

MINISTÉRIO DA DEFESA
EXÉRCITO BRASILEIRO
DEPARTAMENTO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA
INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA
CURSO DE MESTRADO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

CILENE LABRE ALVES DA SILVA

EFEITO DA ADIÇÃO DE BIOVIDRO NA HIDROXIAPATITA DE ORIGEM BOVINA

RIO DE JANEIRO

2009

Livros Grátis

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

Milhares de livros grátis para download.

INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA

CILENE LABRE ALVES DA SILVA

**EFEITO DA ADIÇÃO DE BIOVIDRO NA HIDROXIAPATITA DE
ORIGEM BOVINA**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Curso de Mestrado em Ciência dos Materiais do Instituto Militar de Engenharia, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Ciências dos Materiais.

Orientador: Prof. Marcelo Henrique Prado da Silva -
D.C.

Rio de Janeiro

2009

c2009

INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA

Praça General Tibúrcio, 80 – Praia Vermelha

Rio de Janeiro – RJ CEP: 22290-270

Este exemplar é de propriedade do Instituto Militar de Engenharia, que poderá incluí-lo em base de dados, armazenar em computador, microfilmар ou adotar qualquer forma de arquivamento.

É permitida a menção, reprodução parcial ou integral e a transmissão entre bibliotecas deste trabalho, sem modificação de seu texto, em qualquer meio que esteja ou venha a ser fixado, para pesquisa acadêmica, comentários e citações, desde que sem finalidade comercial e que seja feita a referência bibliográfica completa.

Os conceitos expressos neste trabalho são de responsabilidade do autor e do orientador.

S568e Silva, Cilene Labre Alves da
Efeito da adição de biovidro na hidroxiapatita de
origem bovina/ Cilene Labre Alves da Silva – Rio de
Janeiro: Instituto Militar de Engenharia, 2009.
85 p.: il.

Dissertação: (mestrado) – Instituto Militar de
Engenharia – Rio de Janeiro, 2009

1. Hidroxiapatita. 2. Biovidro - niobo-fosfato. I. Título.
II. Instituto Militar de Engenharia.

CDD 620.11

INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA

CILENE LABRE ALVES DA SILVALVA

**EFEITO DA ADIÇÃO DE BIOVIDRO NA HIDROXIAPATITA DE ORIGEM
BOVINA**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Curso de Mestrado em Ciência dos Materiais do Instituto Militar de Engenharia, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Ciências dos Materiais.

Orientador: Prof. Marcelo Henrique Prado da Silva - D.C.

Aprovada em 12 de agosto de 2009 pela seguinte Banca Examinadora:

Prof. Marcelo Henrique Prado da Silva – D.C. do IME – Presidente

Maj. Eduardo de Sousa Lima – D. C. do IME

Prof. Carlos Luiz Ferreira – D. C. do IME

Prof. José Brant de Campos – D.C. do CBPF

Prof. Alexandre Malta Rossi – D.C. do CBPF

Rio de Janeiro

2009

A minha avó Maria, que do céu está velando por mim.

AGRADECIMENTOS

Aos meus familiares pelo incentivo, apoio, atenção e compreensão em todos os momentos durante o curso e a Deus por esta conquista.

Ao meu amor e amigo, Rodrigo Amaral de Medeiro, pelo apoio, paciência e incentivo em todos os momentos.

Ao Instituto Militar de Engenharia e ao CNPq, pelo apoio para realização desta pesquisa.

Ao orientador desta dissertação, professor Dr. Marcelo Henrique Prado da Silva pela dedicação constante, incansável atenção e incentivo para realização deste trabalho.

Ao Antônio Veltre, Carlos Roberto, Joel, Heloisa e Sandra, pelo carinho, consideração, simpatia e imensa colaboração.

Ao professor José Brant de Campos, do CBPF, pelas análises de difração de raios X e Rietveld e pelas sugestões dadas ao longo do trabalho.

À pesquisadora Valéria Conde Alves Moraes, do CBPF, pelas análises da Difração de Raios X.

Ao tecnologista Lidia, do Laboratório de Microscopia Eletrônica do INMETRO, pelas análises de Microscopia Eletrônica de Varredura.

A química do laboratório APL (CBPF), Sílvia Raquel Albuquerque, pela sua ajuda na realização das análises de Granulometria a Laser e Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier.

A técnica do Laboratório APL (CBPF), Cléo, pelas análises de Absorção Atômica.

A todos os colegas de pós-graduação, em especial o Luís Eduardo Serra e Ana Paula Moura, que me ajudaram sem medir esforços.

A todos os membros da banca pelas correções e fundamentais sugestões ao longo da dissertação.

SUMÁRIO

LISTA DE ILUSTRAÇÕES	8
LISTA DE TABELAS.....	12
1 INTRODUÇÃO	15
1.1 Posicionamento do trabalho proposto	15
1.2 Objetivo do trabalho.....	18
2 REVISÃO DE LITERATURA.....	19
2.1 Hidroxiapatita (HA)	19
2.1.1 Dissolução x Bioatividade.....	20
2.1.2 Dissolução mediada por células – Neoformação óssea	22
2.2 Osso	23
2.2.1 Morfologia.....	24
2.2.2 Fase orgânica.....	26
2.2.3 Fase inorgânica	26
2.3 Vidros bioativos	27
2.3.1 Mecanismos de incorporação dos biovidros.....	28
2.3.1.1 Mecanismo químico.....	29
2.3.1.2 Mecanismo celular.....	29
2.3.2 Aplicações clínicas	30
2.4 Sinterização.....	30
2.4.1 Sinterização em estado sólido.....	32
2.4.2 Sinterização em presença de fase líquida	33
2.4.2.1 Rearranjo das partículas.....	34
2.4.2.2 Dissolução-Reprecipitação	34
2.4.2.3 Sinterização no estado sólido.....	35
3 MATERIAIS E MÉTODOS	37
3.1 Obtenção da Hidroxiapatita (HA) – Osso Bovino.....	37
3.2 Preparação do Vidro Niobo-fosfato.....	37

3.3	Preparação do Compósito Hidroxiapatita-biovidro – HA-BIOVIDRO	38
3.4	Obtenção dos Corpos Verdes.....	39
3.5	Sinterização	40
3.6	Obtenção dos Controles	41
3.7	Caracterização dos Materiais	41
3.7.1	Granulometria a Laser.....	41
3.7.2	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	42
3.7.2.1	Microestrutura.....	42
3.7.2.2	Composição Química – EDS	42
3.7.3	Difração de Raios X (DRX).....	43
3.7.4	Espectrometria de Absorção Atômica.....	43
3.7.5	Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	44
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	45
4.1	Granulometria a Laser.....	45
4.2	Análise em Microscopia Eletrônica de Varredura/EDS (MEV/EDS)	46
4.3	Difração de Raios X (DRX).....	63
4.4	Espectrometria de Absorção Atômica.....	76
4.5	Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	77
5	CONCLUSÕES	80
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	81
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	82

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIG. 2. 1 Fotografia de um corte ósseo mostrando osso compacto e osso trabecular ou esponjoso. (BLOOM & FAWCETT, 1975).	24
FIG. 2. 2 Desenho esquemático da anatomia microscópica de osso cortical (BLOOM & FAWCETT, 1975).....	25
FIG. 2. 3 Estágios de sinterização em estado sólido (GERMAM, 1996).....	33
FIG. 2. 4 Etapas de sinterização em presença de fase líquida (GERMAN, 1996)....	36
FIG. 3. 1 (a) Matriz metálica usada para fazer as pastilhas; (b) Prensa hidráulica...	40
FIG. 4. 1 Distribuição granulométrica da hidroxiapatita de origem bovina.....	45
FIG. 4. 2 Distribuição granulométrica do vidro bioativo niobo-fosfato.....	45
FIG. 4. 3 Micrografia (MEV) da amostra controle a 1250°C: (a) 1000x e (b) 5000x.	46
FIG. 4. 4 Micrografia (MEV) da amostra controle a 1250°C (10000x).	47
FIG. 4. 5 Micrografia (MEV) da amostra HA-BIOVIDRO 4/1250°C: (a) 1000x e (b) 5000x.....	47
FIG. 4. 6 Micrografia (MEV) da amostra HA-BIOVIDRO 4/1250°C (10000x).	48
FIG. 4. 7 Micrografia (MEV) da amostra HA-BIOVIDRO 6/1250°C: (a) 1000x e (b) 5000x.....	48
FIG. 4. 8 Micrografia (MEV) da amostra HA-BIOVIDRO 6/1250°C (10000x).	49

FIG. 4. 9 Micrografia (MEV) da amostra HA-BIOVIDRO 8/1250°C: (a) 1000x e (b) 5000x.....	49
FIG. 4. 10 Micrografia (MEV) da amostra HA-BIOVIDRO 8/1250°C (10000x).	50
FIG. 4. 11 EDS da amostra controle a 1250°C.....	51
FIG. 4. 12 EDS da amostra HA-BIOVIDRO 4/1250°C.....	51
FIG. 4. 13 EDS da amostra HA-BIOVIDRO 6/1250°C.....	52
FIG. 4. 14 EDS da amostra HA-BIOVIDRO 8/1250°C.....	53
FIG. 4. 15 EDS da amostra HA-BIOVIDRO 8/1250°C.....	53
FIG. 4. 16 Micrografia (MEV) da amostra controle a 1350°C: (a) 1000x e (b) 5000x.	54
FIG. 4. 17 Micrografia (MEV) da amostra controle a 1350°C (10000x).	55
FIG. 4. 18 Micrografia (MEV) da amostra HA-BIOVIDRO 4/1350°C: (a) 1000x e (b) 5000x.....	56
FIG. 4. 19 Micrografia (MEV) da amostra HA-BIOVIDRO 4/1350°C (10000x).	56
FIG. 4. 20 Micrografia (MEV) da amostra HA-BIOVIDRO 6/1350°C: (a) 1000x e (b) 5000x.....	57
FIG. 4. 21 Micrografia (MEV) da amostra HA-BIOVIDRO 6/1350°C (10000x).	57
FIG. 4. 22 Micrografia (MEV) da amostra HA-BIOVIDRO 8/1350°C: (a) 1000x e (b) 5000x.....	58

FIG. 4. 23 Micrografia (MEV) da amostra HA-BIOVIDRO 8/1350°C (10000x).	58
FIG. 4. 24 EDS da amostra controle a 1350°C.....	59
FIG. 4. 25 EDS da amostra HA-BIOVIDRO 4/1350°C.....	59
FIG. 4. 26 EDS da amostra HA-BIOVIDRO 4/1350°C.....	60
FIG. 4. 27 EDS da amostra HA-BIOVIDRO 6/1350°C.....	61
FIG. 4. 28 EDS da amostra HA-BIOVIDRO 8/1350°C.....	62
FIG. 4. 29 Difratoograma de Raios X do osso calcinado a 900°C após a moagem. ..	64
FIG. 4. 30 Análise pelo Método de Rietveld do osso calcinado a 900°C após a moagem.....	64
FIG. 4. 31 Difratoograma de Raios X da amostra controle a 1250°C.....	65
FIG. 4. 32 Análise pelo Método de Rietveld da amostra controle a 1250°C.....	65
FIG. 4. 33 Difratoograma de Raios X da amostra controle a 1350°C.....	66
FIG. 4. 34 Análise por Rietveld da amostra controle a 1350°C.	66
FIG. 4. 35 Difratoograma de Raios X da amostra HA-BIOVIDRO 4/1250°C.	67
FIG. 4. 36 Análise por Rietveld da amostra HA-BIOVIDRO 4/1250°C.	68
FIG. 4. 37 Difratoograma de Raios X da amostra HA-BIOVIDRO 6/1250°C.	68
FIG. 4. 38 Análise por Rietveld da amostra HA-BIOVIDRO 6/1250°C.	69

FIG. 4. 39 Difratoograma de Raios X da amostra HA-BIOVIDRO 8/1250°C.	70
FIG. 4. 40 Análise por Rietveld da amostra HA-BIOVIDRO 8/1250°C.	70
FIG. 4. 41 Difratoograma de Raios X da amostra HA-BIOVIDRO 4/1350°C.	71
FIG. 4. 42 Análise por Rietveld da amostra HA-BIOVIDRO 4/1350°C.	71
FIG. 4. 43 Difratoograma de Raios X da amostra HA-BIOVIDRO 6/1350°C.	72
FIG. 4. 44 Análise por Rietveld da amostra HA-BIOVIDRO 6/1350°C.	73
FIG. 4. 45 Difratoograma de Raios X da amostra HA-BIOVIDRO 8/1350°C.	74
FIG. 4. 46 Análise por Rietveld da amostra HA-BIOVIDRO 8/1350°C.	74
FIG. 4. 47 Espectro de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) do osso calcinado a 900°C.	77
FIG. 4. 48 Espectros de infravermelho das amostras sinterizadas a 1250°C (controle, 4%, 6% e 8%).	79
FIG. 4. 49 Espectros de infravermelho das amostras sinterizadas a 1350°C (controle, 4%, 6% e 8%).	79

LISTA DE TABELAS

TAB. 3. 1 Compósitos obtidos em função da fração de vidro bioativo adicionado e da temperatura de sinterização.	41
TAB. 4. 1 Resultados das análises por EDS nas amostras sinterizadas a 1250°C..	54
TAB. 4. 2 Resultados das análises por EDS nas amostras sinterizadas a 1350°C..	62
TAB. 4. 3 Resultados das análises pelo Método de Rietveld em todas as amostras (% em peso).	75

RESUMO

Cerâmicas bioativas e reabsorvíveis têm sido estudadas visando à obtenção de novos materiais para enxerto ósseo. Os enxertos ósseos devem ter capacidade de serem reabsorvidos, atuando assim, como material temporário, sendo gradualmente repostos por novo osso.

As cerâmicas de fosfato de cálcio e os vidros bioativos são materiais preenchedores, amplamente utilizados na ortopedia e na odontologia devido a sua elevada biofuncionalidade, baseado, principalmente na capacidade desses materiais se ligarem quimicamente ao tecido ósseo e na capacidade de sofrerem dissolução e reabsorção.

No presente trabalho, o compósito HA-BIOVIDRO é comparado às amostras controles, constituídas por hidroxiapatita de origem bovina. Os compósitos foram obtidos da mistura de 4, 6 e 8% em peso de biovidro niobo-fosfato ($\text{CaO-CaF}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-Nb}_2\text{O}_5$) ao osso bovino em pó. As amostras controle foram obtidas a partir do osso bovino calcinado. Estes compósitos foram homogeneizados por 1 hora em uma placa com agitação magnética, seguida de secagem em estufa a 60 °C por 24 horas. As amostras foram produzidas na forma de pastilhas e prensadas uniaxialmente a 87 MPa. As sinterizações foram realizadas a 1250°C e 1350°C.

O osso bovino e o biovidro niobo-fosfato foram caracterizadas por granulometria a laser e espectrofotometria por absorção atômica. Após a sinterização, foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), difração de raios X (DRX) com método de Rietveld e espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). A adição de biovidro niobo-fosfato à hidroxiapatita de origem bovina produziu um material potencialmente reabsorvível pela presença de fases solúveis TCP.

ABSTRACT

Resorbable and bioactive ceramics have been investigated to obtain new materials for bone graft. Bone grafts should be able to be resorbed, thus acting as a temporary material, and then gradually replaced by new bone.

Calcium phosphate ceramics and bioactive glasses are filler materials widely used in orthopedics and dentistry due to their high biofuncionalidade, based, primarily on the ability of these materials are chemically bind to bone tissue and the ability to undergo dissolution and absorption.

In this study, the production of the composite HA-bioactive glass was compared to control samples composed of bovine HA. The composites were obtained from additions of 4, 6 and 8% by weight of niobo-phosphate bioactive glass ($\text{CaO-CaF}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-Nb}_2\text{O}_5$) to bovine HA powders. Control samples were obtained from calcined bovine bone samples. These composites were homogenized for 1 hour on a plate with magnetic stirring, followed by drying in oven at 60°C for 24 hours. The samples were produced in the form of tablets and uniaxially pressed tat 87 MPa. Sintering was conducted at 1250°C and 1350°C .

The calcined bovine bone and niobo-phosphate bioactive glass were characterized by laser granulometry and composition by atomic absorption spectrophotometry. After sintering, samples were characterized by scanning electron microscopy, XRD with the Rietveld method and Fourier transform infrared spectroscopy. The addition of niobo-phosphate bioactive glass to hydroxyapatite produced a potentially resorbable material duet to decomposition into the soluble phase TCP.

1 INTRODUÇÃO

1.1 POSICIONAMENTO DO TRABALHO PROPOSTO

Hench et al. (1993) classificaram os biomateriais de acordo com o seu comportamento fisiológico:

a) Bioinertes: São materiais isolados dos tecidos hospedeiros por uma cápsula fibrosa ao seu redor. O material não troca íons com o meio ou o faz em quantidades mínimas. São exemplos de materiais bioinertes a alumina, zircônia, titânio, ligas de titânio e carbono;

b) Biotoleráveis: São materiais isolados dos tecidos hospedeiros por meio da formação de uma cápsula fibrosa ao seu redor. O material induz a formação dessa camada por meio da liberação de compostos químicos, íons, produtos de corrosão e outros. São exemplos de materiais biotoleráveis todos os polímeros sintéticos assim como a grande maioria dos metais;

c) Bioreativos: São materiais em cuja superfície ocorre à formação de uma fina e aderente camada de óxido. Seus óxidos podem ser modificados tornando o material bioativo. São exemplos de materiais bioreativos titânio, nióbio, tântalo e suas ligas;

d) Bioativos: Ocorrem ligações de natureza química entre material e o tecido ósseo. Em função da troca iônica com o meio fisiológico, os tecidos ósseos se ligam a eles. São exemplos de materiais bioativos os biovidros e vitrocerâmicas bioativas, a hidroxiapatita e fosfatos de cálcio bioativos;

d) Bioreabsorvíveis: Materiais que, após certo período de tempo em contato com os tecidos, acabam sendo degradados, solubilizados ou fagocitados pelo organismo, como o fosfato tricálcico (TCP), ácido poliglicólico (PGA) e ácido polilático (PLA).

Os materiais de enxerto ósseo, que podem ser classificados em autógenos, alógenos, xenógenos e aloplásticos ou sintéticos, têm sido amplamente estudados nos últimos 20 anos, na busca por um procedimento confiável e previsível.

Os enxertos autógenos são aqueles onde o material enxertado é retirado de uma área doadora do próprio indivíduo. As regiões doadoras mais usadas são a sínfise da mandíbula, costelas e principalmente a região da crista do osso ilíaco (ROSSI et al., 1996, YUAN et al., 1999).

Os enxertos alógenos são aqueles onde o material enxertado é retirado de um doador da mesma espécie de quem recebe o enxerto. A grande vantagem é a disponibilidade ilimitada, entretanto, há um potencial de reabsorção maior quando comparados aos enxertos autógenos, além disso, existe o risco de transmissão de doenças infecciosas quando manipulados indevidamente (ROSSI et al., 1996).

Enxertos xenógenos são aqueles em que o material retirado é de um doador de espécie diferente de quem receberá o material enxertado, como no caso da utilização do osso bovino (ROSSI et al., 1996).

Enxertos aloplásticos são aqueles materiais sintéticos ou naturais, sendo apenas osteocondutores, funcionando como um material de preenchimento. Podem ser sintéticos como fosfato de cálcio e naturais como o coral. Esses materiais, dependendo de suas características, podem permanecer no local, serem reabsorvidos ou servirem de matriz para a deposição do tecido ósseo (ROSSI et al., 1996).

Materiais cerâmicos bioativos e reabsorvíveis, têm sido pesquisados na obtenção de novos materiais para enxerto ósseo, por serem uma alternativa ao tradicional enxerto ósseo autógeno nas técnicas cirúrgicas. Os enxertos sintéticos não necessitam de uma segunda cirurgia, como é o caso dos enxertos autógenos. Estes materiais têm sido empregados como substitutos ósseos ao enxerto autógeno quando é necessário reparar ou regenerar extensas áreas resultantes de lesões ósseas de origens traumáticas, patológicas ou inflamatórias.

No ano de 2005, o número de procedimentos cirúrgicos em ortopedia realizados nos Estados Unidos empregando enxertos ósseos sintéticos já havia superado aqueles nos quais eram empregados os enxertos ósseos autógenos. Na Europa, observa-se uma tendência similar, especialmente quando novas diretrizes regulatórias impostas pela Comunidade Européia afetam a prática e a rotina dos bancos de ossos (VÄLIMÄKI et al., 2006).

O osso autógeno é considerado padrão entre os materiais de escolha, pois agrega a presença de células viáveis e proteínas indutoras do crescimento ósseo. Porém seu emprego é limitado pela morbidade do sítio doador, complicações locais e sistêmicas, disponibilidade limitada, reabsorção sem controle e perda pronunciada do volume ósseo enxertado (EWERS, 2006). Estas desvantagens têm levado muitos

cirurgiões a optar por outros materiais de origem sintética, tais como fosfatos de cálcio e vidros bioativos.

Um dos importantes requisitos que os substitutos ósseos para preenchimento devem possuir é a possibilidade de reabsorção por células, atuando assim, como material temporário, sendo então gradualmente repostos por novo osso.

As cerâmicas de fosfato de cálcio e os vidros bioativos são materiais preenchedores, amplamente utilizados na ortopedia e na odontologia devido a sua elevada biofuncionalidade, baseada, principalmente, na capacidade desses materiais se ligarem quimicamente ao tecido ósseo e na capacidade de sofrerem dissolução e reabsorção. Dentre os fosfatos de cálcio, a hidroxiapatita (HA) possui estreita similaridade química e estrutural com a fase mineral do tecido ósseo e seu emprego como substituto ósseo aloplástico tem crescido significativamente (SHORS et al., 1993). As principais fontes de hidroxiapatita na preparação desses produtos são os reagentes químicos analíticos (Osteogen[®]), o osso bovino (Bio-Oss[®]) e os corais (Algipore[®]).

Dentre os produtos comerciais de origem bovina, destaca-se o Bio-Oss[®], Osteohealth Company - Switzerland, com comportamento clínico relatado em quase duas décadas de trabalhos científicos. Seu benefício está relacionado ao processo químico de remoção da parte orgânica que mantém inalterados o tamanho e a forma dos nanocristais conservando a elevada porosidade macro e microscópica do osso (LUSSI et al., 1992). Removendo os compostos orgânicos do osso bovino por esse processo e não por volatilização em temperaturas elevadas, deixaria de aumentar a cristalinidade da hidroxiapatita presente melhorando o processo de reabsorção óssea *in vivo*.

A adição de pequenas frações de biovidros a hidroxiapatita, como aditivo de sinterização, mostrou ser eficiente no aumento das propriedades mecânicas e no aumento da solubilidade do produto final frente à hidroxiapatita pura (KNOWLES et al., 1996; QUEIROZ et al., 2003). A melhora da propriedade mecânica e da solubilidade pode estar relacionada à degradação de parte da hidroxiapatita com formação de fases α e β TCP, conhecidamente mais solúveis, e a inibição do crescimento de grão exercido pelo vidro.

Recentemente, foi mostrado que biovidros niobo-fosfato induziram a degradação da hidroxiapatita estequiométrica com formação de fases α e β TCP após a

sinterização. Tais vidros demonstraram também ausência de citotoxicidade (PRADO da SILVA et al., 2008). A adição de biovidros a hidroxiapatita estequiométrica antes da sinterização também demonstrou ser eficaz no aumento da degradação *in vivo* e no aumento da resistência da união osso-implante *in vivo* quando comparada a hidroxiapatita pura (SO et al., 2006). A incorporação de biovidros a hidroxiapatita de origem bovina parece ser uma rota alternativa, candidata à produção de um substituto ósseo que possa ser degradado adequadamente pelo organismo e mostre forte ligação química ao tecido ósseo.

1.2 OBJETIVO DO TRABALHO

O objetivo desta dissertação é a obtenção de um material com taxa de reabsorção “*in vivo*” compatível com a taxa de neoformação óssea, para evitar a formação de lacunas, que seriam preenchidas por tecido fibroso. O material proposto é uma cerâmica bifásica (HA + β TCP) ou trifásica (HA + β TCP + α TCP), a partir da sinterização, em presença de fase líquida, de osso bovino desproteínizado com adição de biovidro niobo-fosfato (CaO-CaF₂-P₂O₅-Nb₂O₅). Apesar da elevada cristalinidade das fases resultantes, o processo permite a obtenção de um material cerâmico degradável induzido pela presença de fases solúveis TCP (Fosfato tricálcio).

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 HIDROXIAPATITA (HA)

A hidroxiapatita, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, tem sido comumente utilizada como enxerto ósseo em vários campos clínico tais como ortopédico, crânio-maxilo-facial, odontológico e cirurgia plástica (HILLIG et al., 2008). Devido à sua estrutura química semelhante ao componente mineral do osso, a hidroxiapatita é um dos mais populares enxertos ósseos e tem sido utilizada devido à sua excelente osteocondutividade, biocompatibilidade e bioatividade (SILVA, 1998).

A análise quantitativa, pela norma ASTM F 1185-88 de 1990, usando difração de Raios X deve revelar um mínimo de 95% de hidroxiapatita e traços máximos para Pb de 30ppm, As de 3ppm, Hg de 5ppm e Cd de 5ppm. A hidroxiapatita possui uma composição teórica de 39,68% em peso de Ca; 18,45% em peso de P; razão Ca/P em peso de 2,151 e razão molar Ca/P de 1,667. A hidroxiapatita comercial para emprego biomédico apresenta, freqüentemente, variação em sua razão Ca/P refletindo a proporção β TCP/HA presente.

