temperatura estudada, o que pode estar relacionado à dissolução do óxido de magnésio no β -TCP.

REFERÊNCIAS

REFERÊNCIAS

ACCHAR, W., **Materiais Cerâmicos: Ciência e Tecnologia**, 1ª Edição, Natal: EDUFRN, 2000.

ANDRADE, A. L. e DOMINGUES, R. Z., Cerâmicas Bioativas – Estado da Arte, Química Nova, Vol. 29 N°1 (2006) p. 100-104.

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.

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.

HENCH, L. L.; WILSON, J. Introduction to bioceramics. Singapore:Word Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 1993, p. 1-15.

H.S.Ryu, H.J.Youn, K.S.Homg, B.S.Chang, C.KLee and S.S.Chung, An improvement in sintering property of β -tricalcium phosphate by addition of calcium pyrophosphate, Biomaterials 23 (2002) 909-914

In *Definitions in biomaterials*; Williams, D. F., Ed.;Elsevier, Amsterdam, 1987; p 66-71.29. Van Blitterswijk, C. A. e Grote, J. J.; *Biomaterials* 1985,6, 246.

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.

J.Pena, M. V. Regi, Hydroxyapatite, tricalcium phosphate and biphasic materials prepared by a liquid mix technique, J.Europ.Ceram.Soc. 23 (2003) 1687-1696.

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.

K. de Groot, C.P.A.T. Klein, J.G.C. Wolke, J.M.A. de Bleeck-Hogervorst, Chemistry of calcium phosphate bioceramics, *CRC Handbook of Bioactive Ceramics*, **Vol. 2** (1990) 3.

KOÇ, N., TIMUÇIN, M. e KORKUSUZ, F. , Fabrication and characterization of porous tricalcium phosphate ceramics, *Ceramics International* 30 (2004) p. 205–211.

[M. Okazaki, T. Matsumoto, M. Taira, J. Takahashi, R.Z. LeGros, CO₃-Apatite Preparations with Solubility Gradient: Potential Degradable Biomaterials, in *Bioceramics Vol.11*, ed. By R.Z LeGros, J.P. LeGros, World Scient. Publ., London (1998) 85.

R.Z LeGros, J.P. LeGros, Calcium Phosphate Biomaterials in Medical Applications, in *Bioceramics Vol. 9*, ed. T. Kokubo, T. Nakamura, F. Miyaji, Pergamon Press, Cambridge 1996) 7.

N. Koç, M.Timuçiu and F.Korkusuz, Fabrication and characterization of porous tricalcium phosphete ceramics. *Ceram.Inter.* 30 (2004) 205-211.

M.Toriyama, S.Kawamura,Y.Ito, H.Nagae and I.Toyama, Effect of mixed addition of Al₂O₃ and SiO₂ on mechanical strength of sintered β -tricalcium phosphate. *J. Ceram.Soc.Jpn* 96 (1988) 837-841.

M.Jarcho, RL.Salsbury, M.B.Thomas and RH Doremus, Synthesis and fabrication of β -tricalcium phosphate (whitlockite) ceramics for potential prosthetic applications, *J.Mater.Sci.* 14(1979) 142-150.

M.Akao, HAoki, K.Kato and A.Sato, Dense polycrystalline β -tricalcium phosphate for prosthetic applications, *J.Mater.Sci.* 17 (1982) 342-346.

S.H.Kwon, Y.K.Jun, S.H.Homg and HE.Kim, Sunthesis and dissolution behavior of β TCP and HA/ β -TCP composite powders, *J.Europ.Ceram.Soc.*, 23 (2003) 1039-1045.

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.

RHalouami, D.B. Assollant, E. Champion and A Ababou, Microstructure and related mechanical properties of hot pressed hydroxyapatite ceramics. J.Mater.Sci:Mater. Med 5 (1994) 563-568.

S. Raynaud, E. Champion, J.P.Lafon, D.B.Assollant, Calcium phosphate apatites with variable Ca/P atomic ratio III. Mechanical properties and degradation in solution of hot pressed ceramics, Biomaterials 23 (2002) 1081-1089.

S. Raynound, E.Champion, J.P.Lafon, D.B.Assollant, Calcium phosphate apatites with variable Ca/P atomic ratio II. Calcination and sintering, Biomaterials 23 (2002) 1073-1080.

R.Famery, N.Richard and P.Boch, Preparation of α and β -tricalcium phosphate ceramics with and without magnesium addition, Ceram.Int. 20 (1994) 327-336.

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.

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.

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.

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](#)