A hidroxiapatita pode ser densa ou porosa. A hidroxiapatita densa, que pode chegar a ser microporosa, é aquela na qual a porosidade máxima não deve ultrapassar 5% em volume e seus poros devem possuir diâmetros menores que $1\mu\text{m}$. A porosidade da hidroxiapatita densa é resultado da sinterização incompleta, e o tamanho dos seus poros guarda uma relação direta com a temperatura e o tempo de sinterização.

A hidroxiapatita porosa é composta de macroporos, que são produzidos intencionalmente durante o processo de produção. A técnica envolve a introdução de partículas de compostos voláteis com tamanhos e formas definidos, de acordo com a aplicação do material, que se volatilizam em baixas temperaturas, antes da sinterização.

A hidroxiapatita densa na forma de blocos é empregada principalmente em cirurgias ortopédicas e nas coberturas de implantes metálicos produzidos por processos de deposição iônica. Na forma particulada, a HA densa é empregada

como material preenchedor em defeitos ósseos na região maxilo-facial e ortopédica, e na cobertura de implantes metálicos produzidos por *plasma spray*.

A hidroxiapatita porosa é empregada como arcabouço osseocondutivo em odontologia e ortopedia. Nesta forma permite a migração, proliferação e sustentação de células ósseas no seu interior, possibilitando assim, a reparação do defeito pela substituição gradual do material por novo tecido ósseo. Duas condições são fundamentais para que ocorra a proliferação de tecido ósseo no interior do material: tamanho adequado dos poros e interconexão dos poros.

As hidroxiapatitas podem ser sinterizadas em altas temperaturas, as que apresentam boa cristalinidade e cristais grandes, e em baixas temperaturas, as que apresentam baixa cristalinidade e cristais pequenos. Em geral, a hidroxiapatita é sinterizada entre 950 e 1300°C. A sinterização da hidroxiapatita não estequiométrica resulta na sua decomposição parcial com o surgimento de fases β TCP e/ou α TCP, dependendo da temperatura ou quando a hidroxiapatita não é 100% cristalina. O β TCP se transforma em temperaturas abaixo de 1180°C e o α TCP se transforma em temperaturas entre 1180°C e 1430°C (ELLIOT, 1994; ANDO, 1958). Portanto, a pureza, a composição e o tamanho da partícula antes da sinterização, assim como, a temperatura e as condições de sinterização, determinarão tanto a natureza e a concentração de fases de fosfatos de cálcio presentes, quanto às propriedades físicas, químicas e de superfície da HA (LEGEROS et al., 1993; VALLET-REGÍ, 2001).

2.1.1 DISSOLUÇÃO X BIOATIVIDADE

A bioatividade de uma cerâmica de fosfato de cálcio, em especial a hidroxiapatita, pode ser avaliada em função da precipitação de uma camada de carbonato apatita sobre a sua superfície. A dissolução da hidroxiapatita pode ser afetada tanto pela pureza, cristalinidade, razão Ca/P, microestrutura, porosidade e rugosidade superficial (SUN et al., 2002). Vários estudos *in vitro* mostraram que em baixos valores de pH, os fosfatos de cálcio estão sujeitos à degradação e que essa degradação é tanto maior, quanto menor a razão Ca/P desses fosfatos (KOERTEN et al., 1999; REDEY et al., 1999; MONCHAU et al., 2002; RAYNAUD et al., 2002).

O contato da hidroxiapatita com vários fluidos, como meio de cultura de células ou mesmo soro pode promover a precipitação de micro ou nanocristais na sua superfície. Esses cristais exibem um crescimento orientado e foram identificados, por difração de Raios X, como carbonato apatita (LEGEROS et al., 1991; RADIN et al., 1998). O surgimento destes cristais parece estar associado ao processo de dissolução-reprecipitação, que é iniciado pela redução do pH do meio. Tal processo promove a liberação, de íons, na forma de Ca^{+2} , HPO_4^{-2} , PO_4^{-3} provenientes da superfície da hidroxiapatita, o que pode ocasionar a supersaturação de algumas fases. Assim, ocorrerá precipitação das fases de fosfato de cálcio, termodinamicamente mais estáveis, dentro do intervalo de variação de pH sofrido pelo meio, a temperaturas próximas às fisiológicas.

Alguns fosfatos de cálcio podem se formar em pH ácido como o DCPD (Fosfato dicálcio di-hidratado - brushita) e DCP (Fosfato dicálcio - monetita), enquanto o β TCP substituído por Mg^{+2} se forma tanto em condições de baixo quanto de alto pH. Posteriormente, essas fases podem sofrer substituição por íons carbonato (CO_3)⁻² presentes na solução, dando origem à microcristais de carbonato apatita. Esses cristais podem se formar também em pH fisiológico, pela liberação de íons da superfície da cerâmica, substituídos por íons dos fluidos biológicos, que são incorporados à estrutura cristalina, dando origem a novos cristais de carbonato apatita. Nas cerâmicas bifásicas (β TCP/HA), a fase β TCP é mais solúvel e contribui com grande quantidade de íons Ca^{+2} e PO_4^{-3} no meio. A taxa de dissolução destas cerâmicas é função direta da fração de β TCP na composição (VALLET-REGÍ, 2001; RAYNAUD et al., 2002).

A hidroxiapatita pode sofrer substituições iônicas em sua rede cristalina que afetam sua estabilidade. As substituições do Tipo A (carbonato no lugar da hidroxila) e/ou do Tipo B (carbonato no lugar do fosfato) reduzem a cristalinidade - criam defeitos na rede cristalina, reduzindo a estabilidade térmica e "in vitro". A carbonato apatita, resultado das substituições iônicas na hidroxiapatita, é o componente mineral principal do tecido ósseo.

YAMAGUCHI et al., (1995) demonstraram, através de acompanhamento radiográfico, que blocos de HA sintética porosa e cristalina implantados em defeitos ósseos humanos permaneceram com volume e forma inalterados por mais de 3 anos e alguns deles por mais de 6 anos. Os resultados mostraram ausência de

dissolução do material implantado, o que encontra concordância na literatura que mostra que a hidroxiapatita estequiométrica, 100% cristalina não sofre degradação apreciável no meio biológico.

2.1.2 DISSOLUÇÃO MEDIADA POR CÉLULAS - NEOFORMAÇÃO ÓSSEA

REDEY et al., (1999), MONCHAU et al., (2002), WENISCH et al., (2003) demonstraram que os osteoclastos estão envolvidos diretamente na degradação *in vivo* de cerâmicas de fosfatos de cálcio. Estas células são capazes de aderir à superfície da cerâmica e criar um micro ambiente ácido, selado do meio externo, onde ocorre a dissolução.

Os osteoclastos degradam a superfície por um mecanismo conjunto de dissolução e fagocitose. O contato dos osteoclastos e sua ligação com a superfície da cerâmica são caracterizados por uma mudança morfológica na qual a célula se torna mais plana e espalhada. A forma assumida pela célula dependerá da composição química do substrato, que por sua vez reflete a energia de superfície da cerâmica. Estudos mostraram que a adsorção de matrizes protéicas extracelulares à superfície da cerâmica é fundamental para a adesão das células osteoclásticas (MONCHAU et al., 2002; WENISCH et al., 2003).

A principal característica da célula osteoclástica, no momento da sua adesão à superfície, é a criação de uma zona de selamento entre a borda periférica da célula e a superfície da cerâmica. Dessa forma, é criado um compartimento extracelular, entre a célula e a superfície, isolado do meio externo, onde o pH é mais baixo. A superfície da membrana celular voltada para tal compartimento é caracterizada, morfológicamente, por inúmeras dobras ou prolongamentos citoplasmáticos, semelhantes à microvilosidades. Com estas pregas, que significam aumento de área, a célula é capaz de aumentar a concentração de íons H^+ liberados e aumentar a captação, por fagocitose, de cristais desprendidos da superfície da cerâmica e que ainda não tenham sofrido completa dissolução. Esses cristais, de formato longo e fino, são englobados pela membrana da célula e sofrem uma dissolução adicional no interior do citoplasma. Essa dissolução intracelular resulta na formação de nanocristais e íons que são liberados no meio extracelular oposto ao compartimento de reabsorção (WENISCH et al., 2003). Assim, a atividade celular sobre a cerâmica

contribui para aumentar a concentração iônica do meio com relação ao Ca^{+2} , aos fosfatos $(\text{PO}_4)^{-3}$ e aos fosfatos ácidos $(\text{HPO}_4)^{-2}$, entre outros. A alteração da concentração de determinados íons juntamente com as alterações de pH são os fatores responsáveis pela precipitação de carbonato apatita sobre a superfície da cerâmica.

A degradação *in vivo* das cerâmicas de fosfato de cálcio é mediada por célula e por dissolução química. Os eventos ocorrem simultaneamente e são a base para os fenômenos de união do tecido ósseo com a superfície da cerâmica (LEGEROS et al., 1991; LEGEROS et al., 1993; HENCH et al., 2004). Os eventos ocorrem na seqüência abaixo:

1 – Acidificação do meio tecidual devido à inflamação local, resultante do trauma cirúrgico e a acidificação do microambiente criado pela adesão de células osteoclásticas na superfície da cerâmica. Ocorre dissolução parcial dos cristais da cerâmica de Ca-P, aumentando a concentração de íons no meio, principalmente Ca^{+2} e P^{+5} ;

2 – Formação de micro ou de nanocristais de carbonato apatita, similares a apatita óssea, intimamente associada às matrizes orgânicas. Os novos cristais podem se formar diretamente pela precipitação ou pela substituição de grupos carbonato nas apatitas já precipitadas;

3 – Produção de proteínas da matriz extracelular pelos osteoblastos e adsorção de proteínas e fibrilas colágenas contendo matrizes extracelulares;

4 – Simultânea mineralização das fibrilas colágenas depositadas e incorporação de cristais de carbonato apatita, originários da superfície da cerâmica, na remodelação de novo osso formado;

5 – Interdigitação do colágeno mineralizado, simultaneamente, na superfície do osso hospedeiro e na superfície da cerâmica, aumentando a resistência da interface criada.

2.2 OSSO

O osso, tal como outros tecidos conjuntivos, é constituído por células, fibras e substância fundamental; mas ao contrário deles seus componentes extracelulares são calcificados. Tal característica torna este tecido adequado à sustentação do

esqueleto, proporciona inserção para músculos e tendões, proteção para órgãos internos, abriga a medula hematopoiética e participa na homeostase de cálcio e fósforo.

O tecido ósseo possui grande resistência a tração e compressão, possui alguma elasticidade e ao mesmo tempo é leve. Em todos os níveis de organização dos ossos, desde sua forma grosseira até sua estrutura submicroscópica, a sua construção assegura a melhor resistência com economia de substância e um mínimo de peso (BLOOM & FAWCETT, 1975).

2.2.1 MORFOLOGIA

Macroscopicamente, o osso pode ser dividido em uma parte externa chamada de cortical ou osso compacto, o qual compreende 80 % de todo o esqueleto e uma parte interna chamada de trabecular ou osso esponjoso. Dessa forma, o osso pode ser considerado uma extraordinária construção de engenharia unindo uma camada externa compacta e uma camada interna formada por um arcabouço trabecular, conferindo ótimas propriedades mecânicas (FIG. 2.1).

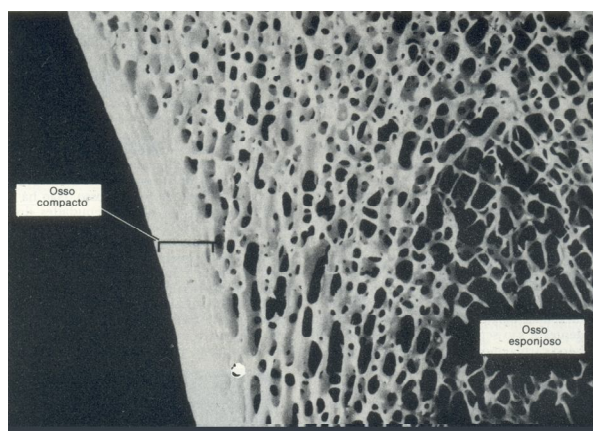


FIG. 2. 1 Fotografia de um corte ósseo mostrando osso compacto e osso trabecular ou esponjoso.
(BLOOM & FAWCETT, 1975).

Microscopicamente, o osso pode ser dividido em imaturo e lamelar. O osso imaturo é formado no período embrionário e durante o crescimento e é caracterizado pelo arranjo irregular das fibrilas colágenas, enquanto o osso lamelar é caracterizado pela presença de um arranjo ordenado e preferencial das fibrilas colágenas. O osso

imaturo é trocado por osso lamelar, de tal forma que, é praticamente ausente no esqueleto adulto, salvo em algumas condições patológicas ou durante a cicatrização óssea.

O tecido ósseo é constituído por unidades básicas estruturais. No osso cortical são denominados ósteons ou sistemas de Havers que representam os blocos básicos de construção do tecido ósseo. São cilindros ocos com comprimento médio de 2 mm e 200 µm em diâmetro constituídos de lamelas concêntricas entre as quais os osteócitos estão localizados. No centro está um canal contendo os vasos nutrientes – canais de Havers. Os canais de Havers são interligados pelos canais de Volkmann. Todo osso é revestido interna e externamente por uma membrana fibrocelular chamada de perióstio quando externa e endóstio quando reveste internamente o osso, FIG. 2.2 (MARCUS et al., 2008).

Esses blocos básicos de construção é o que confere as propriedades mecânicas do osso cortical e sua orientação preferencial dependerá da demanda mecânica de cada micro região do osso.

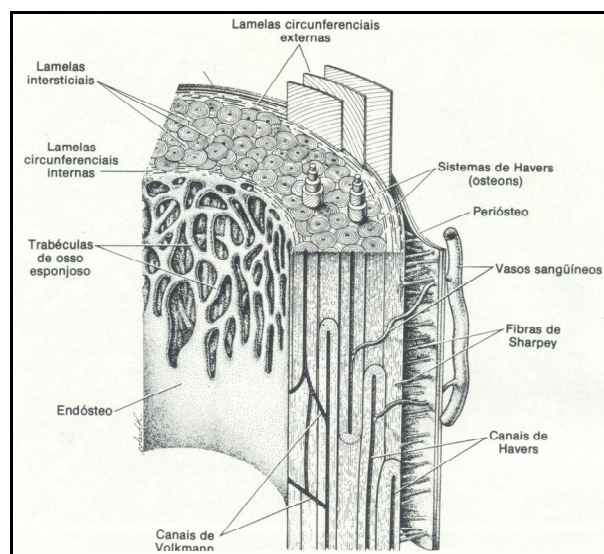


FIG. 2. 2 Desenho esquemático da anatomia microscópica de osso cortical (BLOOM & FAWCETT, 1975)

2.2.2 FASE ORGÂNICA

A fase orgânica compõe em torno de 35% do peso seco do osso. Consiste em aproximadamente 98 % em peso de colágeno do tipo I. Os 2 % restantes são compostos por uma variedade de proteínas não colagenosas e células. Dessas proteínas, os fatores de crescimento e citocinas e as proteínas da matriz extracelular, tais como, osteonectina, osteopontina, sialoproteína óssea, osteocalcina, proteoglicanos e outras fosfoproteínas e proteolípídeos têm importantes contribuições na função biológica do tecido ósseo (AVIOLI et al., 1998).

O colágeno do tipo I é a proteína responsável pela formação das fibras colágenas, cuja complexa estrutura tridimensional, comparável a uma corda, confere ao osso sua resistência à tração e flexão.

Os osteoblastos, osteoclastos e osteócitos são células envolvidas na função do tecido ósseo. Os osteoblastos são células responsáveis pela secreção da matriz orgânica e sua posterior mineralização. Os osteoclastos são células derivadas dos monócitos sanguíneos e possuem a função de absorver o tecido ósseo. Já os osteócitos são aqueles osteoblastos que em determinado momento interrompem sua função secretiva e são envolvidos pela matriz depositada pelos osteoblastos vizinhos. Antes que se tornem “sepultadas” pela matriz óssea os osteoblastos emitem prolongamentos citoplasmáticos que permitem a elas se comunicarem e se nutrirem, por difusão, através de osteócitos vizinhos. Essas células nunca se localizam mais de 100 µm de um vaso nutriente (MARCUS et al., 2008).

2.2.3 FASE INORGÂNICA

A fase inorgânica ou conteúdo mineral do tecido ósseo é uma forma impura de hidroxiapatita ($\text{Ca}_{10} [\text{PO}_4]_6 [\text{OH}]_2$). É composta de nanocristais na forma de placas medindo em média 20-50 nm de comprimento, 15 nm de largura e 2-5 nm de espessura. Essa hidroxiapatita contém impurezas, cuja mais notável a presença de carbonato no lugar dos grupos fosfatos. A concentração de 4 a 6 % de carbonato torna o mineral ósseo similar a uma carbonato apatita conhecida como Dalita (FAVUS, 1999; MARCUS, 2008). Outras substituições documentadas são o potássio, magnésio estrôncio e sódio no lugar dos íons cálcio e cloreto e fluoreto no

lugar dos grupos hidroxílicos. Essas impurezas reduzem a cristalinidade e fazendo isso podem alterar certas propriedades como a solubilidade. A solubilidade da fase mineral é crítica para homeostase e adaptação óssea (FLEISCH, 2000; MARCUS et al., 2008).

O tamanho dos cristais da hidroxiapatita óssea e sua cristalinidade se tornam alterados com certas doenças e/ou tratamentos. Por exemplo, o tamanho dos cristais se apresenta reduzido na doença de Paget e diabetes, mas se torna aumentado em indivíduos osteopetróticos ou que estejam fazendo uso de difosfonatos, uma droga empregada no tratamento da osteoporose (MARCUS et al., 2008).

2.3 VIDROS BIOATIVOS

Larry L. Hench e seus colaboradores, em 1969, observaram que vidros de determinadas composições químicas demonstravam a capacidade de se ligarem quimicamente aos tecidos vivos, especialmente o tecido ósseo. A partir de então, esta classe de vidros passou a ser conhecida por vidros bioativos ou biovidros seguindo a definição: “um material bioativo é aquele capaz de provocar uma resposta biológica específica na interface que resulta na formação de uma ligação entre os tecidos vivos e o material”.

A maior parte dos biovidros é composta por SiO_2 , Na_2O , CaO e P_2O_5 , porém outros compostos podem ser introduzidos, tais como, CaF_2 , K_2O , MgO , B_2O_3 e Al_2O_3 . Os vidros bioativos podem apresentar diferentes índices de bioatividade dependendo de sua composição química. O aspecto crítico para que o vidro apresente bioatividade é o seu teor de SiO_2 ser menor que 60% em peso. As taxas mais elevadas de ligação com tecidos são obtidas com concentrações entre 45 - 52% em peso de SiO_2 . Tais vidros formam ligação química com tecido ósseo, porém também apresentam ligação química com os tecidos moles. Vidros com conteúdo de sílica entre 55 - 60% em peso reagem mais lentamente, apresentam bioatividade mais durável e não se ligam quimicamente aos tecidos moles (VÄLIMÄKI et al., 2006). A possibilidade de controlar a taxa de adesão aos tecidos vivos permite o projeto de um tipo específico de biovidro para uma determinada aplicação clínica.

Os primeiros biovidros eram compostos por apenas quatro compostos: SiO_2 , Na_2O , CaO e P_2O_5 . O primeiro biovidro foi lançado comercialmente com o nome de Bioglass[®] 45S5. Esse material foi desenvolvido por Hench com composição de 45% SiO_2 , 24,5% Na_2O , 24,4% CaO e 6% P_2O_5 em peso (HENCH et al., 1993). No entanto, esta “primeira geração” de biovidros mostrava tendência à cristalização quando diferentes formas eram produzidas empregando-se elevadas temperaturas e seu comportamento *in vitro* mostrou que altas razões $\text{P}_2\text{O}_5/\text{CaO}$ induzem a morte celular pela acidificação do meio. Com objetivo de contornar esta desvantagem foram desenvolvidos novos biovidros baseados no sistema $\text{Na}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O} - \text{MgO} - \text{CaO} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{SiO}_2$. Isso permitiu a produção de biovidros na forma de microesferas, fibras e arcabouços porosos que demonstraram vantagens para uso clínico (VÄLIMÄKI et al., 2006).

O desenvolvimento de novas composições tem possibilitado maior conhecimento sobre a estrutura dos biovidros e tem permitido novos empregos destes compostos. Foi demonstrado recentemente que o Nb_2O_5 se comporta como formador de rede na produção de biovidro e compete com o fósforo substituindo os grupos fosfato (PRADO da SILVA et al., 2008).

Recentemente, foi mostrado que biovidros niobo-fosfato com alta fração de Nb_2O_5 (30% peso) e baixas frações de P_2O_5 (30% peso) exibem boa biocompatibilidade e ausência de citotoxicidade, o que pode representar aplicações biomédicas promissoras (PRADO da SILVA et al., 2008).

2.3.1 MECANISMOS DE INCORPORAÇÃO DOS BIOVIDROS

A superfície dos biovidros possui elevada reatividade, o que se constitui na base das propriedades que permitem a ligação química com o tecido ósseo. Essa ligação ocorre devido a uma seqüência específica de reações químicas, que ocorrem no lado material da interface, não dependendo da presença de tecidos biológicos, mas que são fundamentais para que ocorram as interações celulares.

2.3.1.1 MECANISMO QUÍMICO

O mecanismo químico da reação de superfície dos vidros silicato bioativos é iniciado após seu contato com o plasma. No primeiro estágio ocorre rápida troca iônica onde íons Na^+ e K^+ são liberados da superfície para o meio e íons H^+ e H_3O^+ são atraídos para a superfície do vidro. Em um segundo estágio, ocorre à perda de sílica solúvel na forma de $\text{Si}(\text{OH})_4$ para o meio, resultado da quebra das ligações Si-O-Si e formação de grupos silano, SiOH, na superfície. No terceiro estágio ocorre condensação e repolimerização dos grupos SiOH e a formação de uma camada rica em sílica na superfície do vidro. No quarto estágio ocorre migração de Ca^{+2} e grupos $(\text{PO})^{-3}$ do meio para superfície formando um filme rico em $\text{CaO-P}_2\text{O}_5$ sobre a superfície, já então, rica em sílica. No quinto estágio ocorre a cristalização do filme amorfo de $\text{CaO-P}_2\text{O}_5$ pela incorporação de grupos OH^- , CO^{-2} ou ânions F^- para formar uma camada mista de hidroxiapatita, carbonato apatita e flúor apatita (HENCH et al., 1993).

2.3.1.2 MECANISMO CELULAR

O mecanismo celular pelo qual os biovidros são capazes de atrair células está ainda sob extensa pesquisa. Numerosos estudos *in vitro* têm mostrado que os biovidros estimulam o crescimento e maturação de osteoblastos e promovem a expressão do fenótipo osteoblástico (BOSETTI et al., 2005). Também foi mostrado que os biovidros estimulam as funções de células multipotentes do estroma medular ósseo tanto por mecanismos mediados por superfície quanto por mecanismos mediados por solução (RADIN et al., 2005). Sabe-se que a formação da camada rica em sílica é um estágio crucial para a ligação do biomaterial com o osso, pois ela age como um material temporário para a precipitação de fosfatos de cálcio. Essa camada de fosfato de cálcio e as proteínas adsorvidas do meio controlam a formação de novo tecido ósseo na superfície do biomaterial (HENCH et al., 1984).

As proteínas extracelulares, especialmente a fibronectina, atraem macrófagos, células tronco-mesenquimais e células osteoprogenitoras (EL-GHANNAM et al., 1999). Em seqüência, as células osteoprogenitoras proliferam e se diferenciam em osteoblastos que então iniciam a produção e deposição de matriz orgânica. A matriz

depositada sofrerá então, um processo gradual de mineralização que é mediado pelas células osteoblásticas.

2.3.2 APLICAÇÕES CLÍNICAS

O emprego clínico dos biovidros iniciou-se nos anos 80 e desde então têm sido utilizados, tanto na medicina, quanto na odontologia, em uma grande variedade de formas, como placas, grânulos, blocos, e pós (RECK, 1981). Nas cirurgias de cabeça e pescoço, os biovidros têm sido aplicados em reconstruções de fraturas de soalho de órbita, preenchimento de defeitos da face, cirurgias de levantamento de seio maxilar, preenchimento dos seios da face, enxertos periodontais e cirurgias de reconstrução do ouvido médio. Em aplicações ortopédicas os biovidros têm sido testados como material de preenchimento em tumores benignos, porém os resultados não têm se mostrado promissores (HEIKKILÄ et al., 1995). Pesquisas envolvendo os biovidros niobo-fosfato têm mostrado que esses biovidros podem ser considerados promissores como matrizes de isótopos radioativos (SENE, 2002).

2.4 SINTERIZAÇÃO

A sinterização é um tratamento térmico que visa a promover a interligação a nível atômico das partículas cerâmicas de forma homogênea, por meio do processo difusional que ocorre pelo transporte de massa (GERMAN, 1996).

De forma resumida, a produção de um corpo cerâmico percorre as etapas do processamento que tem início com a escolha do pó cerâmico adequado, que é misturado homogeneamente a aditivos, orgânicos ou inorgânicos. A mistura é posteriormente conformada na forma desejada, obtendo-se uma pré-forma do produto desejado denominado corpo verde. O corpo verde possui elevada fração de poros e resistência mecânica reduzida, pois a coesão entre partículas decorre de ligações químicas fracas que permite apenas um manuseio limitado e cuidadoso. Este corpo verde, após volatilização dos aditivos orgânicos, é tratado termicamente por meio de sinterização, tornando-se denso e mecanicamente resistente, passando a ser denominado de corpo sinterizado.

Na sinterização, a densificação do corpo verde deriva da redução ou eliminação dos poros existentes e adquire resistência mecânica devido à promoção de ligações fortes, a nível atômico entre as partículas do pó. Tal fato se dá devido ao transporte de massa que ocorre entre partículas, promovido por difusão, em temperaturas elevadas. Usualmente, as temperaturas de sinterização variam de 0,6 a 0,85 da temperatura absoluta de fusão do material, dependendo, por exemplo, do tamanho inicial das partículas do pó. Pós nanométricos admitem temperaturas mais baixas de sinterização.

O corpo cerâmico sinterizado possui elevada resistência à compressão, significativamente superiores à resistência a tração ou flexão, devido à concentração de tensões presente na extremidade de defeitos pré-existentes. Nos ensaios mecânicos os valores de resistência são significativamente elevados através da eliminação de defeitos críticos superficiais promovidos por usinagem, acabamento e polimento de superfície (BARSOU, 2003).

A força motriz para a sinterização é a redução na energia livre total do sistema, ΔG_T . Esta energia é representada pela soma das energias livres relacionadas ao volume (ΔG_V), contornos (ΔG_C) e superfície (ΔG_S) de acordo com a EQ. 2.1:

$$\Delta G_T = \Delta G_V + \Delta G_C + \Delta G_S \quad (\text{EQ. 2.1})$$

O termo de maior contribuição na força motriz diz respeito à mudança na energia livre de superfície, de acordo com a EQ. 2.2,

$$\Delta G_S = \gamma_s \Delta A_s \quad (\text{EQ. 2.2})$$

mas os demais termos da EQ. 2.1, ΔG_V e ΔG_C , podem ser significativos em alguns estágios do processo.

A redução do excesso de energia associada a superfícies pode ocorrer por dois caminhos:

1 - Aumento do tamanho médio das partículas, onde partículas maiores crescem consumindo as partículas menores, (*coarsening*);

2 - Eliminação das interfaces mais energéticas sólido-vapor e criação de contornos de grão, que são interfaces sólido-sólido, menos energéticas.

2.4.1 SINTERIZAÇÃO EM ESTADO SÓLIDO

A sinterização no estado sólido ocorre em três estágios (GERMAN, 1996, BARSOUM, 1997):

a) Estágio inicial - Há um rearranjo das partículas do pó e formação de ligações fortes na região dos pescoços, que correspondem aos pontos de contato entre as partículas. A densidade do corpo verde experimenta um pequeno aumento de cerca de 60 para 65% da densidade teórica;

b) Estágio intermediário - Ocorre crescimento do tamanho dos pescoços e a porosidade é reduzida consideravelmente. As partículas aproximam-se entre si causando retração no corpo verde e concomitantemente formam-se os contornos de grão, que passam a se movimentar. Os grãos maiores crescem em função dos menores. Este estágio perdura enquanto os canais de poros estiverem interconectados e é considerado encerrado quando os poros tornam-se isolados. A densidade do cerâmico aumenta de 65 para 90% da densidade teórica;

c) Estágio final - Os poros tornam-se isolados. Eles localizam-se preferencialmente nos contornos de grão e é importante que permaneçam nesta região para que sejam eliminados, já que a difusão pelos contornos de grão é mais rápida e mais eficiente. O tamanho de grão aumenta nesse estágio.

A FIG. 2.3 apresenta esquematicamente a sinterização em estado sólido.

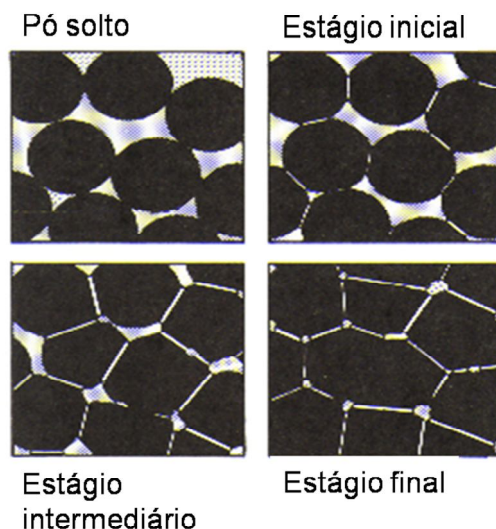


FIG. 2. 3 Estágios de sinterização em estado sólido (GERMAM, 1996).

2.4.2 SINTERIZAÇÃO EM PRESENÇA DE FASE LÍQUIDA

A sinterização em presença de fase líquida ocorre quando uma fração do material a ser sinterizado encontra-se na fase líquida na temperatura de sinterização. É amplamente empregada na indústria e oferece algumas vantagens em relação à sinterização no estado sólido. A presença desta fase pode aumentar a taxa de sinterização, opera com eficiência em temperaturas reduzidas, promove maior densificação final e menor tendência ao crescimento exagerado dos grãos.

Quando a composição inicial dos sólidos promove a formação de uma fase líquida durante o aquecimento, as taxas de sinterização e de densificação serão determinadas pela tensão superficial. Cinco fatores devem ser cuidadosamente considerados neste processo:

- a – a solubilidade da fase sólida no líquido;
- b – a solubilidade da fase líquida no sólido;
- b – a molhabilidade das partículas sólidas pelo líquido;
- c – a fração de líquido formada;
- d – a difusividade da fase sólida no líquido.

Quando partículas sólidas são colocadas junto a uma fase líquida, são geradas forças de capilaridade que surgem como resultado da tensão superficial. Este fenômeno promove o surgimento de forças de atração que aproximam as partículas

entre si. Tal fato combinado ao efeito lubrificante promovido pelo líquido entre as partículas leva a três mecanismos que operam em seqüência na reação de sinterização em presença de fase líquida: rearranjo de partículas, dissolução-reprecipitação e sinterização no estado sólido (BARSOUM, 2003).

2.4.2.1 REARRANJO DAS PARTÍCULAS

Nesta etapa, o líquido molhante promove forte atração entre as partículas, o que pode fazer com que partículas angulares sofram rotações, permitindo o escorregamento e o rearranjo entre elas. Tal fato resulta em um melhor empacotamento das partículas. Nas etapas iniciais, o líquido pode fluir rapidamente entre as partículas e preencher os pequenos poros resultando em elevada densificação.

2.4.2.2 DISSOLUÇÃO-REPRECIPITAÇÃO

Nessa etapa, ocorre a dissolução das partículas na região de contato entre duas partículas e a sua precipitação longe dessa região, levando a contração e densificação do corpo cerâmico.

No ponto onde duas partículas se contatam, as forças de capilaridade aumentam o potencial químico desses átomos comparados aos átomos de áreas que não se encontram em contato. Este gradiente de potencial químico promove a dissolução da fase no ponto de contato e sua reprecipitação em regiões onde não há contato entre as partículas, ou seja, na superfície dos poros. Os poros circundados por líquidos molhantes possuem força motriz para contração e sua densificação, e tal fato trabalha como auxiliar no processo de reprecipitação dos átomos que sofreram dissolução nas regiões de contato entre partículas.

Esta fase do processo continua ocorrendo enquanto existir alguma solubilidade do sólido no líquido. A difusividade dos átomos do sólido no líquido refletirá as taxas de transporte de massa. A cinética de densificação será muito mais elevada comparada àquela que ocorre na sinterização no estado sólido, pois no estado líquido a difusão acontece em taxas mais altas do que no estado sólido.

Conjuntamente ao processo de densificação, ocorre o fenômeno de “Ostwald ripening”. Este fenômeno faz com que grãos grandes cresçam consumindo os grãos pequenos circunvizinhos. O fenômeno é termodinamicamente favorável, pois partículas maiores possuem menor razão área-volume que partículas menores. Superfícies são regiões mais energéticas quando comparadas ao interior das partículas (“bulk”) e maiores áreas de superfície tendem a aumentar a energia do sistema. Assim, o sistema tende a substituir partículas pequenas, mais energéticas por partículas maiores menos energéticas e esse processo é uma forma de reduzir a energia total do sistema. A mesma consideração pode ser feita para as superfícies dos grãos (contornos de grão). Sem controle, o crescimento de grão pode se tornar exagerado e produzir influências significativas na microestrutura final, com efeito deletério sobre algumas propriedades mecânicas (BARSOUM, 2003). Para inibir o crescimento de grão na sinterização, deve-se conservar os poros remanescentes nos contornos de grão. Esta configuração dificulta o movimento dos contornos de grão.

2.4.2.3 SINTERIZAÇÃO NO ESTADO SÓLIDO

Na etapa final, o mecanismo de densificação predominante é a sinterização no estado sólido, uma vez que uma estrutura rígida tenha sido formada entre os grãos. É importante notar que a sinterização do estado sólido é ativa durante todo o processo, embora só na etapa final se torne dominante. Em função da difusão em estado sólido, nesta fase da sinterização as taxas de contração e densificação são significativamente reduzidas e a densificação total obtida é pequena.

Geralmente, o prolongamento desta etapa final de sinterização é indesejável, uma vez que pode ocorrer o crescimento exagerado de grãos promovendo assim a degradação das propriedades mecânicas do corpo sinterizado (BARSOUM, 2003). A inibição do movimento dos contornos, conforme mencionado anteriormente deve ser estimulada nesta etapa.

A FIG. 2.4 apresenta esquematicamente as etapas de sinterização em presença de fase líquida.

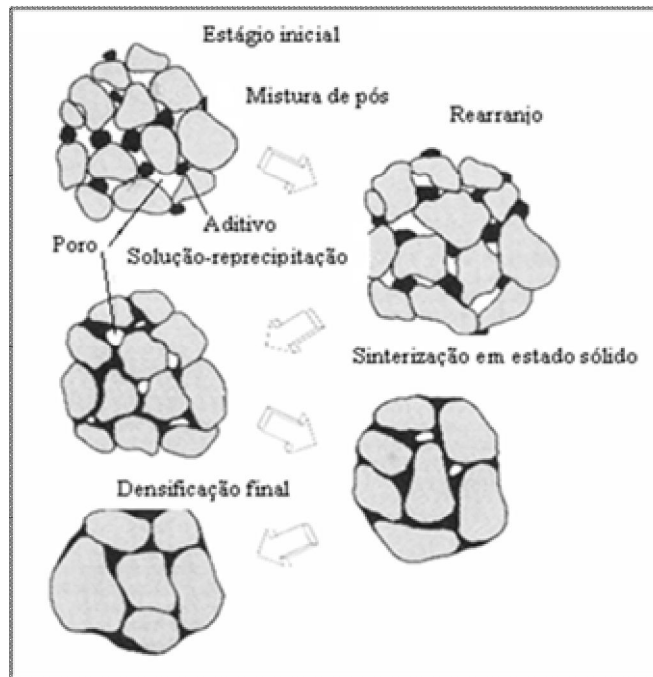


FIG. 2. 4 Etapas de sinterização em presença de fase líquida (GERMAN, 1996)

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 OBTENÇÃO DA HIDROXIAPATITA (HA) - OSSO BOVINO

A hidroxiapatita utilizada neste estudo é proveniente do processamento de ossos bovinos. Amostras de fêmur bovino foram cortadas em fatias transversais ao seu maior eixo, com aproximadamente 10 mm de espessura. Em uma primeira etapa, os ossos foram limpos em água em ebulição durante 30 minutos para a retirada de tecidos moles e gordurosos dos espaços trabeculares e da cavidade medular. Na seqüência, os compostos orgânicos ligados aos cristais de hidroxiapatita foram volatilizados durante calcinação em um forno de sinterização marca JUNG modelo LF914 no Laboratório de Materiais Cerâmicos do IME. A volatilização da porção orgânica foi feita em aquecimento lento, partindo-se da temperatura ambiente à taxa de aquecimento de 0,5°C por minuto até 550 °C, com patamar de 2 horas. O aquecimento até a temperatura de calcinação ocorreu à taxa de aquecimento de 5°C por minuto até 900°C, com patamar de 1 hora. Após este tempo, o forno foi desligado e as amostras permaneceram no seu interior até o seu total resfriamento.

Após calcinação, as amostras foram reduzidas a pó por meio de moagem em Moinho de Bolas marca MARCONI modelo MA 350, no Laboratório de Materiais Cerâmicos do IME. Posteriormente, as partículas de osso calcinado foram classificadas em um sistema de peneiras Tyler, para então selecionar partículas de dimensões inferiores a 20 µm (500 Mesh). Os ossos calcinados foram peneirados com fluxo contínuo de álcool etílico, para facilitar a passagem do material pela peneira.

3.2 PREPARAÇÃO DO VIDRO NIOBO-FOSFATO

O vidro bioativo utilizado neste trabalho (PRADO da SILVA et al., 2008) foi preparado a partir da mistura e homogeneização dos reagentes químicos analíticos fontes de P_2O_5 , Nb_2O_5 , CaO e CaF_2 . Esse vidro possui a seguinte composição (em mols): 30% P_2O_5 , 30% Nb_2O_5 , 20% CaO e 20% CaF_2 .

A fonte do P_2O_5 utilizada foi o H_3PO_4 e ele resulta na decomposição do ácido fosfórico em anidrido fosfórico e água, segundo a EQ. 3.1.



A fonte do CaO utilizada foi o $CaCO_3$ e ele resulta da decomposição do carbonato de cálcio em óxido de cálcio e gás carbônico, segundo a EQ. 3.2.



O Nb_2O_5 e o CaF_2 foram obtidos a partir dos reagentes químicos analíticos óxido de nióbio e fluoreto de cálcio respectivamente.

Os reagentes foram pesados separadamente e colocados em um Becker com 30 ml de água destilada para homogeneizar.

A homogeneização dos reagentes químicos para a produção do vidro bioativo foi feita em uma placa com agitação magnética por 24 horas, seguida de secagem em estufa a 60 °C por 6 horas. A mistura foi fundida em um cadinho de platina, a 1400°C com patamar de 2 horas e taxa de aquecimento de 5°C por minuto, em forno JUNG LF914. A mistura fundida foi rapidamente vertida em água destilada, produzindo uma “frita”.

Os grânulos de vidro foram secos em estufa durante 24 horas e moídos em um Moinho de Bolas marca MARCONI modelo MA 350. As partículas do vidro bioativo foram classificadas em um sistema de peneiras Tyler, para então selecionar partículas de dimensões inferiores a 20 μm (500 Mesh). O vidro bioativo foi peneirado com fluxo contínuo de álcool etílico, para facilitar a passagem do material pela peneira.

3.3 PRAPARAÇÃO DO COMPÓSITO HIDROXIAPATITA-BIOVIDRO - HA-BIOVIDRO

O compósito HA-BIOVIDRO foi obtido pela adição de frações de 4, 6 e 8% em peso de vidro bioativo de niobo-fosfato, descrito na seção 3.2, à hidroxiapatita, descrita na seção 3.1. A escolha dessas composições se baseou no trabalho de

QUEIROZ et al. (2003). Nesse estudo, foram produzidos compósitos de HA-BIOVIDRO contendo 4 e 7,5% em peso de um biovidro do sistema $P_2O_5 - CaO$. Os autores mostraram que a taxa de degradação *in vitro* do compósito HA-BIOVIDRO é maior do que a da hidroxiapatita pura. Esse comportamento foi associado à decomposição de parte da hidroxiapatita em fosfato tricálcio, decomposição esta induzida pela adição de biovidro.

As diferentes frações de vidro bioativo adicionadas à hidroxiapatita para produção do compósito, foram homogeneizadas por 1 hora em uma placa com agitação magnética em uma suspensão de etanol, seguida de secagem em estufa a 60 °C por 24 horas. Os compósitos resultantes foram denominados de HA-BIOVIDRO 4, HA-BIOVIDRO 6 e HA-BIOVIDRO 8 e correspondem às frações em peso de biovidro: 4%p, 6%p e 8%p, respectivamente.

Concentrações maiores de biovidro niobo-fosfato vão ser analisados em trabalhos posteriores.

3.4 OBTENÇÃO DOS CORPOS VERDES

Os corpos verdes foram produzidos na forma de pastilhas, por prensagem uniaxial. Para isso, foram pesados 0,4 g dos compósitos HA-BIOVIDRO 4, HA-BIOVIDRO 6 e HA-BIOVIDRO 8, e em seguida colocados em uma matriz metálica de prensagem uniaxial medindo 12 mm de diâmetro (CBPF). Os compósitos foram prensados com carga aplicada de 1.000 kg (pressão de 87 MPa) durante 2 minutos, usando uma prensa hidráulica.

Foi produzido um total de 30 pastilhas, sendo 10 pastilhas de HA-BIOVIDRO 4, 10 pastilhas de HA-BIOVIDRO 6 e 10 pastilhas de HA-BIOVIDRO 8. As pastilhas foram armazenadas em dessecador até o momento da sinterização.



FIG. 3. 1 (a) Matriz metálica usada para fazer as pastilhas; (b) Prensa hidráulica.

3.5 SINTERIZAÇÃO

Os corpos verdes, na forma de pastilhas, foram sinterizados em forno JUNG modelo LF914, no Laboratório de Materiais Cerâmicos do IME. Foram empregadas duas temperaturas de sinterização para cada um dos três grupos de compósitos, HA-BIOVIDRO 4, HA-BIOVIDRO 6 e HA-BIOVIDRO 8. O primeiro grupo de pastilhas, contendo 5 pastilhas de cada compósito, foi aquecido com uma taxa de aquecimento de 5°C por minuto até 1250°C, onde permaneceu por 1 hora. O segundo grupo de pastilhas, contendo 5 pastilhas de cada compósito, foi aquecido com uma taxa de aquecimento de 5°C por minuto até 1350°C, onde permaneceu por 1 hora. Após o patamar final de 1 hora todas as amostras sofreram resfriamento dentro do forno, segundo a sua inércia.

As duas diferentes temperaturas de sinterização foram utilizadas com o objetivo de investigar a influência da temperatura de sinterização na decomposição da hidroxiapatita com biovidro. Portanto, o objetivo foi analisar o efeito sobre a fração de fases do compósito final.

Após a sinterização, foram obtidos ao todo 6 diferentes compósitos em função da fração de vidro bioativo adicionada e da temperatura de sinterização. A TAB. 3.1 apresenta os seis diferentes compósitos obtidos após a sinterização.

TAB. 3. 1 Compósitos obtidos em função da fração de vidro bioativo adicionado e da temperatura de sinterização.

COMPÓSITO	TEMPERATURA DE SINTERIZAÇÃO EM °C
HA-BIOVIDRO 4 (4% de vidro)	1250
	1350
HA-BIOVIDRO 6 (6% de vidro)	1250
	1350
HA-BIOVIDRO 8 (8% de vidro)	1250
	1350

3.6 OBTENÇÃO DOS CONTROLES

As amostras utilizadas como controle foram produzidas com a hidroxiapatita descrita na seção 3.1 na mesma faixa granulométrica usada para as amostras compósitas. Os dois diferentes controles foram prensados e sinterizados seguindo os mesmos passos empregados na confecção das amostras compósitas descritos nas seções 3.4 e 3.5.

3.7 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

3.7.1 GRANULOMETRIA A LASER

O tamanho e distribuição das partículas dos pós do biovidro niobo-fosfato e hidroxiapatita de origem bovina foi medido empregando-se um aparelho de Difração a Laser marca SHIMADZU modelo SALD-2201 disponibilizado pelo Laboratório de Materiais Cerâmicos do CBPF. As amostras foram dispersas em suspensão aquosa, em ultra-som externo, em 25 ml de água destilada.

3.7.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

3.7.2.1 MICROESTRUTURA

A microestrutura final dos compósitos HA-BIOVIDRO e dos controles foi avaliada em baixo vácuo por Microscopia Eletrônica de Varredura, empregando-se elétrons secundários para evidenciar a topografia. Foi utilizado um microscópio de marca FEI modelo Quanta 200 disponibilizado pelo INMETRO. Avaliou-se o grau de porosidade residual, o tamanho dos grãos e fases precipitadas nos contornos de grão. Foram realizadas análises de espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS).

As pastilhas foram recobertas com um filme condutor de carbono. Embora o recobrimento das amostras empregando deposição de carbono não mostre a mesma qualidade de imagem (possibilidade de carregamento elétrico) obtida com a cobertura realizada com ouro, essa deposição foi empregada para que não houvesse possibilidade de superposição dos picos de energia do ouro, do nióbio e do fósforo durante as análises de EDS.

3.7.2.2 COMPOSIÇÃO QUÍMICA - EDS

A composição química das amostras de HA-BIOVIDRO e dos controles após a sinterização foi analisada por espectros de EDS (*Energy Dispersive Spectroscopy*) obtidos por microsonda de Raios-X, disponibilizado pelo INMETRO.

Uma vez que o equipamento de EDS não possui precisão para uma análise química quantitativa, o objetivo desta análise foi apenas verificar qualitativamente os elementos químicos presentes nos compósitos e nos controles após o tratamento térmico. Esta análise foi empregada também pela facilidade e rapidez de execução, pois é feita ao mesmo tempo da análise topográfica. A análise em EDS possibilita associação de fases identificadas por elétrons secundários aos resultados de difração de raios X. Com o objetivo de padronização, as análises foram executadas com distância de trabalho e voltagem iguais para todas as amostras.

3.7.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

Para a identificação de fases cristalinas presentes após a sinterização nas amostras de HA-BIOVIDRO e nos controles, foram moídas 2 pastilhas de cada amostra de HA-BIOVIDRO e 2 pastilhas de cada amostra controle. O pó resultante foi utilizado para os ensaios de Difração de Raios X. Também foi analisada a amostra de hidroxiapatita de origem bovina, em pó, calcinada a 900°C.

As amostras foram analisadas em um difratômetro marca PANalytical modelo X'Pert PRO disponibilizado pelo Laboratório de Raios X do CBPF, com passo de varredura de 0,05° e um tempo de coleta de 5 segundos por passo.

A identificação das fases presentes foi feita utilizando o programa X'Pert HighScore. As fichas JCPDS utilizadas foram a 760694 (HA), 090169 (β TCP), 700681 (β TMCP), 700364 (α TCP) e 721121 (Nb_2O_5).

As análises quantitativas foram realizadas pelo Método de Rietveld através do programa TOPAS, versão acadêmica. Nestes cálculos, os parâmetros de ajuste foram: o parâmetro de rede, o tamanho de cristalito e a escala, sendo que este último determina a concentração das fases presentes. As fichas ICSD utilizadas foram a 34457 (HA), 971500 (β TCP), 1491 (β TMCP), 923 (α TCP) e 16605 (Nb_2O_5). O método de Rietveld tem sido empregado na análise quantitativa de fases.

3.7.4 ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA

A determinação da concentração em peso de magnésio presente na hidroxiapatita de origem bovina foi efetuada em um Espectrômetro de Absorção Atômica com chama, Shimadzu modelo AA-6800 disponibilizado pelo Laboratório de Materiais Cerâmicos do CBPF. O espectrofotômetro é equipado com sistema de correção de fundo por lâmpada de deutério e utilizando uma lâmpada de cátodo oco de magnésio como fonte de radiação primária.

Para fazer a análise foi utilizado 0,1120 g de HA de origem bovina diluído em 5 ml de ácido nítrico. Essa solução foi aquecida de modo que a separação de fases seja facilitada e ocorra mais rapidamente do que em temperatura ambiente.

3.7.5 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

A Espectroscopia de Infravermelho foi empregada após a sinterização, para verificar a presença de grupos funcionais do tipo P-O, O-H e C-O, entre outros, nas amostras de compósitos HA-BIOVIDRO e dos controles. Também foi analisada a amostra de hidroxiapatita de origem bovina calcinada a 900°C. Para isso foi utilizado um espectrômetro marca Shimadzu modelo IRPrestige-21 disponibilizado pelo Laboratório de Materiais Cerâmicos do CBPF com varredura de 4000 a 400 cm^{-1} . As amostras foram analisadas por feixe transmitido, em pó misturado ao pó do KBr.

A análise de FTIR revela, além dos grupos funcionais e modos vibracionais da molécula, tipos de substituição possíveis de ocorrer e cristalinidade (REHMAN & BONFIELD, 1997). A técnica de FTIR é uma ferramenta valiosa para complementar as informações obtidas nos ensaios de Difração de Raios X.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 GRANULOMETRIA A LASER

As FIG. 4.1 e 4.2 apresentam as distribuições granulométricas dos pós de hidroxiapatita de origem bovina após ter sido calcinado e moído e biovidro niobo-fosfato após a moagem, respectivamente. De acordo com os resultados obtidos, a hidroxiapatita e o biovidro, apresentam uma distribuição bimodal, sendo que o tamanho médio das partículas da hidroxiapatita é de 9,22 μm , com maior fração de partículas concentrada em torno de 10 μm ; o biovidro niobo-fosfato apresenta tamanho médio de 0,18 μm com maior fração concentrada em torno desse valor.

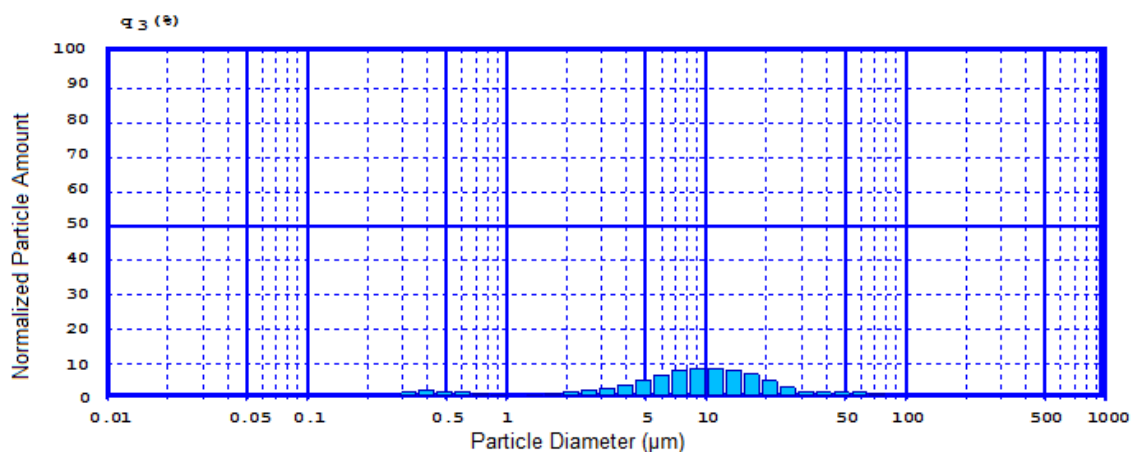


FIG. 4. 1 Distribuição granulométrica da hidroxiapatita de origem bovina.

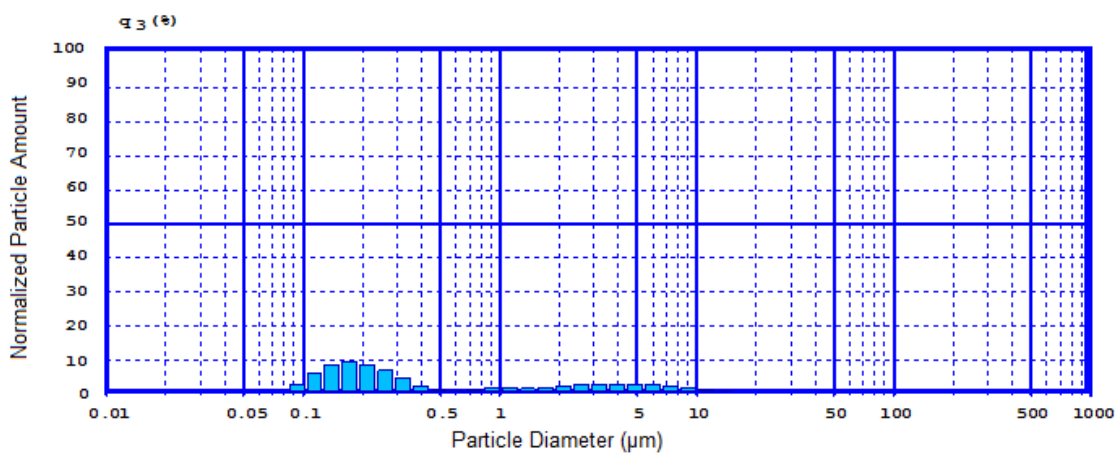


FIG. 4. 2 Distribuição granulométrica do vidro bioativo niobo-fosfato.

A distribuição bimodal da hidroxiapatita está associada à presença de finos decorrentes do processo de moagem, uma vez que uma fração muito pequena está concentrada em torno da primeira moda. Para o biovidro niobo-fosfato, a segunda moda corresponde a uma fração muito pequena do volume total de partículas. Esse efeito provavelmente se deve à presença de aglomerados de biovidro.

4.2 ANÁLISE EM MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA/EDS (MEV/EDS)

As FIG. 4.3 e 4.4 apresentam as micrografias da amostra controle sinterizada a 1250°C. De acordo com os resultados obtidos, foi possível verificar a existência de poros abertos resultantes da coalescência das partículas.

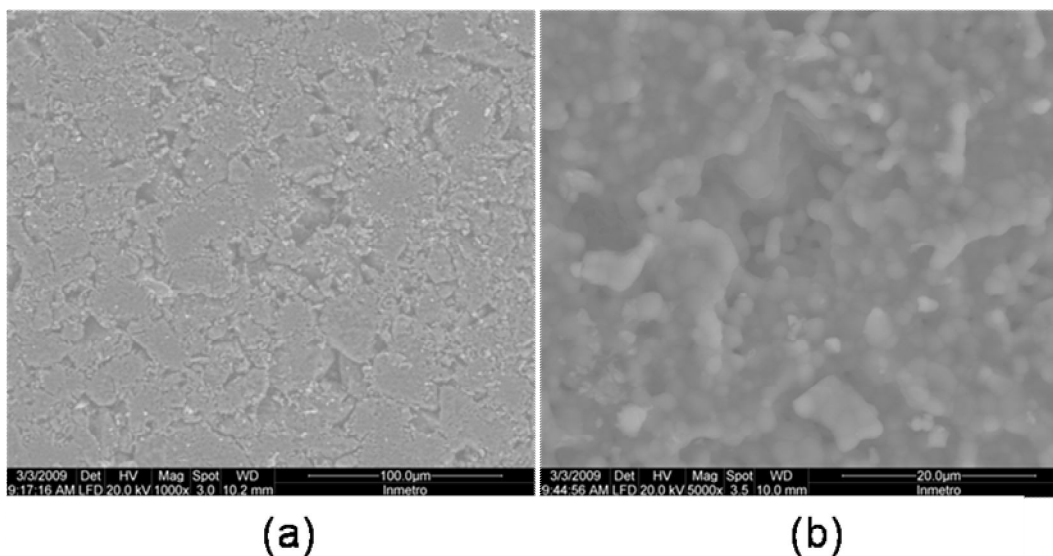


FIG. 4. 3 Micrografia (MEV) da amostra controle a 1250°C: (a) 1000x e (b) 5000x.

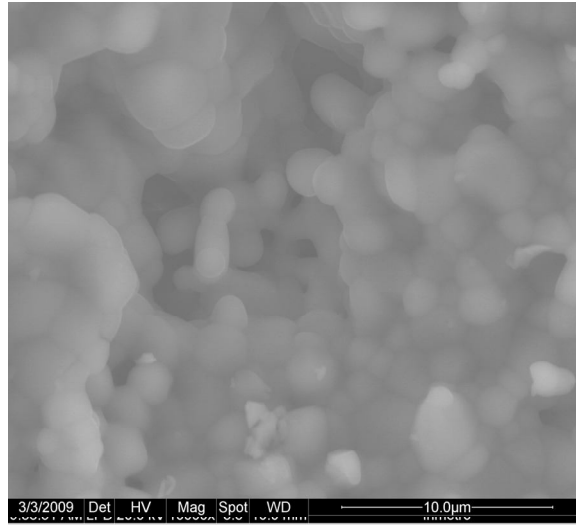


FIG. 4. 4 Micrografia (MEV) da amostra controle a 1250°C (10000x).

Na FIG. 4.4, é possível observar uma superfície heterogênea. Existem regiões onde se observa pescoços, que correspondem aos pontos de contato entre as partículas, e regiões onde houve uma alta densificação. Isso pode ter ocorrido pela baixa temperatura de sinterização, que não foi suficiente para densificar toda amostra.

As FIG. 4.5 a 4.10 apresentam as micrografias das amostras HA-BIOVIDRO 4, HA-BIOVIDRO 6 e HA-BIOVIDRO 8 sinterizadas a 1250°C, que correspondem às frações em peso de biovidro 4%p, 6%p e 8%p, respectivamente.

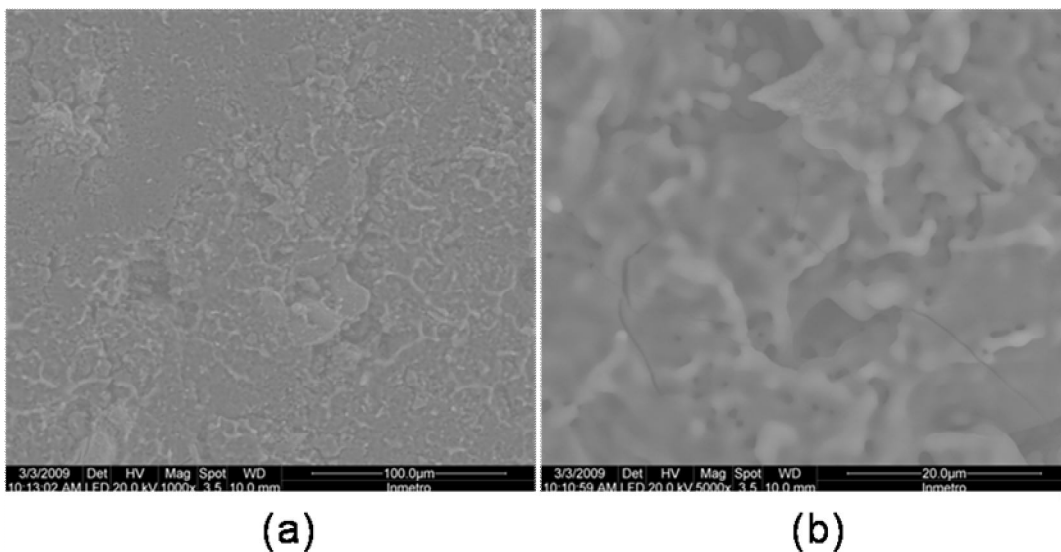


FIG. 4. 5 Micrografia (MEV) da amostra HA-BIOVIDRO 4/1250°C: (a) 1000x e (b) 5000x.

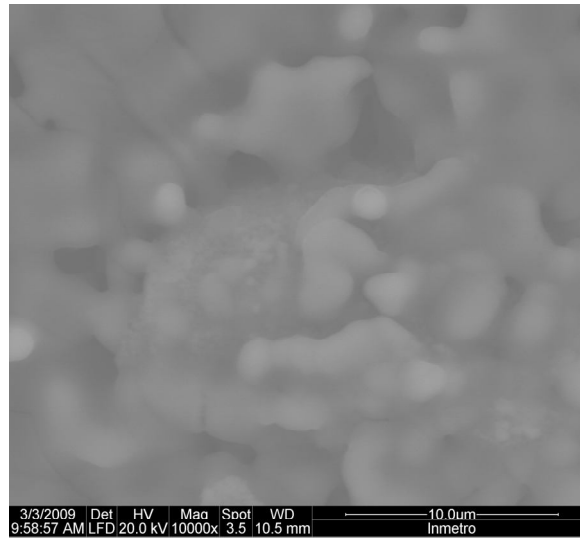


FIG. 4. 6 Micrografia (MEV) da amostra HA-BIOVIDRO 4/1250°C (10000x).

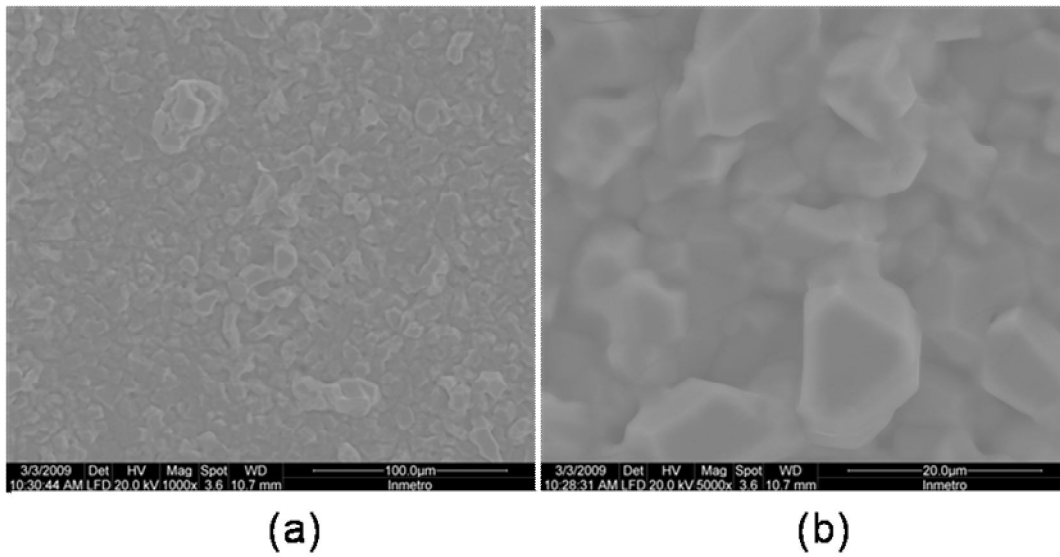


FIG. 4. 7 Micrografia (MEV) da amostra HA-BIOVIDRO 6/1250°C: (a) 1000x e (b) 5000x.

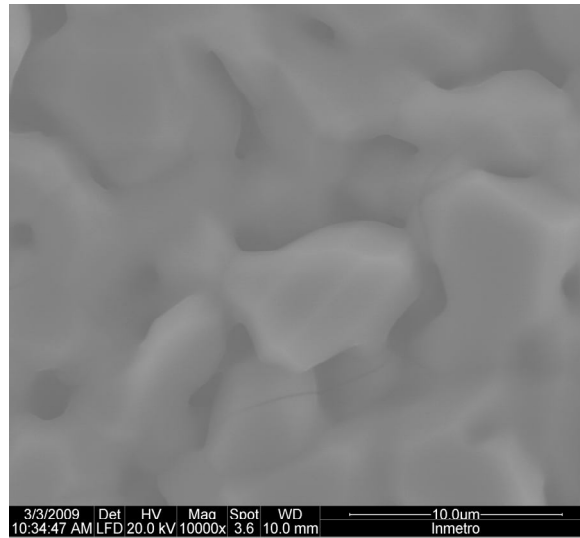


FIG. 4. 8 Micrografia (MEV) da amostra HA-BIOVIDRO 6/1250°C (10000x).

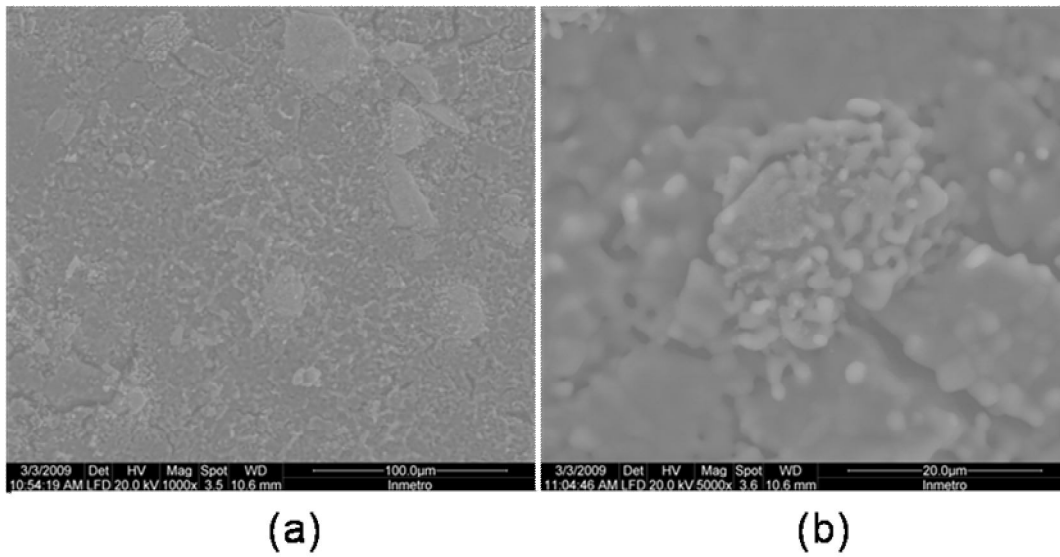


FIG. 4. 9 Micrografia (MEV) da amostra HA-BIOVIDRO 8/1250°C: (a) 1000x e (b) 5000x.

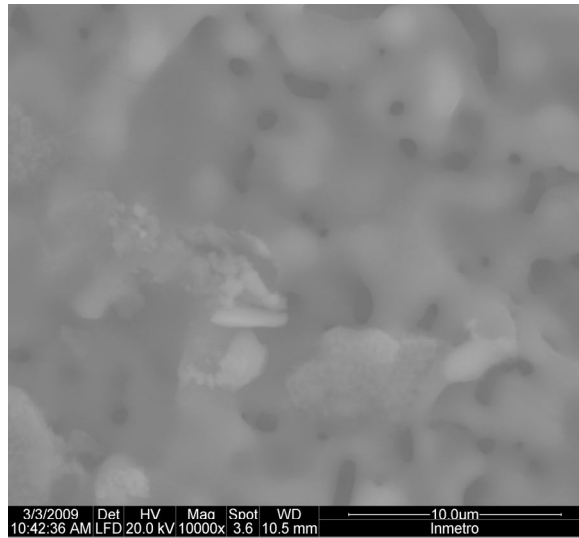


FIG. 4. 10 Micrografia (MEV) da amostra HA-BIOVIDRO 8/1250°C (10000x).

De acordo com os resultados obtidos, podemos observar nas amostras uma alta densificação e porosidade razoável em comparação à amostra controle, sinterizada na mesma temperatura. Este resultado pode ser atribuído a presença de fase líquida durante a sinterização. O surgimento da fase líquida, decorrente da adição de vidro, pode promover aumento da densificação final. Como as amostras, HA-BIOVIDRO 4, HA-BIOVIDRO 6 e HA-BIOVIDRO 8, possuem concentrações crescentes de biovidro niobo-fosfato, o mesmo poderia contribuir para a formação da fase líquida na temperatura de sinterização.

As amostras com adições de biovidro apresentaram regiões com morfologia diferente da matriz. Não foi possível notar a presença dessas regiões com morfologia diferente nas regiões de escolha para fazer as observações da amostra HA-BIOVIDRO 6. A análise por EDS da amostra controle vista na FIG. 4.11 apresentou a composição química C, O, P e Ca. O EDS da amostra controle sinterizada a 1250°C não constatou a presença de contaminantes. Os elementos químicos encontrados fazem parte da composição química da fase mineral do osso.

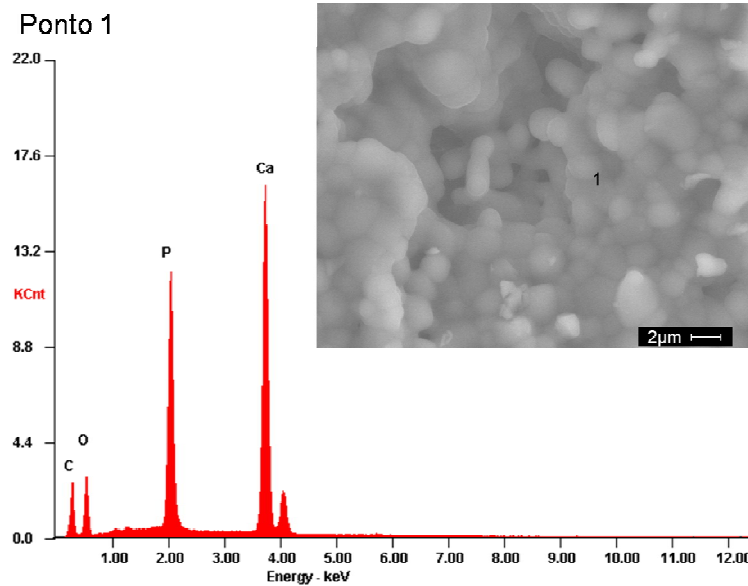


FIG. 4. 11 EDS da amostra controle a 1250°C.

As análises em EDS da amostra HA-BIOVIDRO 4 sinterizada a 1250°C nas fases identificadas pelos pontos 1 e 2 na FIG. 4.12, apresentaram composição química C, O, Na, Mg, P, Nb e Ca. A análise semi-quantitativa por EDS não permite determinar com exatidão a quantidade dos elementos químicos nessas regiões, mas podemos afirmar que tanto no ponto 1 quanto no 2 possuem regiões com morfologia diferente.

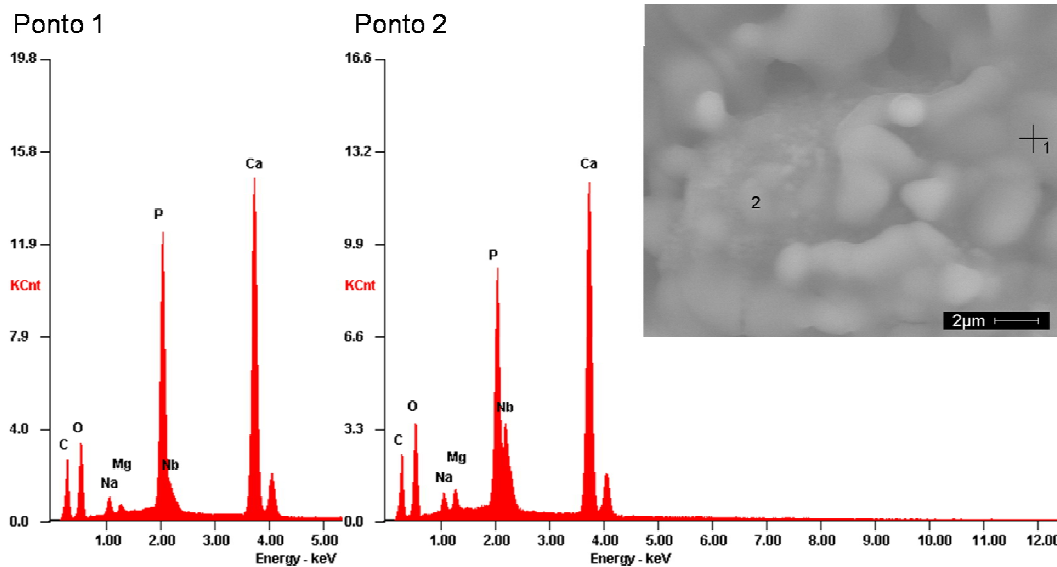


FIG. 4. 12 EDS da amostra HA-BIOVIDRO 4/1250°C.

O EDS da amostra HA-BIOVIDRO 6 sinterizado a 1250°C visto na FIG. 4.13 apresentou composição química C, O, Na, P e Ca. Esses elementos químicos são provenientes do osso. Essa amostra possui uma concentração de 6% de biovidro, mas a região de escolha para fazer a análise por EDS não apresentou os picos no espectro dos elementos químicos que compõem o biovidro. É possível que o nióbio tenha se aglomerado em outra região.

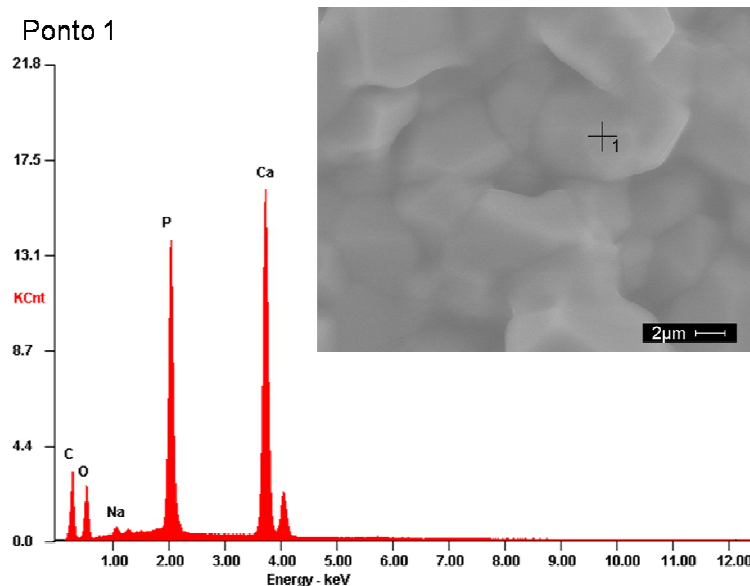


FIG. 4. 13 EDS da amostra HA-BIOVIDRO 6/1250°C.

Observam-se nas FIG. 4.14 e 4.15, a presença de regiões com morfologia diferente. O EDS pontual, pontos 1 e 2 na FIG. 4.14 e ponto 1 na FIG. 4.15, nessas regiões apresentaram composição química C, O, Na, Mg, P, Nb e Ca. Como o EDS é uma análise semi-quantitativa, não se pode quantificar com precisão os elementos presentes nesses pontos. Nos pontos 3 e 2, FIG. 4.14 e 4.15 respectivamente, indicaram a presença dos elementos químicos provenientes do osso.

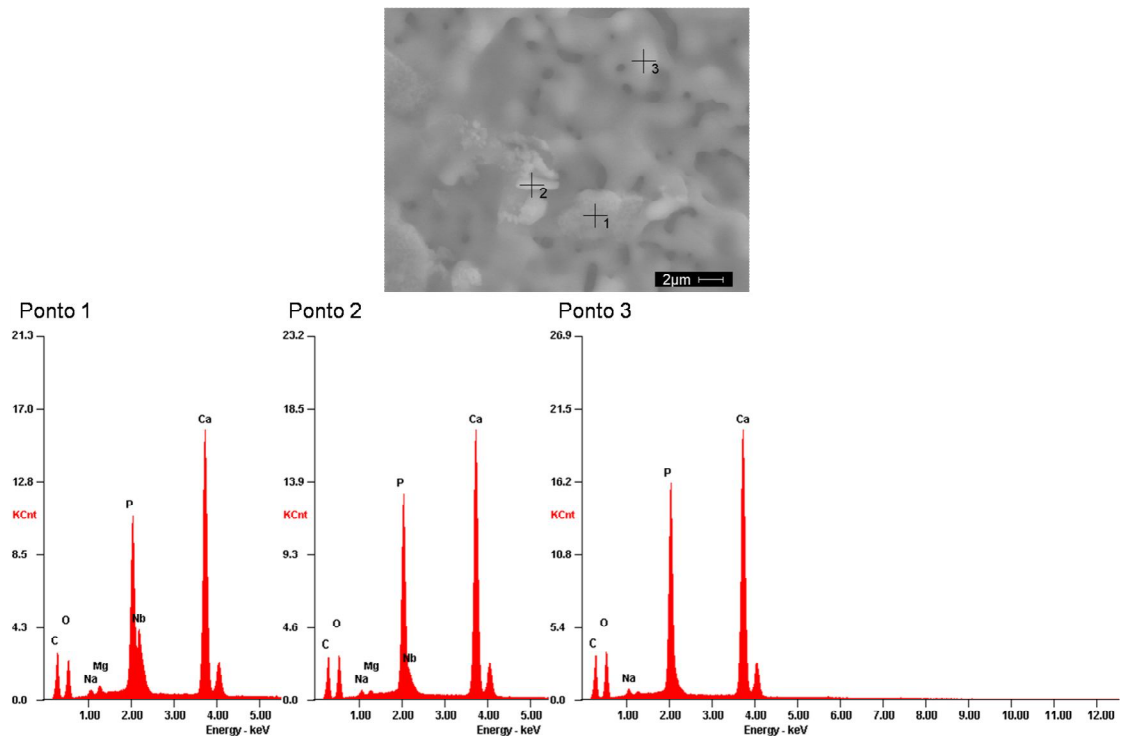


FIG. 4. 14 EDS da amostra HA-BIOVIDRO 8/1250°C.

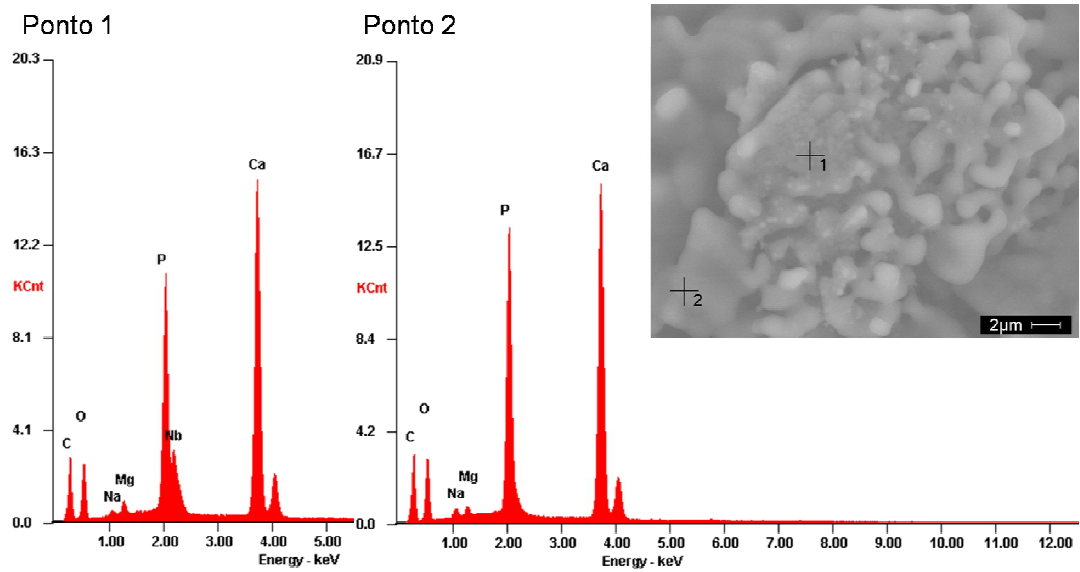


FIG. 4. 15 EDS da amostra HA-BIOVIDRO 8/1250°C.

TAB. 4. 1 Resultados das análises por EDS nas amostras sinterizadas a 1250°C.

Amostras	Pontos	C	O	Na	Mg	P	Nb	Ca
Controle	1	X	X	-	-	X	-	X
HA-BIOVIDRO 4	1	X	X	X	X	X	X	X
	2	X	X	X	X	X	X	X
HA-BIOVIDRO 6	1	X	X	X	-	X	-	X
HA-BIOVIDRO 8 reg. 1	1	X	X	X	X	X	X	X
	2	X	X	X	X	X	X	X
	3	X	X	X	-	X	-	X
HA-BIOVIDRO 8 reg. 2	1	X	X	X	X	X	X	X
	2	X	X	X	X	X	-	X

As FIG. 4.16 a 4.23 apresentam as micrografias das amostras controle, HA-BIOVIDRO 4, HA-BIOVIDRO 6 e HA-BIOVIDRO 8 sinterizadas a 1350°C, respectivamente.

É possível perceber na amostra controle, que houve uma alta densificação e porosidade razoável, comparada com a amostra controle sinterizada a 1250°C. Observa-se também o surgimento de trincas não observadas na amostra controle sinterizada a 1250°C. Estes resultados podem ser atribuídos a elevada temperatura de sinterização.

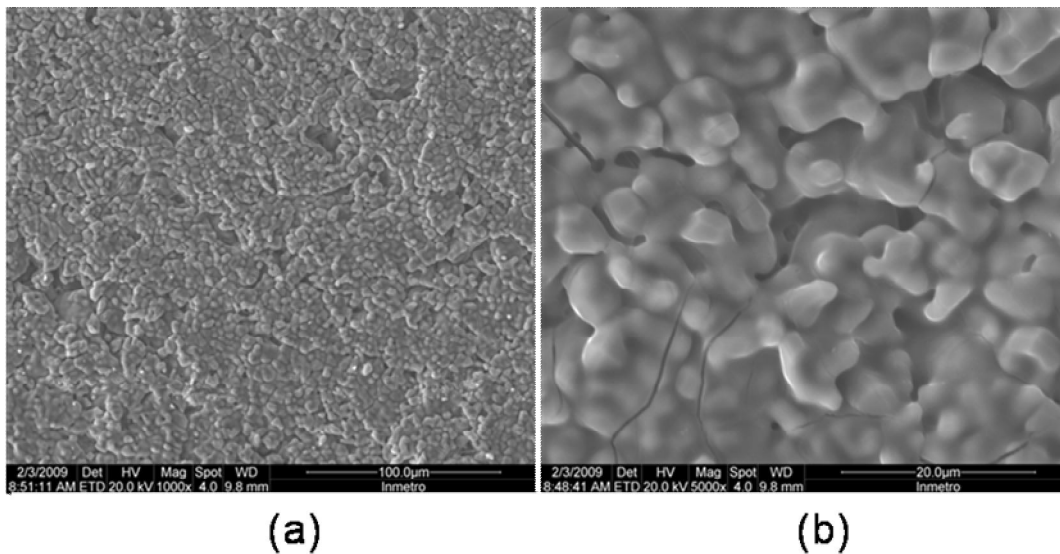


FIG. 4. 16 Micrografia (MEV) da amostra controle a 1350°C: (a) 1000x e (b) 5000x.

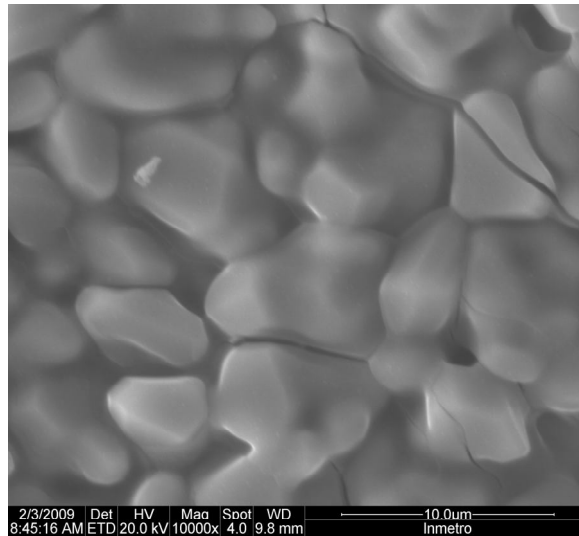


FIG. 4. 17 Micrografia (MEV) da amostra controle a 1350°C (10000x).

Nas amostras HA-BIOVIDRO 4, HA-BIOVIDRO 6 e HA-BIOVIDRO 8, que correspondem às frações em peso de biovidro 4%p, 6%p e 8%p, respectivamente, nota-se a presença de poros abertos, provenientes da coalescência das partículas, e grãos maiores comparando as mesmas amostras sinterizadas a 1250°C. O crescimento dos grãos pode ser atribuído a elevada temperatura de sinterização.

As amostras sinterizadas a 1350°C apresentaram um material final com densificação crescente com a adição de biovidro e uma superfície mais homogênea, quando comparadas às amostras sinterizadas a 1250°C. Esse fato pode ser atribuído aos efeitos de adição de biovidro e à maior temperatura de sinterização. As micrografias sugerem a presença de fase líquida no momento da sinterização.

Observou-se a presença de regiões com morfologia diferente contendo nióbio em todas as amostras com adições de biovidro, resultado comprovado pela análise por EDS.

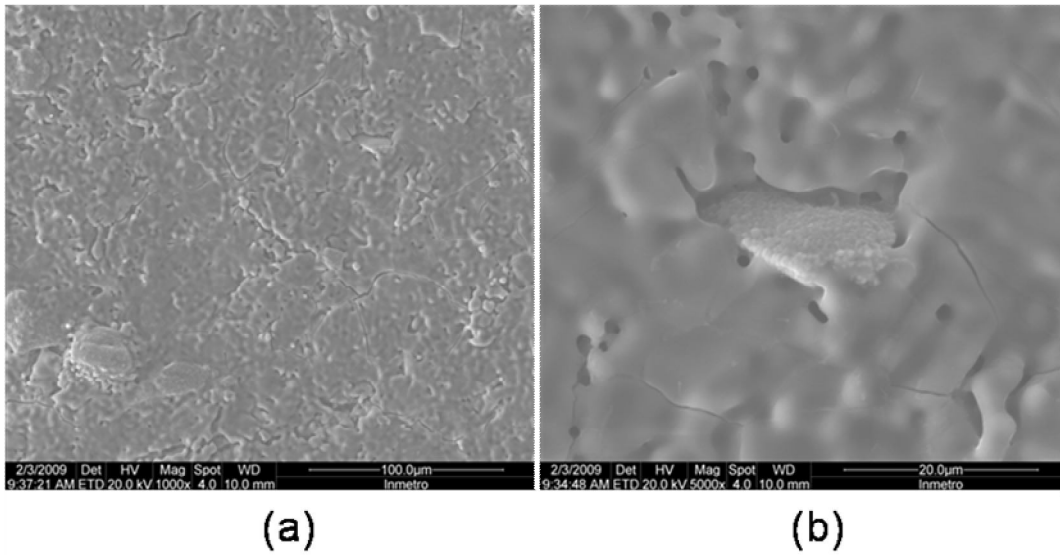


FIG. 4. 18 Micrografia (MEV) da amostra HA-BIOVIDRO 4/1350°C: (a) 1000x e (b) 5000x.

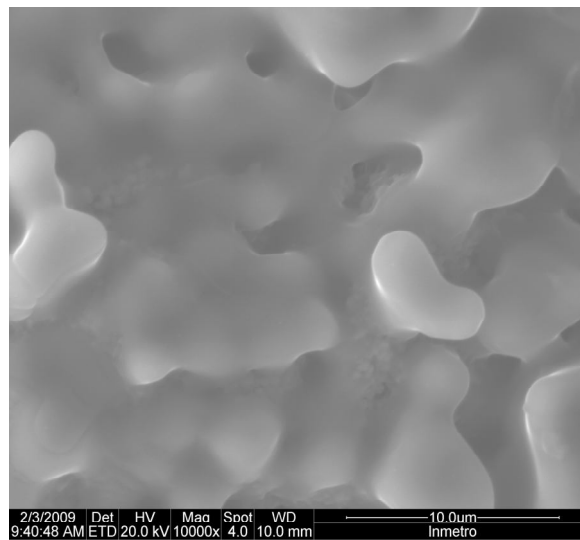


FIG. 4. 19 Micrografia (MEV) da amostra HA-BIOVIDRO 4/1350°C (10000x).

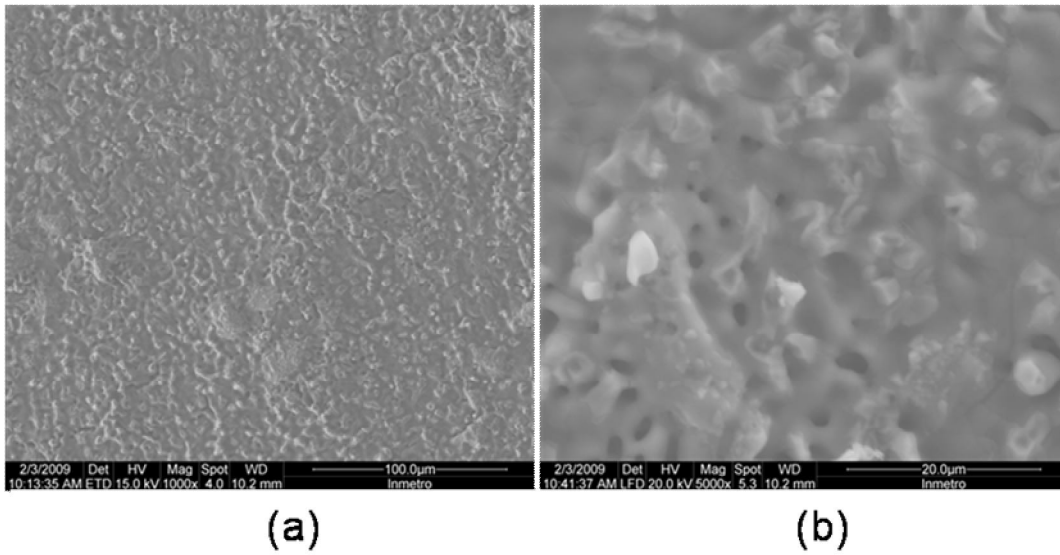


FIG. 4. 20 Micrografia (MEV) da amostra HA-BIOVIDRO 6/1350°C: (a) 1000x e (b) 5000x.

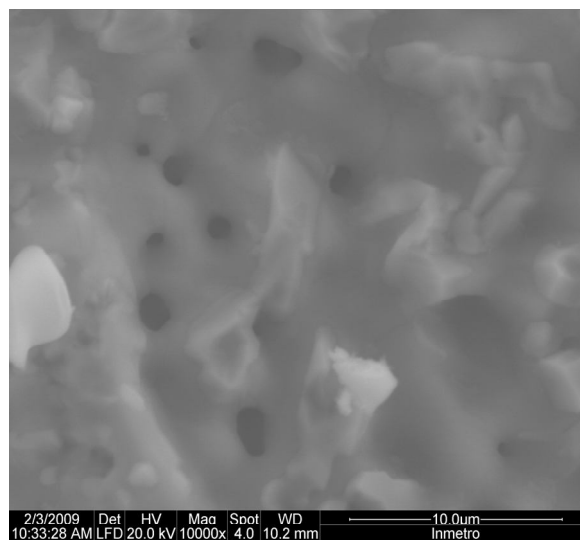


FIG. 4. 21 Micrografia (MEV) da amostra HA-BIOVIDRO 6/1350°C (10000x).

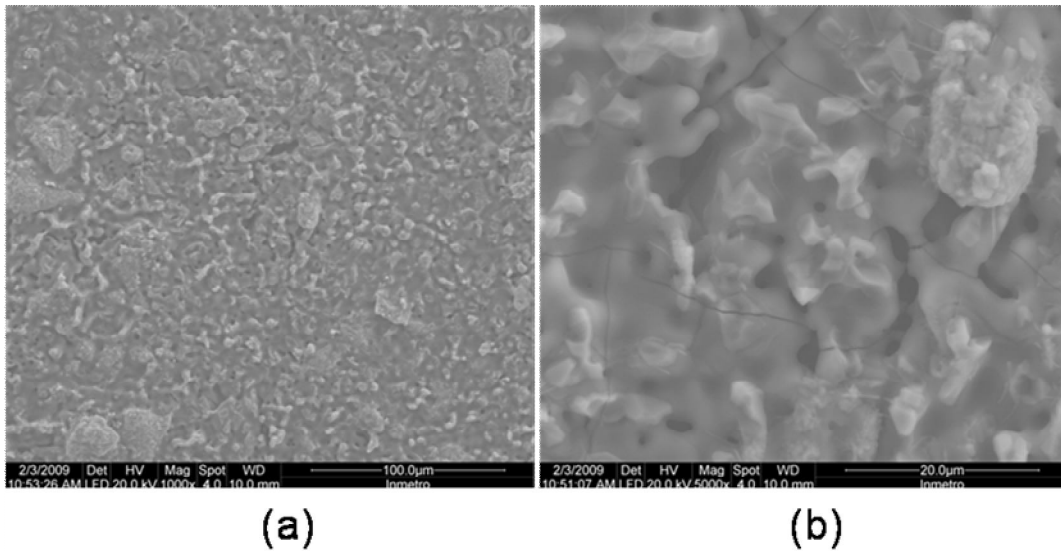


FIG. 4. 22 Micrografia (MEV) da amostra HA-BIOVIDRO 8/1350°C: (a) 1000x e (b) 5000x.

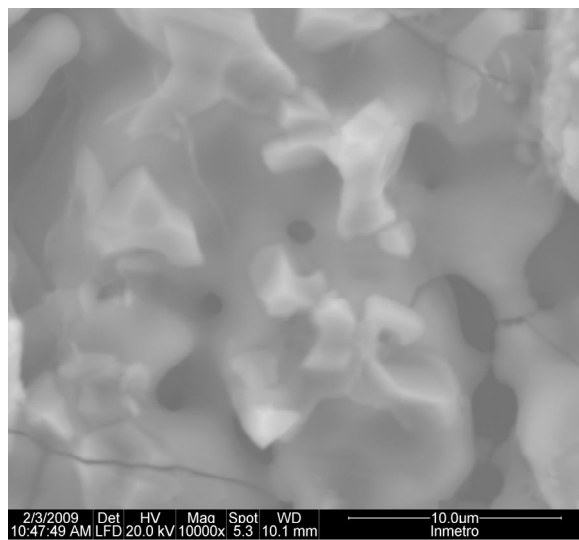


FIG. 4. 23 Micrografia (MEV) da amostra HA-BIOVIDRO 8/1350°C (10000x).

Pode-se observar que a densidade de trincas é maior na amostra controle sinterizada a 1350°C comparando-a com os compósitos HA-BIOVIDRO, sinterizados na mesma temperatura.

O EDS na amostra controle sinterizada a 1350°C, FIG. 4.24, constatou no ponto 1 a presença da composição química C, O, Na, P e Ca e no ponto 2 a presença da mesma composição química. Os elementos químicos encontrados fazem parte da composição química da fase mineral do osso. Não houve presença de contaminantes na amostra.

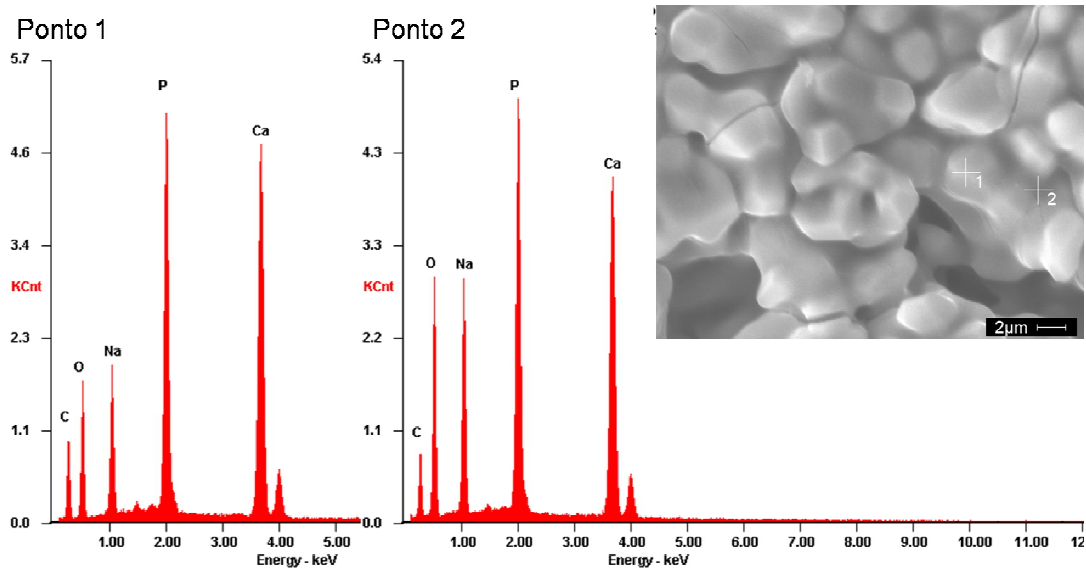


FIG. 4. 24 EDS da amostra controle a 1350°C.

As micrografias da amostra HA-BIOVIDRO 4 sinterizada a 1350°C, FIG. 4.18 e 4.19, mostram regiões com morfologias diferentes. A análise por EDS nessas regiões apresentam composição química C, O, Mg, P, Nb e Ca, no ponto 1, FIG. 4.25 e 4.26, e no ponto 2 a presença da composição química C, O, Na, P e Ca. A presença de nióbio no ponto 1 indica que essas regiões, são regiões ricas em nióbio. Os elementos químicos do ponto 2 podem ser provenientes do osso.

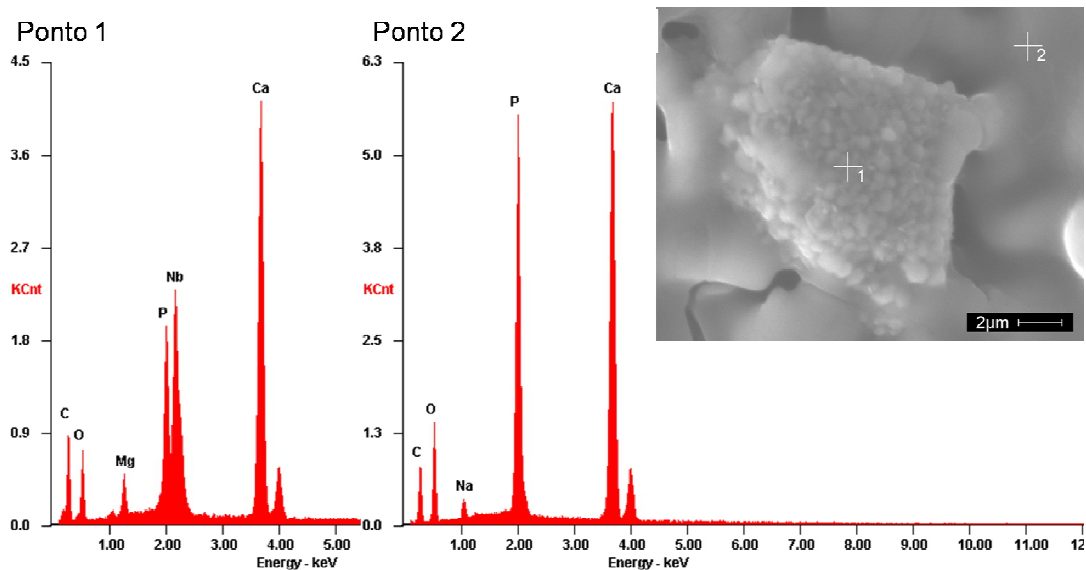


FIG. 4. 25 EDS da amostra HA-BIOVIDRO 4/1350°C.

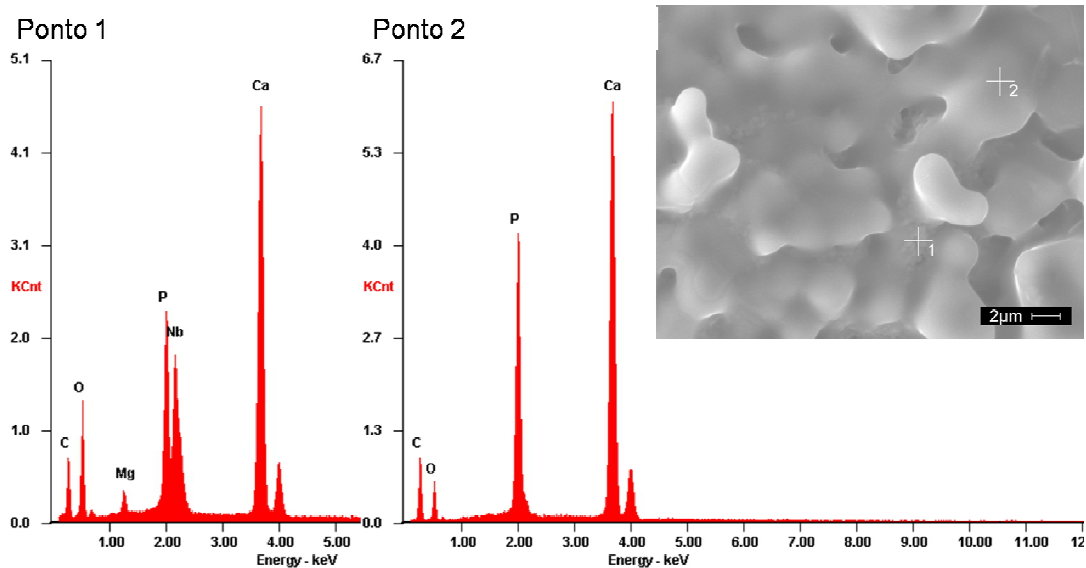


FIG. 4. 26 EDS da amostra HA-BIOVIDRO 4/1350°C.

Pode-se observar na FIG. 4.27 uma região heterogênea. Uma análise por EDS desta região está mostrada na mesma figura, onde se pode constatar a presença da composição química C, O, Na, Mg, P, Nb e Ca, no ponto 1. A presença do pico do nióbio no espectro é um indicativo que nesta região com morfologia diferente é uma região rica em nióbio. A composição química C, O, Na, P e Ca, encontrados nos pontos 2 e 3, podem ser provenientes do osso.

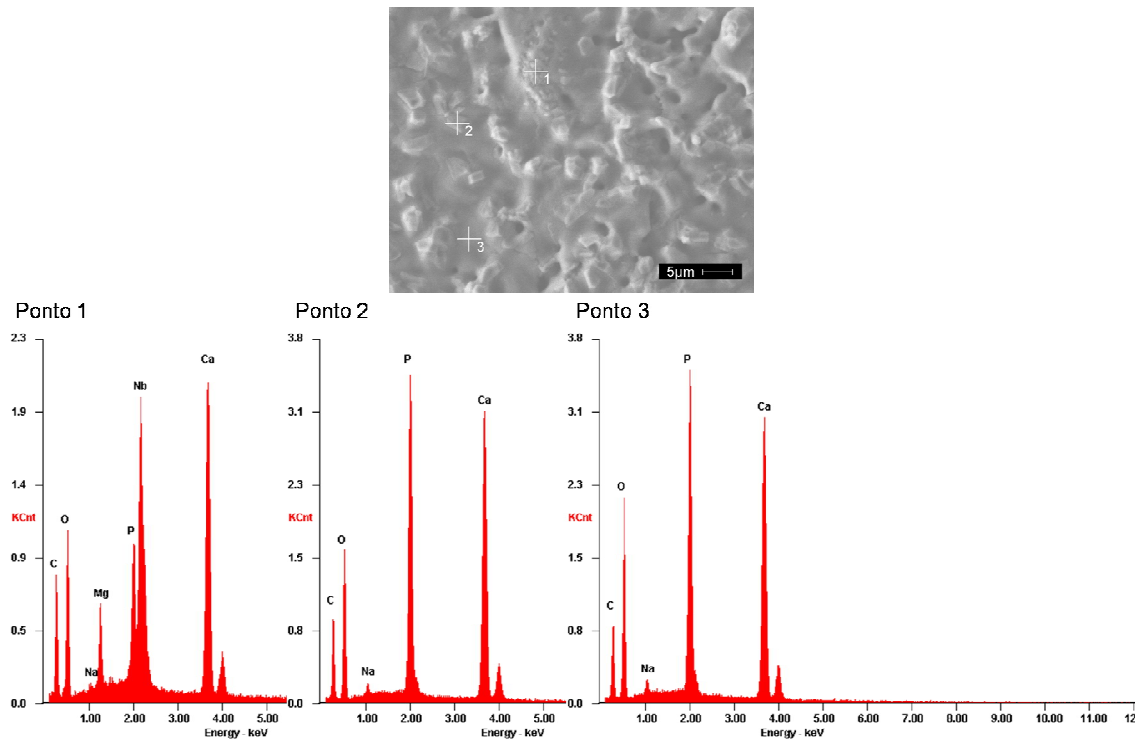


FIG. 4. 27 EDS da amostra HA-BIOVIDRO 6/1350°C.

A análise por EDS vista na FIG. 4.28, mostra a presença da composição química C, O, Mg, P, Nb e Ca, nos pontos 1 e 2. A presença do pico do nióbio no espectro, nesses pontos, pode indicar uma região com morfologia diferente rica em nióbio. Pode ser observado que o pico do nióbio no ponto 1 é maior do que o pico do mesmo no ponto 2. Diante dessa observação, não podemos afirmar que existe uma maior concentração de nióbio no ponto 1 do que no 2, tendo em vista que a análise por EDS não nos permite quantificar com exatidão esses elementos nesses pontos. É provável que os elementos químicos C, O, Mg, P e Ca encontrados no ponto 3, sejam provenientes do osso.

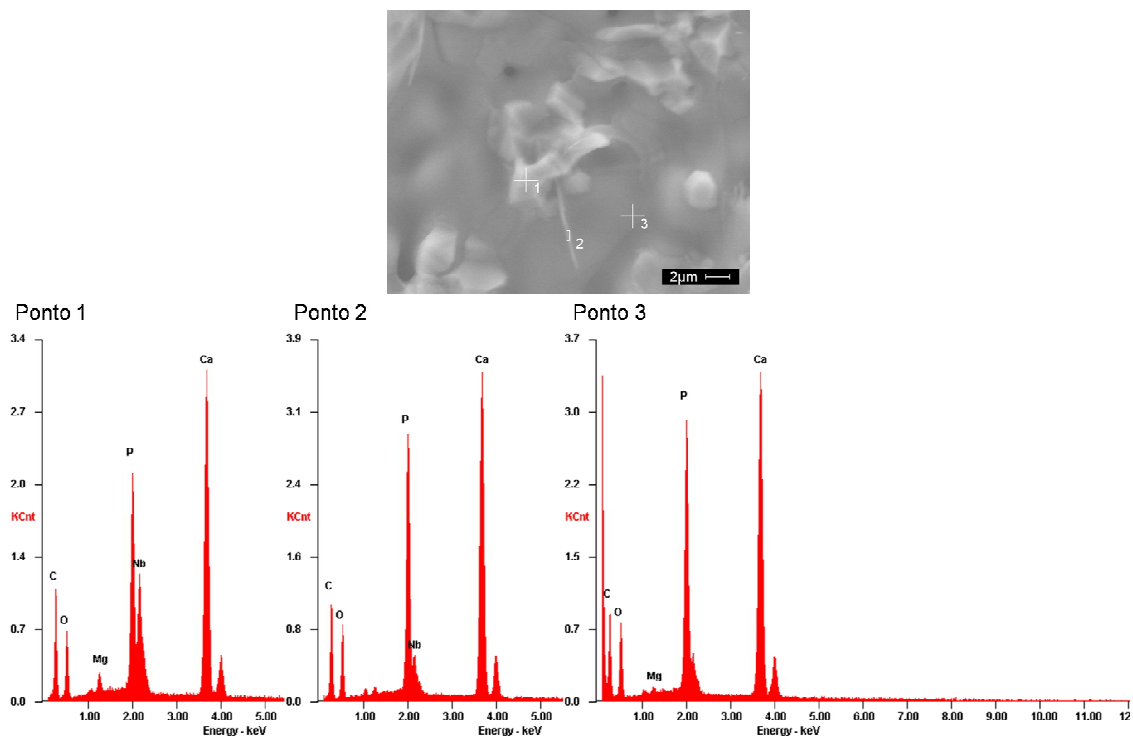


FIG. 4. 28 EDS da amostra HA-BIOVIDRO 8/1350°C.

TAB. 4. 2 Resultados das análises por EDS nas amostras sinterizadas a 1350°C.

Amostras	Pontos	C	O	Na	Mg	P	Nb	Ca
Controle	1	X	X	X	-	X	-	X
HA-BIOVIDRO 4 reg. 1	1	X	X	-	X	X	X	X
	2	X	X	X	-	X	-	X
HA-BIOVIDRO 4 reg. 2	1	X	X	-	X	X	X	X
	2	X	X	-	-	X	-	X
HA-BIOVIDRO 6	1	X	X	X	X	X	X	X
	2	X	X	X	-	X	-	X
	3	X	X	X	-	X	-	X
HA-BIOVIDRO 8	1	X	X	-	X	X	X	X
	2	X	X	-	-	X	X	X
	3	X	X	-	-	X	-	X

Não houve nenhuma alteração da composição química em decorrência da temperatura de sinterização.

4.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

Foram obtidos difratogramas das amostras controles, HA-BIOVIDRO 4, HA-BIOVIDRO 6 e HA-BIOVIDRO 8, sinterizadas a 1250°C e 1350°C e do osso calcinado a 900°C. Para a análise qualitativa foi utilizando o programa X`Pert HighScore para identificar as fases presentes nos difratogramas.

Para a análise quantitativa foram realizadas análises pelo Método de Rietveld, onde se mostrou a variação da percentagem de fases com diferentes adições de frações de biovidro nas temperaturas de sinterização de 1250°C e 1350°C. A curva azul indica o resultado experimental e a vermelha o resultado calculado. A curva cinza indica a diferença entre essas duas curvas que deveria ser uma reta caso o ajuste fosse perfeito.

As FIG. 4.29 e 4.30 apresentam o difratograma e a análise pelo Método de Rietveld, respectivamente, do osso calcinado a 900°C após a moagem. Na identificação qualitativa de fases foi possível identificar os principais picos da HA. A quantificação pelo Método de Rietveld mostrou a HA como sendo a fase majoritária. Há possibilidade da presença da fase β TCP na amostra. A quantificação pelo Método de Rietveld indicou um valor de 0,6%. No entanto, esse valor é insuficiente para garantir a existência da fase, tendo em vista que o Método só garante a existência de fases em percentagens superiores a 5%. Não foi possível identificar os picos da fase minoritária β TCP na FIG. 4.29, pois muitos coincidem com os valores de 2θ da hidroxiapatita.

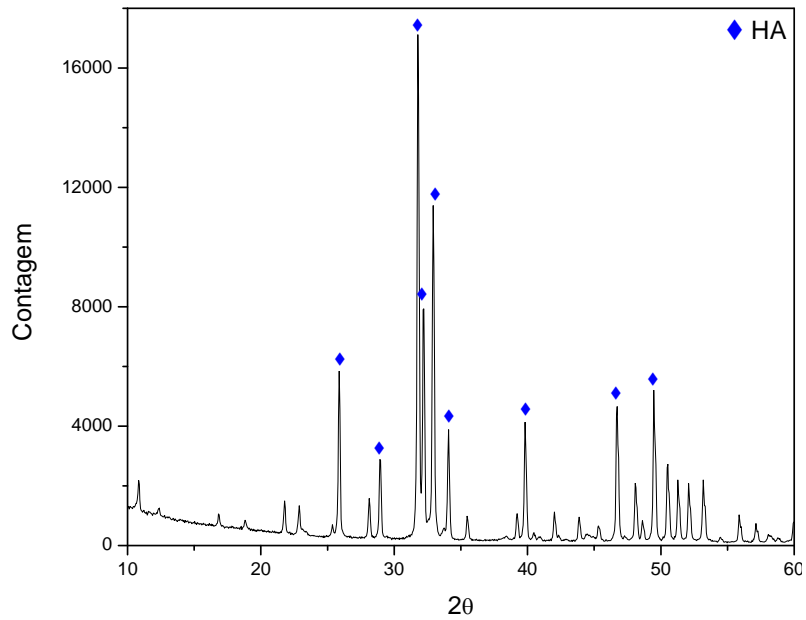


FIG. 4. 29 Difratoograma de Raios X do osso calcinado a 900°C após a moagem.

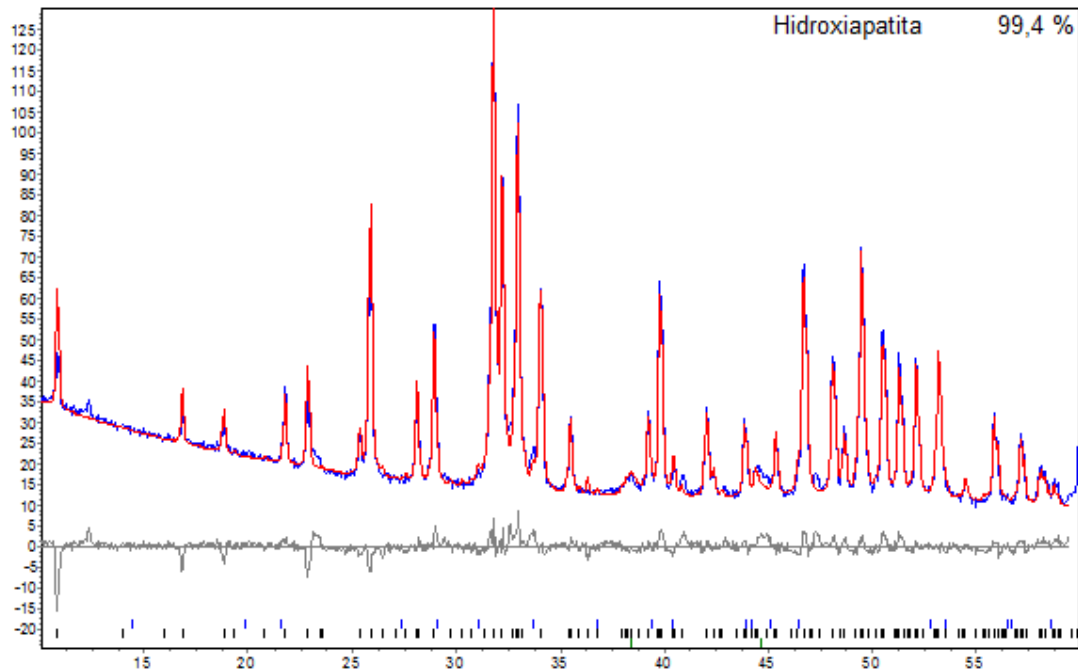


FIG. 4. 30 Análise pelo Método de Rietveld do osso calcinado a 900°C após a moagem.

As FIG. 4.31 e 4.32 apresentam o difratograma e a análise pelo Método de Rietveld, respectivamente, da amostra controle sinterizada a 1250°C. Através do difratograma, foi possível identificar os principais picos da HA. A análise quantitativa

mostrou a presença da HA, como sendo a fase majoritária, e apresentou a possível presença de β TCP e CaO, 0,41 e 0,27 %, respectivamente.

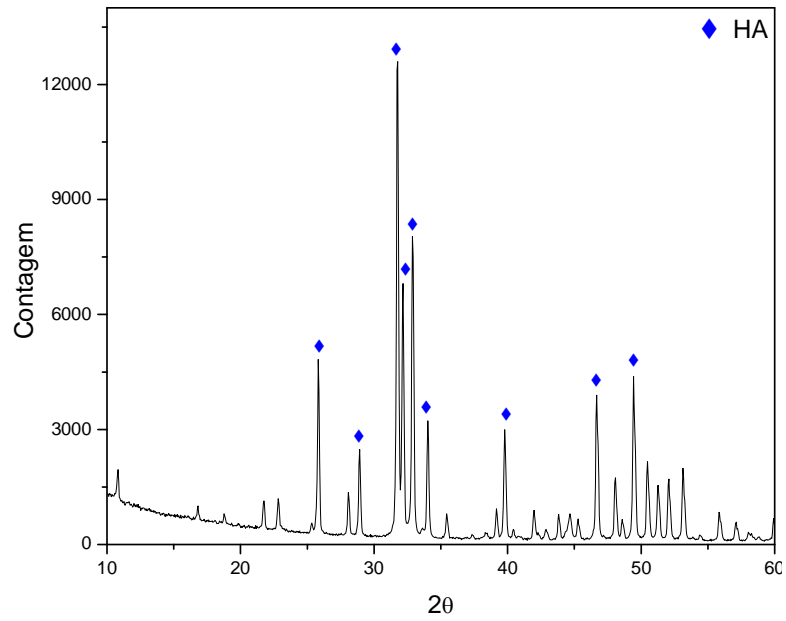


FIG. 4. 31 Difratoograma de Raios X da amostra controle a 1250°C.

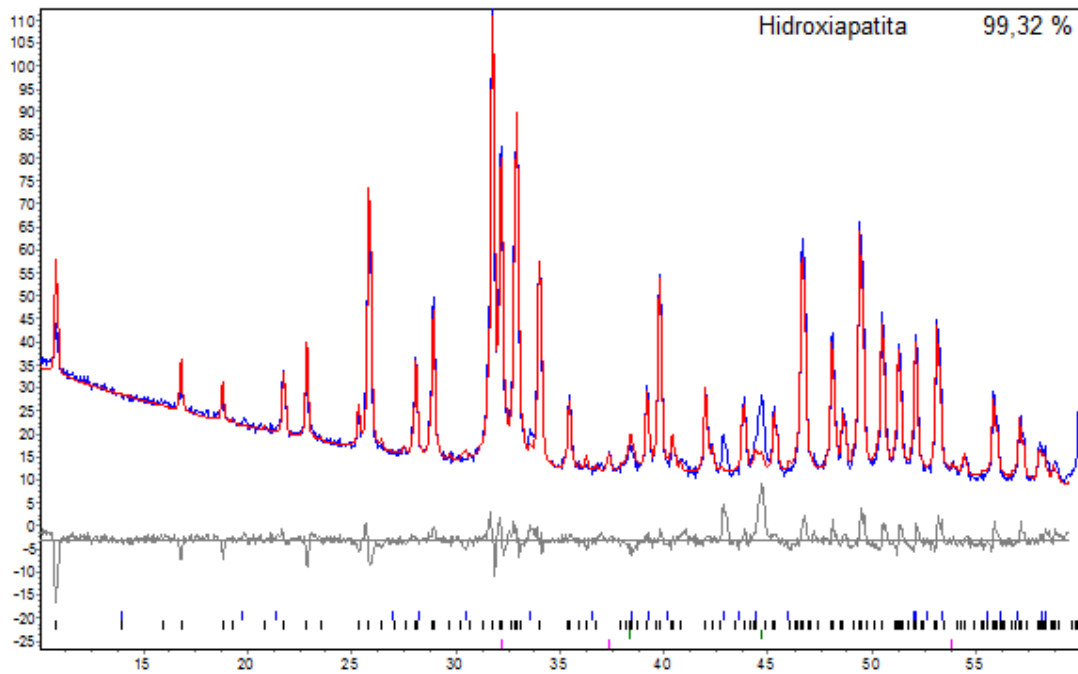


FIG. 4. 32 Análise pelo Método de Rietveld da amostra controle a 1250°C.

As FIG. 4.33 e 4.34 apresentam o difratograma e a análise pelo Método de Rietveld, respectivamente, da amostra controle sinterizada a 1350°C. A análise de Rietveld revelou a HA como fase majoritária e apresentou evidências das fases β TCP e CaO, 0,44 e 0,62 %, respectivamente.

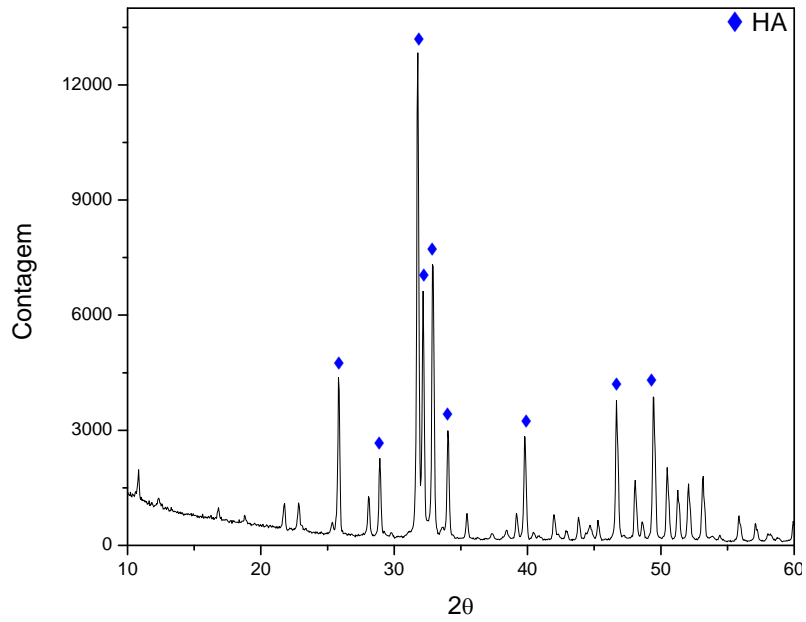


FIG. 4. 33 Difratograma de Raios X da amostra controle a 1350°C.

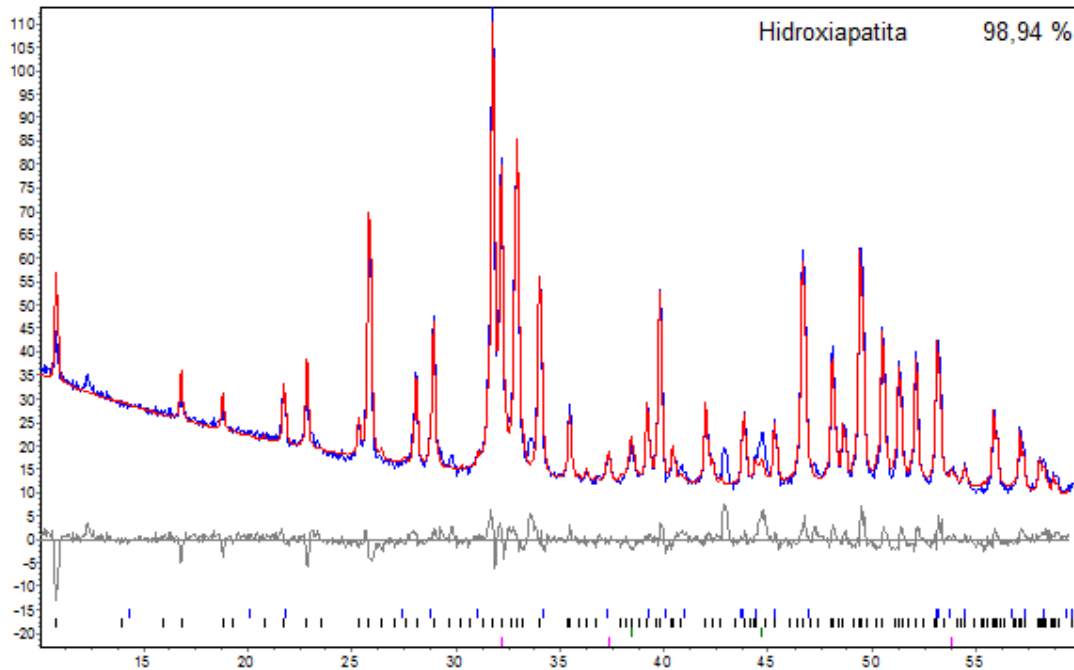


FIG. 4. 34 Análise por Rietveld da amostra controle a 1350°C.

De acordo com Le Geros (LEGEROS, 1991), a sinterização de HA não estequiométrica resulta na formação β TCP. O aparecimento da fase β TCP indica uma tendência de biodegradação maior da amostra, uma vez que essa fase é mais solúvel do que a hidroxiapatita.

As amostras calcinadas a 900°C e sinterizadas nas temperaturas de 1250°C e 1350°C apresentam a predominância da fase HA. Observou-se a possibilidade da presença da fase CaO nas amostras sinterizadas. A fase CaO aparece a partir da decomposição da HA em altas temperaturas (PRADO da SILVA, 2006).

As FIG. 4.35 e 4.36 apresentam os resultados de difração de raios X para os compósitos HA-BIOVIDRO. Na amostra HA-BIOVIDRO 4 sinterizada a 1250°C, pode-se observar as fases HA e β TMCP (Fosfato tricálcio com magnésio). A análise quantitativa mostrou a presença da HA, como sendo a fase majoritária e β TMCP como sendo a fase minoritária. Foi identificada a possível presença de Nb_2O_5 , 0,37 %, que estaria associada à adição do biovidro niobo-fosfato. No entanto, o baixo teor não permite afirmar que essa fase esteja presente.

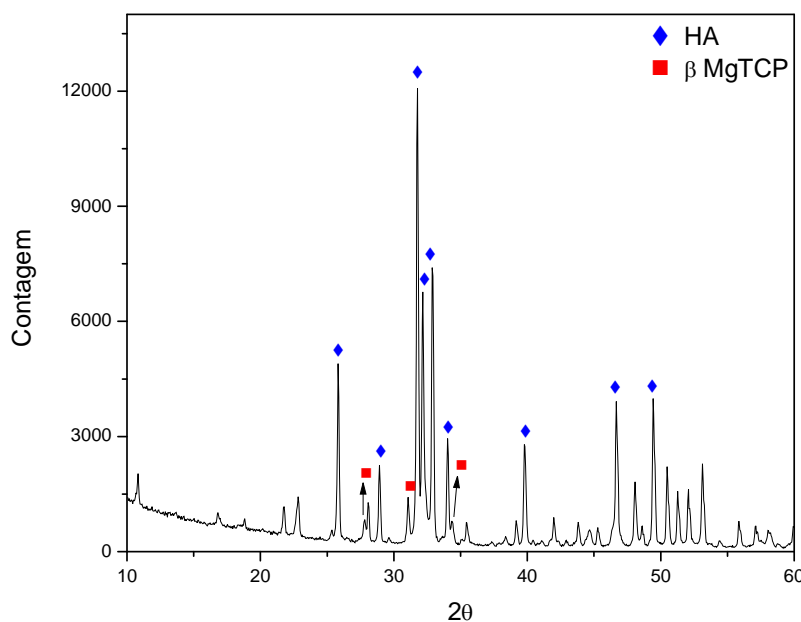


FIG. 4. 35 Difratoograma de Raios X da amostra HA-BIOVIDRO 4/1250°C.

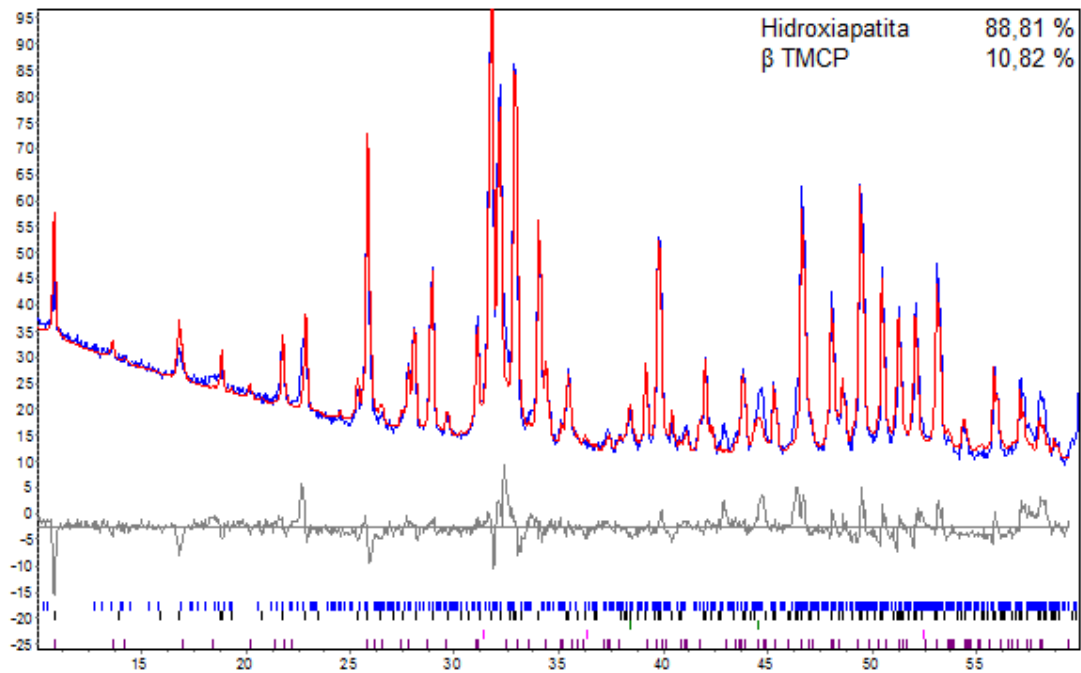


FIG. 4. 36 Análise por Rietveld da amostra HA-BIOVIDRO 4/1250°C.

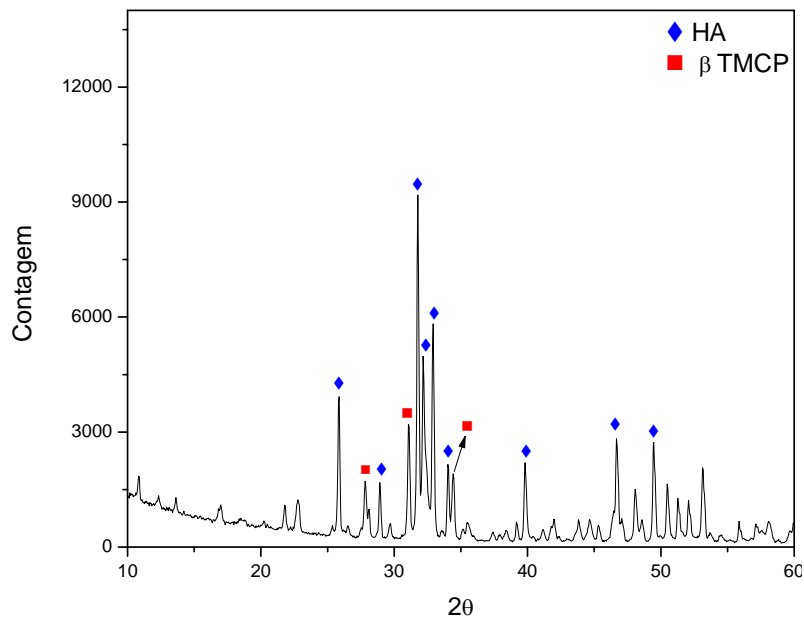


FIG. 4. 37 Difratograma de Raios X da amostra HA-BIOVIDRO 6/1250°C.

As FIG. 4.37 e 4.38 apresentam o difratograma e a análise pelo Método de Rietveld da amostra HA-BIOVIDRO 6 sinterizada a 1250°C, respectivamente. A análise de Rietveld revelou uma quantidade majoritária para a HA e uma quantidade

minoritária para a fases β TMCP. Além dessas fases, foi identificado a possível presença das fases β TCP, Nb_2O_5 e CaO , 2,50, 0,42 e 0,05 %, respectivamente.

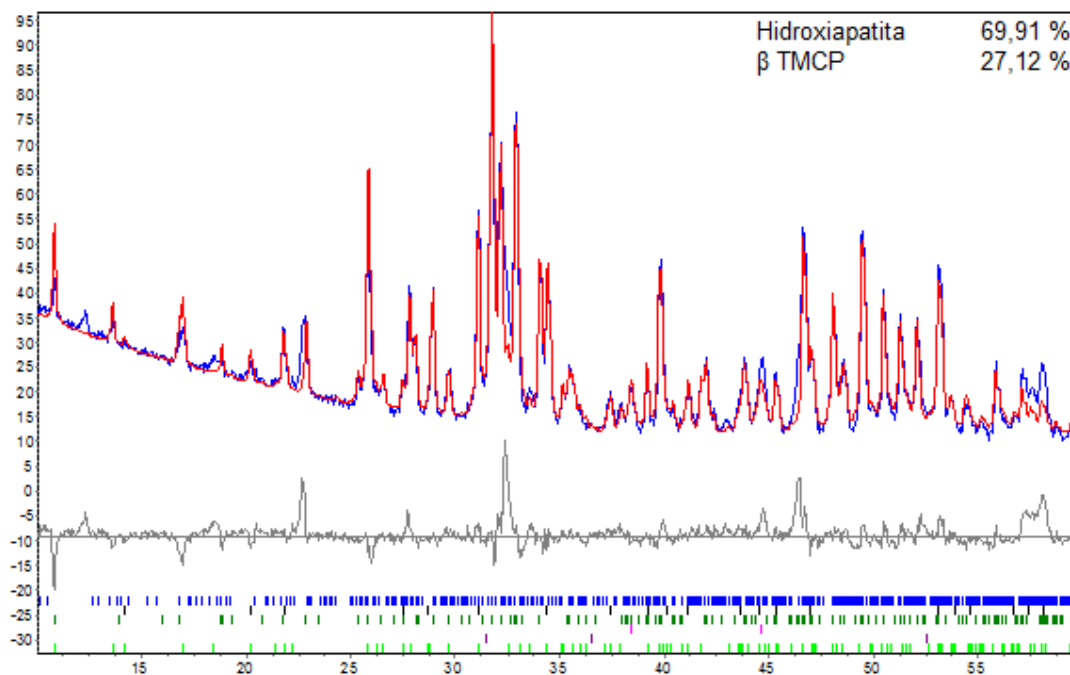


FIG. 4. 38 Análise por Rietveld da amostra HA-BIOVIDRO 6/1250°C.

As FIG. 4.39 e 4.40 apresentam o difratograma e a análise de Rietveld da amostra HA-BIOVIDRO 8 sinterizada a 1250°C. A análise de Rietveld revelou uma quantidade majoritária da HA e quantidades minoritárias de β TMCP e β TCP, além da possível presença das fases Nb_2O_5 e CaO , 0,57 e 0,31 %, respectivamente.

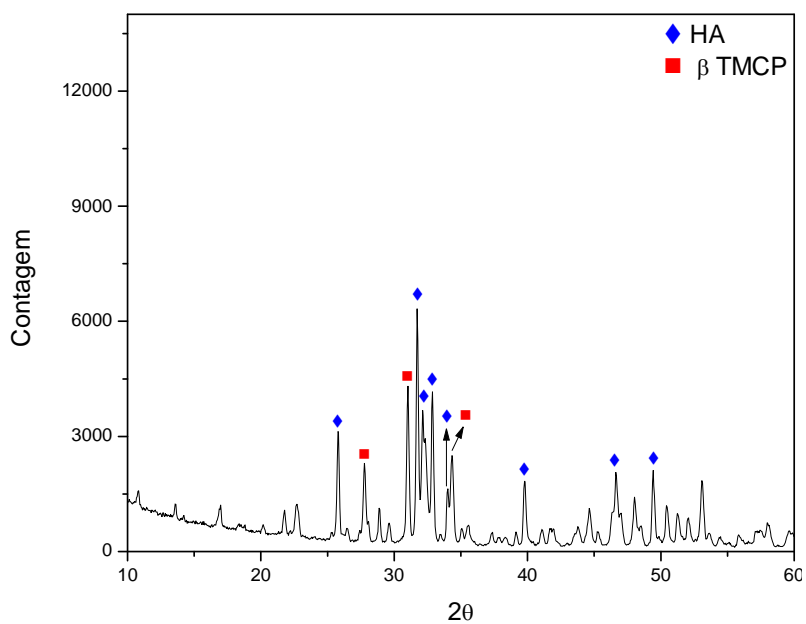


FIG. 4. 39 Difratoograma de Raios X da amostra HA-BIOVIDRO 8/1250°C.

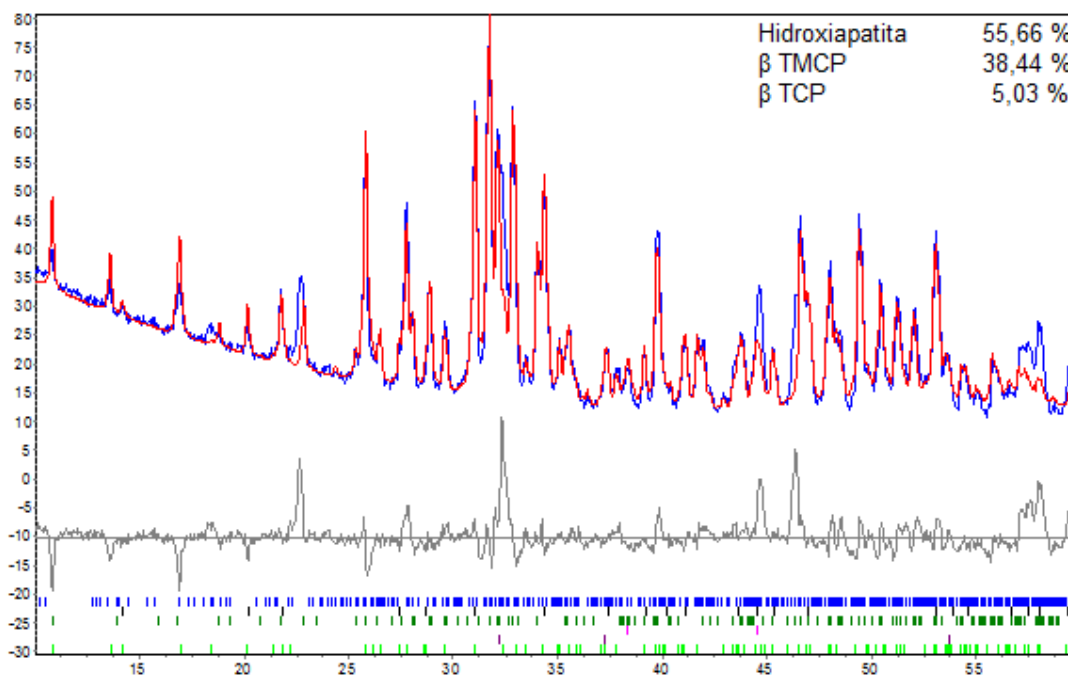


FIG. 4. 40 Análise por Rietveld da amostra HA-BIOVIDRO 8/1250°C.

As FIG. 4.41 e 4.42 apresentam o difratograma e a análise pelo Método de Rietveld da amostra HA-BIOVIDRO 4 sinterizada a 1350°C, respectivamente. Pode ser observado através do difratograma, os principais picos da HA. A análise pelo

Método de Rietveld da amostra revelou uma quantidade majoritária da HA, quantidade minoritária de β TMCP e a possível presença da fase β TCP, 1,28 %.

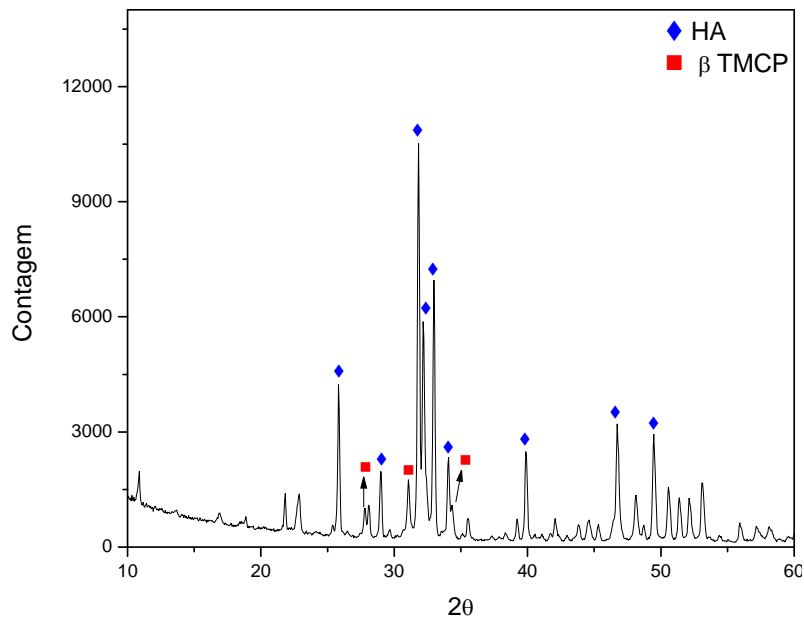


FIG. 4. 41 Difratoograma de Raios X da amostra HA-BIOVIDRO 4/1350°C.

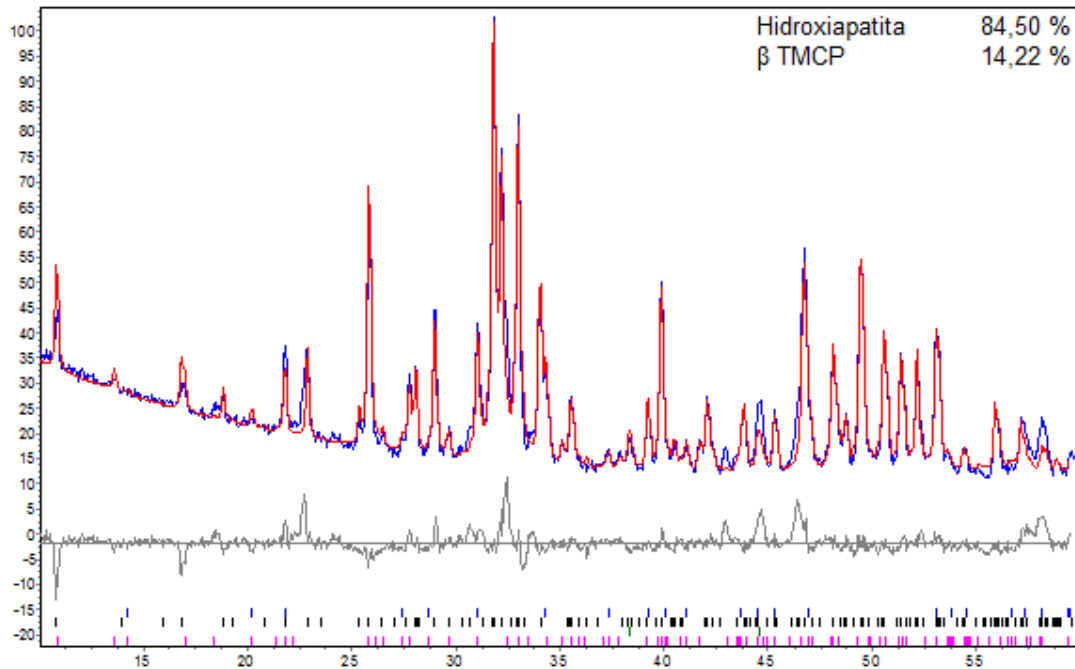


FIG. 4. 42 Análise por Rietveld da amostra HA-BIOVIDRO 4/1350°C.

As FIG. 4.43 e 4.44 apresentam o difratograma e a análise pelo Método de Rietveld da amostra HA-BIOVIDRO 6 sinterizada a 1350°C, respectivamente. Pode ser observada na análise de Rietveld a presença das fases HA, β TMCP, β TCP e a possível presença das fases Nb₂O₅ e CaO, 0,43 e 0,30 %, respectivamente. A análise de Rietveld indicou um menor percentual de HA, quando comparada às amostras sinterizadas a 1250°C.

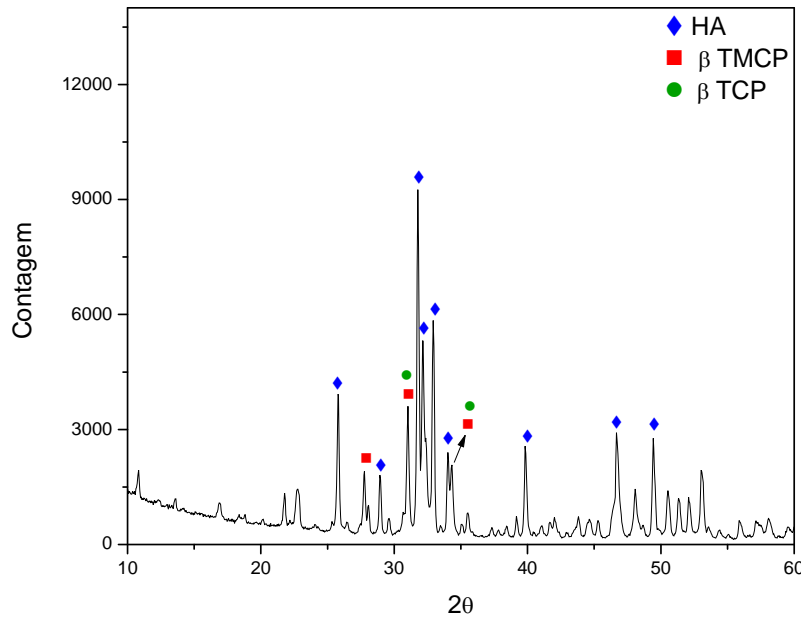


FIG. 4. 43 Difratograma de Raios X da amostra HA-BIOVIDRO 6/1350°C.

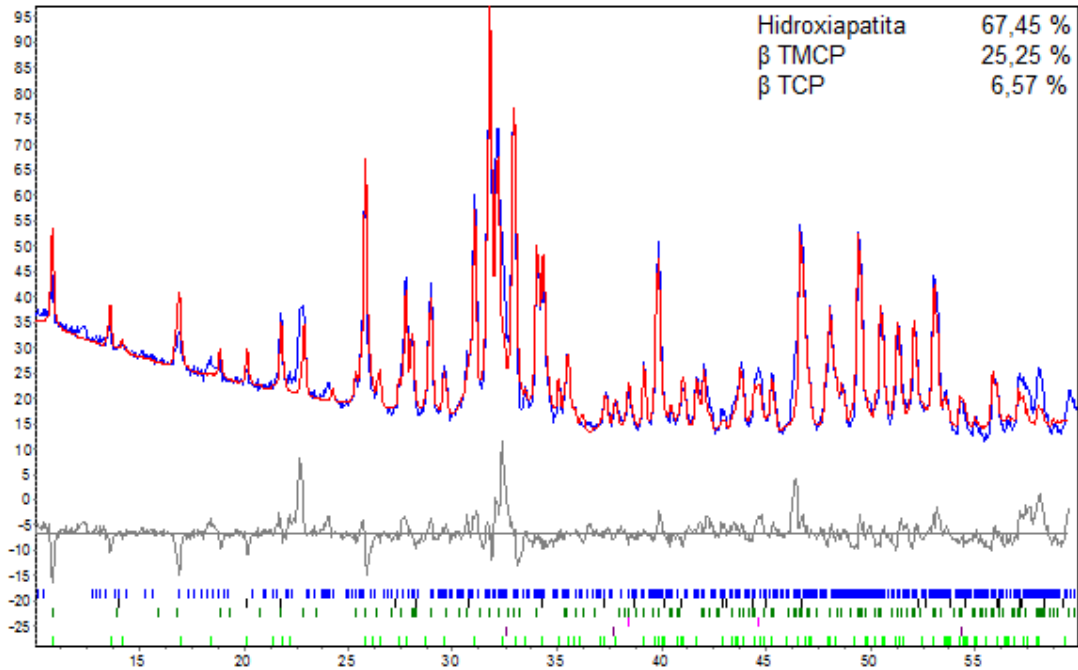


FIG. 4. 44 Análise por Rietveld da amostra HA-BIOVIDRO 6/1350°C.

As FIG. 4.45 e 4.46, amostra HA-BIOVIDRO 8 sinterizada a 1350°C, mostram a tendência de diminuição da fração de HA com o aumento do teor de biovidro. Comparando-se o mesmo teor com temperatura de sinterização mais baixa, percebe-se a diminuição do teor de HA com o aumento da temperatura de sinterização. Pode ser observado na análise de Rietveld a presença das fases HA, β TMCP, α TCP e identificados a possível presença das fases β TCP, Nb₂O₅ e CaO, 3,62, 0,47 e 0,24 %, respectivamente. A amostra HA-BIOVIDRO 8 foi a única a apresentar a fase α TCP. A fase α TCP se transforma a partir da fase β TCP em temperaturas entre 1180°C e 1430°C (ELLIOT, 1994).

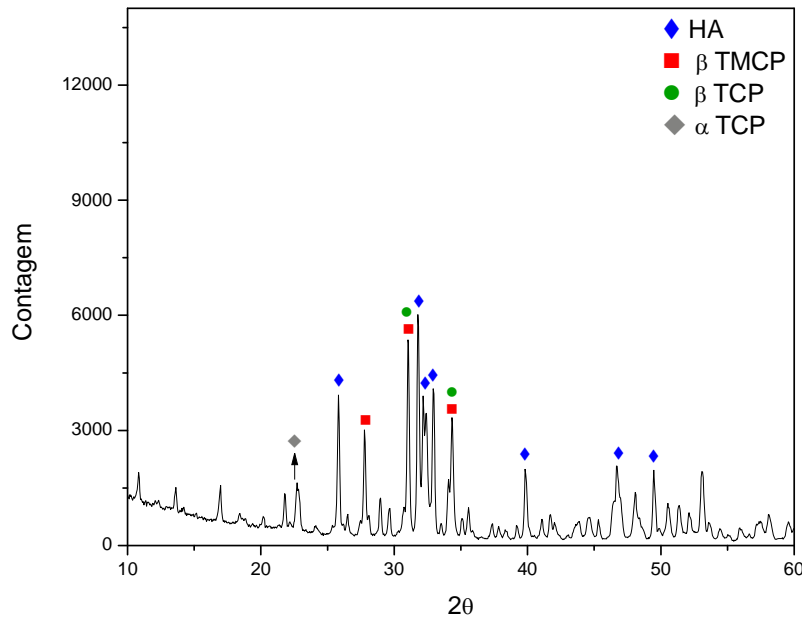


FIG. 4. 45 Difratoograma de Raios X da amostra HA-BIOVIDRO 8/1350°C.

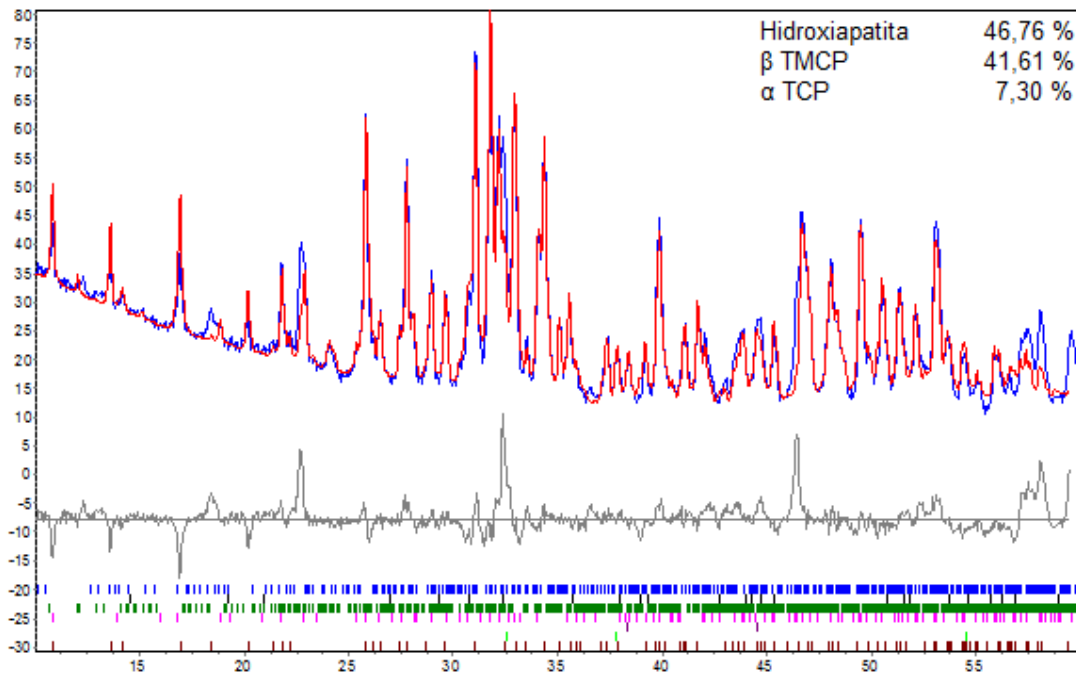


FIG. 4. 46 Análise por Rietveld da amostra HA-BIOVIDRO 8/1350°C.

A TAB. 4.1 mostra a percentagem de fases de todas as amostras analisadas pelo Método de Rietveld.

TAB. 4. 3 Resultados das análises pelo Método de Rietveld em todas as amostras (% em peso).

Fases Amostras	HA	β TMCP	β TCP	α TCP
OSSO CALCINADO	99,42	-	0,58	-
CONTROLE/1250°C	99,32	-	0,41	-
CONTROLE/1350°C	98,94	-	0,44	-
HA-BIOVIDRO 4/1250°C	88,81	10,82	-	-
HA-BIOVIDRO 6/1250°C	69,91	27,12	2,50	-
HA-BIOVIDRO 8/1250°C	55,66	38,44	5,03	-
HA-BIOVIDRO 4/1350°C	84,50	14,22	1,28	-
HA-BIOVIDRO 6/1350°C	67,45	25,25	6,57	-
HA-BIOVIDRO 8/1350°C	46,76	41,61	3,62	7,30

Comparada as amostras controles com as amostras que possuem frações de biovidro, observa-se o decréscimo da percentagem da HA em função da adição de biovidro. À medida que essa fração é aumentada, as frações das fases β TMCP e β TCP aumentam. Isto ocorre devido ao fato do biovidro niobo-fosfato induzir a degradação da HA em β TCP. Esses resultados confirmam os experimentos de PRADO da SILVA (PRADO da SILVA et al., 2008).

Pode-se observar que as amostras que foram sinterizadas com uma temperatura maior, apresentaram um aumento na fração das fases β TMCP e β TCP. O aumento da temperatura de sinterização induz menor percentagem de HA e maior tendência à decomposição nas fases β TCP e α TCP. De acordo com a literatura (ELLIOT, 1994), a fase β TCP aparece a partir da decomposição da HA em temperaturas acima de 800°C e α TCP se transforma a partir da fase β TCP em temperaturas entre 1180°C e 1430°C. Supõe-se que elevando a temperatura de sinterização, aumente a percentagem da fase β TCP.

Observa-se em algumas amostras a possível presença da fase CaO. A fase CaO aparece a partir da decomposição da HA em altas temperaturas (PRADO da SILVA, 2006).

4.4 ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA

A concentração de magnésio encontrada na HA foi de 0,6153% em peso. Este resultado permitiu dizer, que há quantidade de magnésio suficiente para o surgimento da fase β TMCP.

Em 1 mol da fase β TMCP ($\text{Ca}_{2,86}\text{Mg}_{0,14}(\text{PO}_4)_2$) há 309,938 g. Seguindo a estequiometria, em 1 mol dessa fase há, por sua vez 3,402 g de Mg.

Supondo uma massa de 1 g de um compósito HA-BIOVIDRO com 8% de vidro bioativo niobo-fosfato sinterizada a 1350°C, a análise pelo Método de Rietveld determinou o surgimento de 41,06 % em peso dessa fase. O que resulta em uma massa final de 0,4106 g. Então:

$$\begin{aligned} 1 \text{ mol} &= 309,938 \text{ g } (\beta \text{ TMCP}) \implies 3,402 \text{ g (Mg)} \\ 0,4106 \text{ g } (\beta \text{ TMCP}) &\implies X \text{ g (Mg)} \\ X &= 0,0045 \text{ g (Mg)} \end{aligned}$$

Para ter ocorrido à formação da fase β TMCP nesse compósito foi necessário 0,0045 g de magnésio.

Seguindo o mesmo raciocínio, sabe-se que 1 g do compósito sinterizado possui 0,92 g de osso. Levando em consideração um compósito com 8% de vidro.

Pelo resultado da Absorção Atômica, o osso empregado nesse trabalho possui 0,6153 % em peso de íons Mg. Sendo assim:

$$\begin{aligned} 0,6153 \% \text{ (Mg)} &\implies 1 \text{ g (osso)} \implies 0,006153 \text{ g (Mg)} \\ 0,92 \text{ g (osso)} &\implies X \text{ g (Mg)} \\ X &= 0,00566 \text{ g (Mg)} \end{aligned}$$

Logo a quantidade de magnésio encontrada no osso foi suficiente para que houvesse a formação da fase β TMCP com sobras.

4.5 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

A FIG. 4.47 apresenta o espectro de FTIR para o osso calcinado a 900°C. Foi possível identificar bandas de absorção da hidroxila, características da hidroxiapatita, 3697 cm^{-1} , 3572 cm^{-1} e 635 - 629 cm^{-1} . A banda na região 3657 cm^{-1} é atribuída à água e a banda na região 2100 cm^{-1} pode ser atribuído ao dióxido de carbono adsorvido do meio ambiente. As bandas de absorção de 1200 - 960 cm^{-1} (ν_3), 1000 - 950 cm^{-1} (ν_1), 615 - 568 cm^{-1} (ν_4) e 474 - 467 cm^{-1} (ν_2) mostram a presença do grupo fosfato, enquanto que as bandas de absorção na faixa de 1500 - 1420 cm^{-1} (ν_3) e 877 - 872 cm^{-1} (ν_2) correspondem ao C-O do grupo carbonato, indicando a presença desses grupos na estrutura da hidroxiapatita. A má definição das bandas de fosfato na faixa de 1200-100 cm^{-1} sugere uma substituição do tipo B, ou seja: carbonato no sítio do fosfato.

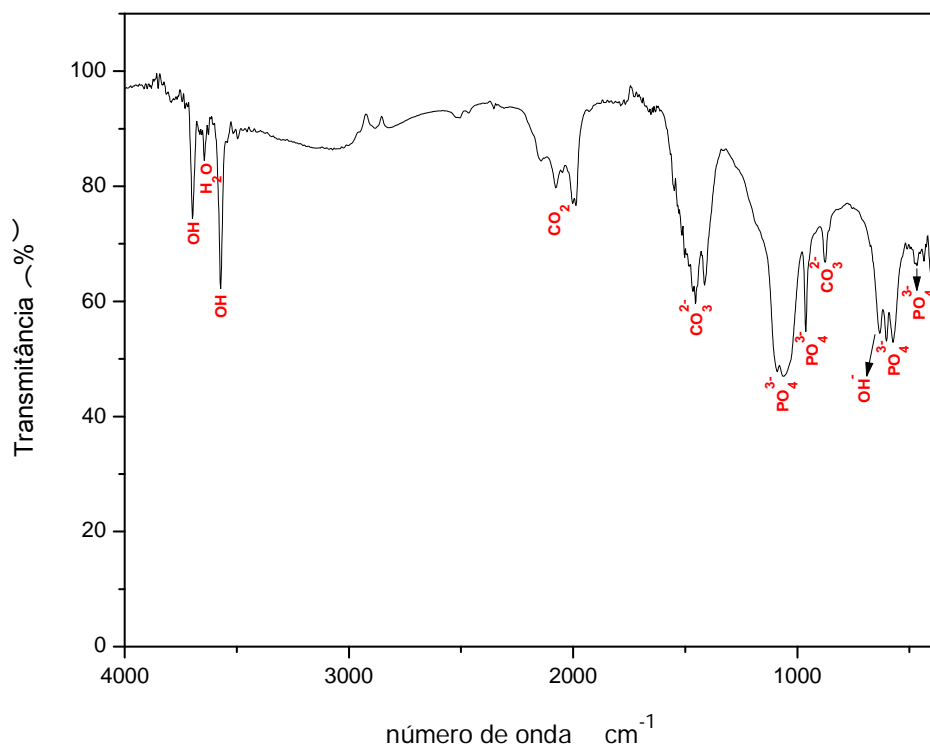


FIG. 4. 47 Espectro de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) do osso calcinado a 900°C.

As FIG. 4.48 e 4.49 apresentam os espectros de FTIR para as amostras sinterizadas a 1250°C e 1350°C. Foi possível identificar nas amostras controle as bandas de absorção da hidroxila, características da hidroxiapatita, 3571 cm^{-1} e 635 - 629 cm^{-1} . A banda na região 3650 cm^{-1} é atribuída à água e a banda na faixa de 2100 cm^{-1} pode ser atribuído ao dióxido de carbono adsorvido do meio ambiente. As bandas de absorção de 1110 - 1024 cm^{-1} (ν_3), 978 - 945 cm^{-1} (ν_1), 615 - 568 cm^{-1} (ν_4) e 474 - 467 cm^{-1} (ν_2) mostram a presença do grupo fosfato, enquanto que as bandas de absorção na faixa de 1540 - 1350 cm^{-1} (ν_3) correspondem ao C-O do grupo carbonato. Comparando a amostra controle com o osso calcinado a 900°C, é possível perceber a diminuição das bandas de carbonato.

Nas amostras com adição de 4%, 6% e 8% de vidro, observa-se que as intensidades da banda da água e da hidroxila diminuem em função do aumento da fração de vidro adicionada. A diminuição das intensidades das bandas de hidroxila está associada ao menor teor de HA. Com o aumento do teor de vidro, a fração da fase β TCP aumenta. Isto ocorre devido ao fato do vidro niobo-fosfato induzir a degradação da HA em β TCP. A fase β TCP, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, não possui hidroxila em sua fórmula.

Ocorre uma maior diminuição da intensidade das bandas da hidroxila, nas amostras com adição de vidro, com o aumento da temperatura de sinterização. A diminuição das intensidades das bandas de hidroxila está associada ao menor teor de HA. O aumento da temperatura de sinterização induz menor percentagem de HA e maior tendência à decomposição na fase β TCP. A fase β TCP não possui hidroxila em sua composição.

É possível perceber um alargamento na banda do fosfato, este resultado pode ser devido à entrada de grupos niobato no sítio do fosfato.

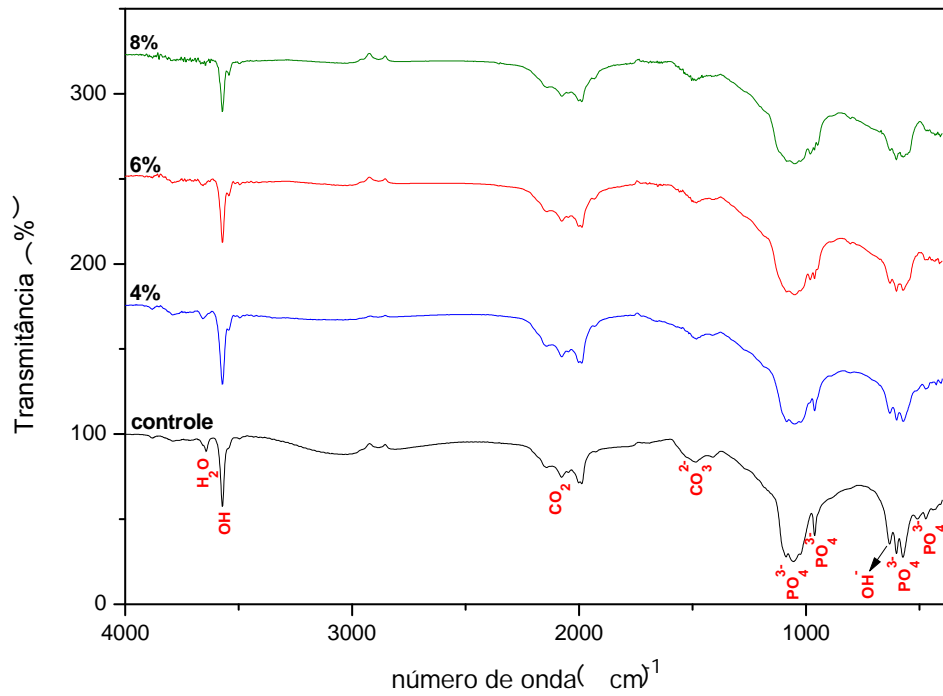


FIG. 4. 48 Espectros de infravermelho das amostras sinterizadas a 1250°C (controle, 4%, 6% e 8%).

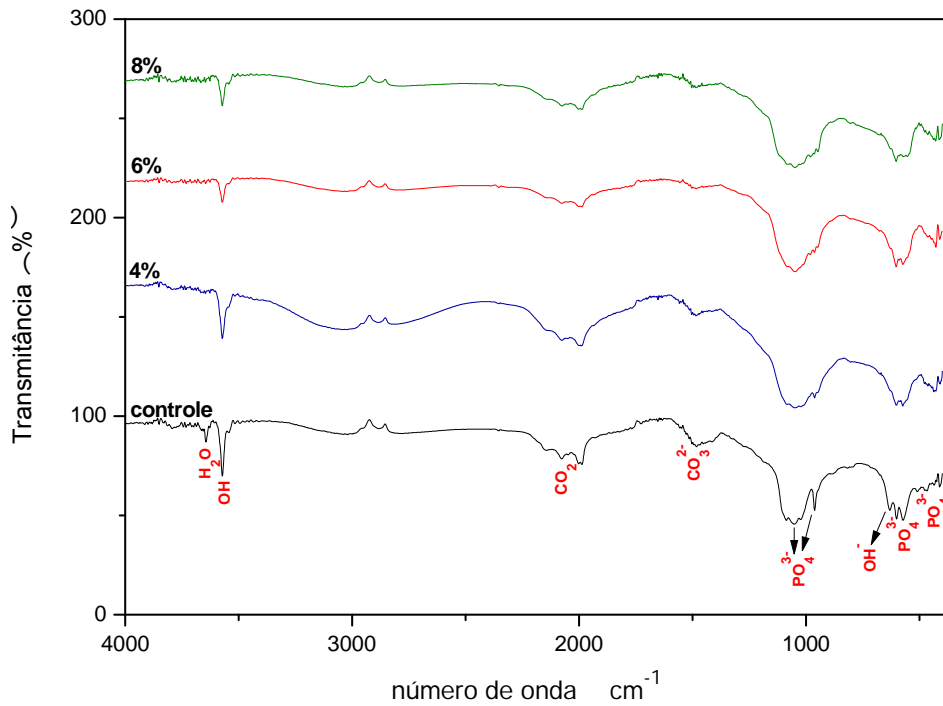


FIG. 4. 49 Espectros de infravermelho das amostras sinterizadas a 1350°C (controle, 4%, 6% e 8%).

5 CONCLUSÕES

A partir dos resultados experimentais obtidos pode-se chegar às seguintes conclusões enumeradas a seguir:

1 - As amostras com adições crescentes de biovidro niobo-fosfato sinterizadas a 1350°C, apresentaram uma maior densificação quando comparadas às amostras sinterizadas a 1250°C. Esse fato pode ser atribuído à maior temperatura de sinterização.

2 - Comparando as temperaturas de sinterização, foi possível perceber um aumento do percentual da fase β TCP e diminuição do percentual de HA com o aumento da temperatura de sinterização.

3 - As frações das fases β TMCP e β TCP aumentaram com o aumento do teor de biovidro. Essa observação comprova que o biovidro niobo-fosfato induz a decomposição da HA em TCP. Fato este comprovado por DRX e FTIR.

4 - A quantidade de magnésio encontrada no osso, pela análise química por absorção atômica indica que há Mg suficiente no osso bovino para formar a fase β TMCP.

5 - Através da adição de vidro niobo-fosfato na hidroxiapatita de origem bovina, foi possível obter um material potencialmente reabsorvível pela presença de fases solúveis TCP.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como sugestões para o prosseguimento dos trabalhos de pesquisa nesta área, sugere-se:

1. Fazer a moagem da hidroxiapatita de origem bovina e do biovidro niobo-fosfato em um moinho planetário;
2. Analisar a influência do nióbio na rede da hidroxiapatita;
3. Fazer um estudo detalhado das substituições que o β TCP sofre;
4. Estudo pelo Método de Rietveld de maiores concentrações de biovidro niobo-fosfato.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ANDO, J. Tricalcium phosphate and its variations. **Bull Chem Soc Jpn**, v. 31, p. 196-201, 1958.
- AVIOLI, L. V.; KRANE, S. M. **Metabolic bone disease and clinically related disorders**. Academic Press, 1998.
- BARSOUM, M. W. **Fundamentals of Ceramics**. 1. ed. Taylor & Francis, 2003.
- BLOOM, W & FAWCET, D. W. **A Textbook of histology**. W. B. Saunders Company, 1975.
- BOSETTI, M., CANNAS, M. The effect of bioactive glass on bone marrow stromal cells differentiation. **Biomaterials**, v. 26, p. 3873-3879, 2005.
- CAMILO, C. C. **Escafolde para implantes ósseos em alumina/hidroxiapatita/biovidro: análise mecânica e *in vitro***. 2006. 145 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Universidade de São Paulo, 2006.
- COSTA, A. M. **Preparo e caracterização de fosfatos de cálcio dopados com zinco para aplicações médico-odontológicas**. 2004. Dissertação (Mestrado em Engenharia Materiais) - COPPE/UFRJ, 2004
- EL-GHANNAM, A., DUCHEYNE, P., SHAPIRO, I. M. Effect of serum proteins on osteoblast adhesion to surface-modified bioactive glass and hydroxyapatite. **Journal Orthop Res.**, v. 17, p. 340-345, 1999.
- ELLIOT, J. C. **Structure and chemistry of the apatites and other calcium orthophosphates**. Amsterdam: Elsevier, 1994.
- EWERS, R. Maxilla sinus grafting with marine algae derived bone forming material: A clinical report of long-term results. **Journal Oral Maxillofac Surg**, v. 63, p. 1712-1723, 2005.
- FAVUS, M. J. **Primer on metabolic bone disease and disorders of mineral metabolism**. 4. ed. Philadelphia: Lippincott Williams & Williams, 1999.
- FLEISCH, H. **Bisphosphonates in bone disease: From laboratory to the patient**. Academic Press, 2000.
- GALDINO, A. G. S., PRADO da SILVA, M. H., NOGUEIRA, R. E. F. Q. Caracterização de cerâmicas porosas obtidas pelo método da esponja polimérica. In: ANAIS DO 47º CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 2003. p. 2261-2269.
- GERMAN, R. M. **Sintering Theory and Practice**. John Wiley & Sons, 1996.

- HEIKKILÄ, J. T., MATTILA, K. T., ANDERSSON, Ö. H., et al. Behaviour of bioactive glass in human bone. **In Bioceramics. Elsevier Science**, 1995. p. 35-40, v. 8.
- HENCH, L. L., ANDERSSON, Ö. Bioactive glasses. **In An Introduction of Bioceramics**. World Scientific, 1993. p. 41-62.
- HENCH, L. L., BEST, S. Ceramics, Glass and Glass-Ceramics. **In Biomaterials Science**. 2. ed. Ed. Buddy D. Ratner, Allan S. Hoffman, Frederick J. Schoen and Jack e Lemons. Elsevier Academic Press, 2004.
- HENCH, L. L., WILSON, J. Surface-bioactive ceramics. **Science**, v. 226, p. 630-636, 1984.
- HENCH, L. L.; WILSON, J. **Introduction to bioceramics**. Singapore: Word Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 1993, p.1-15.
- HILLIG, W. B., CHOI, Y. An open-pored gelatin/hydroxyapatite composite as a potential bone substitute. **Journal of Materials Science Materials in Medicine**, v.19, n.1, p. 7-11, 2008.
- KNOWLES, J. C., TADAL, S., SANTOS, J. D. Sintering effects in a glass reinforced hydroxyapatite. **Biomaterials**, v. 17, p. 1437-1442, 1996.
- KOERTEN, H. K., VAN DER MEULEN, J. Degradation of calcium phosphate ceramics. **Journal Biomed. Mater Res.**, v. 44, p. 78-86, 1999.
- LE GEROS R.Z. **Calcium Phosphates in Oral Biology and Medicine**. Karger, Basel New York, 1991.
- LEGEROS, R. Z., LEGEROS, J. P. Dense Hydroxyapatite. **In An introduction to Bioceramics**. Ed. L. L. Lemons and J. Wilson, 1993. p. 139-180 (Advanced Series in Bioceramics World Scientific).
- LEGEROS, R. Z., ORLY, I., GREGOIRE, M., et al. Substrate surface dissolution and interfacial biological mineralization. **In The Bone-Biomaterial Interface**. Ed. J. E. Davies, University of Toronto Press, 1991. p.76-88.
- LUO, Z. S., CUI, F. Z., FENG, Q. L., et. al. In vitro and in vivo evaluation of degradability of hydroxyapatite coatings synthesized by ion beam-assisted deposition. **Surface and coatings technology**, v. 131, p. 192-195, 2000.
- LUSSI, H., GEISTLICH, P. **Process for preparing high purity bone mineral**. US PATENT 005167961A, 1992.
- MARCUS, R.; FELDMAN, D; NELSON, D. A.; ROSEN, C. J. **Osteoporosis**. vol 1. Elsevier, 2008.

- MONCHAU, F., LEFÈVRE, A., DESCAMPS, M., et al. In vivo studies of human and rat osteoclast activity on hydroxyapatite, β -tricalcium phosphate, calcium carbonate. **Biomolecular Engineering**, v. 19, p. 143-152, 2002.
- NASR, H. F., AICHELMANN-REIDY, M. E., YUKNA, R. A. Bone and bone substitutes. **Periodontology 2000**, Copenhagen, v. 9, p. 74-86, 1999.
- ORÉFICE, R. L., PEREIRA, M. M., MANSUR, H. S. **Biomateriais, Fundamentos e Aplicações**. Rio de Janeiro: Ed. Cultura Médica, 2006.
- PRADO DA SILVA M.H. **Apostila de Biomateriais**. 2006. 80p.
- PRADO da SILVA, M. H., MOURA RAMIREZ, C., GRANJEIRO, J. M., ROSSI, A. M. *In Vitro* assessment of new niobium phosphate glasses and glass ceramics. **Key Engineering Materials**, v. 361-363, p. 229-232, 2008.
- QUEIROZ, A. C., SANTOS, J. D., MONTEIRO, F. J., et al. Dissolution studies of hydroxyapatite and glass-reinforced hydroxyapatite ceramics. **Materials Characterization**, v. 50, p. 197-202, 2003.
- RADIN, S., DUCHEYNE, P., BERTHOLD, P., et al. Effect of serum proteins and osteoblasts on the surface transformation of a calcium phosphate coating: A physicochemical and structural study. **Journal Biomed. Mater Res.**, v. 39, p. 234-243, 1998.
- RADIN, S., REILLY, G., BHARGAVE, G., LEBOY, P. S., DUCHEYNE, P. Osteogenic effects of bioactive glass on bone marrow stromal cells. **Journal Biomed. Mater Res.**, v. 73, p. 21-29, 2005.
- RAYNAUD, S., CHAMPION, E., LAFON, J. P., et al. Calcium phosphate apatites with variable Ca/P atomic ratio III. Mechanical properties and degradation in solution of hot pressed ceramics. **Biomaterials**, v. 23, p. 1081-1089, 2002.
- RECK, R. Tissue reactions to glass ceramics in the middle ear. **Clin Otolaryngol Allied Sci**, v. 6, p. 63-65, 1981.
- REDEY, S. A., RAZZOUK, S., REY, C., et al. Osteoclast adhesion and activity on synthetic hydroxyapatite, carbonated hydroxyapatite, and natural calcium carbonate: Relationship to surface energies. **Journal Biomed. Mater Res.**, v. 45, p. 140-147, 1999.
- REHMAN, I. U., BONFIELD, W. Characterization of Hydroxyapatite and carbonated Apatite by Photo Acoustic FTIR Spectroscopy. **Journal of Materials Science Materials in Medicine**, v. 8, p. 1-4, 1997.
- ROSSI, R. J., ARUN, K. G. **Implantodontia - Bases clínicas e cirúrgicas**. Robe Editorial, 1996.

- SENE, F. F. **Síntese e caracterização de vidros niobo-fosfato de bário e potássio para aplicações como matriz hospedeira de íons de terras-raras.** 2002. 112 p. Tese (Tecnologia Nuclear - Materiais) - IPEN, São Paulo, 2002.
- SHORS, E. C., HOLMES, R. E. Porous Hydroxyapatite. **In An introduction to Bioceramics.** Ed. L. L. Lemons and J. Wilson, 1993. p. 181-198. (Advanced Series in Bioceramics World Scientific).
- SILVA, V. V. **Síntese e caracterização de compósitos de zircônia-hidroxiapatita.** 1998. 190 p. Tese (Doutorado em Ciências Exatas) – Universidade Federal de Minas Gerais, 1998.
- SO, K., FUJIBAYASHI, S., NEO, M., et. al. Accelerated degradation and improved bone-bonding ability of hydroxyapatite ceramics by addition of glass. **Biomaterials**, v. 27, p. 4738-4744, 2006.
- SUN, L., BERNDT, C. C., KHOR, K. A., et. al. Surface characteristics and dissolution behavior of plasma-sprayed hydroxyapatite coating. **Journal Biomed. Mater Res.**, v. 62, p. 228-236, 2002.
- VÄLIMÄKI, V. V., ARO, H. T. Molecular basis for action of bioactive glasses as bone graft substitute. **Scandinavian Journal of Surgery**, v. 95, p. 95-102, 2006.
- VALLET-REGÍ, M. Ceramics for medical applications. **Journal Chem. Soc., Dalton Trans.**, p. 97-108, 2001.
- WENISCH, S., STAHL, J. P., HORAS, et. al. In vivo mechanisms of hydroxyapatite ceramic degradation by osteoclasts: Fine structural microscopy. **Journal Biomed. Mater Res.**, v. 67A, p. 713-718, 2003.
- YAMAGUCHI, K., HIRANO, T., YOSHIDA, G., et al. Degradation-resistant character of synthetic hydroxyapatite blocks filled in bone defects. **Biomaterials**, v. 16, p. 983-985, 1995.
- YUAN, H., KURASHINA, K., BRUIJN, J.D., LI, Y., et al. A preliminary study on osteoinduction of two kinds of calcium phosphate ceramics. **Biomaterials**, v.20, p. 1799-1806, 1999.

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](#)