

CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DO COMPÓSITO HIDROXIAPATITA BOVINA-BIOVIDRO

Cilene Labre Alves da Silva^a, Luiz Eduardo Serra Carneiro Pinto^a, Luiz Henrique Leme Louro^a, Eduardo de Sousa Lima^a, Marcelo Henrique Prado da Silva^a.

^aSeção de Engenharia Mecânica e de Materiais – Instituto Militar de Engenharia; Praça General Tibúrcio, 80, 22290-270, Rio de Janeiro/RJ, Brasil.

ABSTRACT

This work presents the development of a new composite based on bovine hydroxyapatite, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ reinforced with bioactive glass. The material was compared with control samples made of bovine hydroxyapatite. 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 deproteinized, powdered and calcined bovine hydroxyapatite. The control samples were obtained from deproteinized bovine bone calcined at 900 °C. These composites were homogenized for 1 h on a plate with magnetic stirring, followed by drying in an oven at 60 °C for 24 h. The samples were produced in the form of tablets and uniaxially pressed at 87 MPa. Sintering was conducted at 1250 °C and 1350 °C.

Before sintering, the samples were characterized by laser granulometry and atomic absorption spectroscopy (AAS). After sintering, they were characterized by scanning electron microscopy (SEM), x-ray diffraction (XRD) with Rietveld refinement and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). The addition of a niobo-phosphate bioactive glass to hydroxyapatite produced a potentially resorbable material due to decomposition into the solid phase tricalcium phosphate (TCP).

RESUMO

Este trabalho apresenta o desenvolvimento de um novo compósito à base de hidroxiapatita, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ de origem bovina reforçada com biovidro. O material é comparado a amostras controles, constituídas por hidroxiapatita de origem bovina. Os compósitos foram obtidos a partir da mistura de 4, 6 e 8% em peso de um biovidro niobo-fosfato ($\text{CaO-CaF}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-Nb}_2\text{O}_5$) ao osso bovino desproteínizado, moído e calcinado. As amostras controle foram obtidas a partir do osso bovino desproteínizado calcinado a 900 °C. 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.

Antes da sinterização, as amostras foram caracterizadas por granulometria a laser e espectroscopia de absorção atômica. Após a sinterização, foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), difração de raios X (DRX)

com refinamento pelo método de Rietveld e espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier. A adição de vidro niobo-fosfato à hidroxiapatita de origem bovina induziu a decomposição da fase hidroxiapatita em fosfato tricálcio (TCP), além de gerar maior densificação.

Keywords: composite materials; hydroxyapatite; bioactive glass

INTRODUÇÃO

O aumento da expectativa de vida tem demandado o desenvolvimento de biomateriais que devem permanecer por mais tempo no corpo humano. Por outro lado, o ganho de qualidade exigem materiais cada vez mais inteligentes, envolvendo aplicações diversas que vão desde os implantes inertes, que devem permanecer indefinidamente no sítio de inserção, até os enxertos reabsorvíveis, que são projetados para preencher a falta de um tecido e serem incorporados pelo corpo humano.

Hench e Wilson (1993) classificaram os biomateriais de acordo com o seu comportamento fisiológico:

a) Bioinertes: São materiais isolados do tecido hospedeiro, sem rejeição, formando uma cápsula fibrosa mínima ao seu redor. O material não libera componentes. São exemplos de materiais bioinertes a alumina, a zircônia, o titânio, as ligas de titânio;

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) Biorreativos: São materiais que formam na sua superfície uma camada fina e aderente de óxido. São exemplos de materiais biorreativos ligas à base de titânio, nióbio e tântalo;

d) Bioativos: São materiais que promovem ligações de natureza química entre eles e o tecido ósseo. Em função da similaridade química com a parte mineral óssea, os tecidos ósseos se ligam a eles. São exemplos de materiais bioativos, os vidros e vitrocerâmicas à base de fosfatos de cálcio, a hidroxiapatita e os compostos de fosfato de cálcio;

d) Reabsorvíveis: São 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).

Os enxertos autógenos (ou autólogos) são oriundos do próprio indivíduo e no caso de enxertia óssea, são constituídos por osso cortical e/ou medular, provenientes de regiões como a crista ilíaca (Nasr, 1999). O osso autógeno é considerado o controle positivo para enxertia óssea, pois contem células ósseas e proteínas osteoindutoras. No entanto, seu emprego é limitado pela morbidade do sítio doador, complicações locais e sistêmicas e disponibilidade limitada (Ewers, 2006). Estas desvantagens têm levado muitos cirurgiões a optar por outros materiais de origem sintética, tais como fosfatos de cálcio e vidros bioativos e reabsorvíveis.

Os enxertos alógenos são aqueles oriundos de um indivíduo da mesma espécie, enquanto os enxertos xenógenos são doados por indivíduos de outra espécie. Ambos os casos envolvem considerações acerca do material genético do indivíduo doador. A transmissão de patologias como a AIDS e o mal da vaca louca são empecilhos para a certificação desses materiais.

Os enxertos aloplásticos ou sintéticos surgem como alternativa aos materiais de origem biológica. Materiais cerâmicos bioativos, reabsorvíveis, aloplásticos tem sido desenvolvidos cada vez mais, mimetizando as biocerâmicas de origem biológica. 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, ou adequação à aplicação. Esses materiais podem ser otimizados para se ligarem quimicamente ao tecido ósseo e sofrerem dissolução e reabsorção. Dentre os fosfatos de cálcio, a hidroxiapatita 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 fontes de cálcio e fósforo, o osso bovino e os corais.

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 nano cristais conservando a elevada porosidade macro e microscópica do osso (Lussi, 1992).

A remoção dos compostos orgânicos do osso bovino por volatilização em temperaturas elevadas aumenta a cristalinidade da hidroxiapatita. O aumento da cristalinidade induz uma maior estabilidade química e térmica. Essa maior estabilidade se reflete em menor taxa de reabsorção in vivo e manutenção da fase hidroxiapatita após sinterização em altas temperaturas.

A adição de pequenas frações de biovidros à hidroxiapatita, como aditivo de sinterização, mostrou ser eficiente no reforço mecânico, uma vez que a sinterização ocorre em presença de fase líquida, o que induz maior densificação. Por outro lado, se o biovidro em questão for do sistema $\text{CaO-P}_2\text{O}_5$, a estabilidade térmica pode ser diminuída, gerando decomposição da fase hidroxiapatita em fosfato tricálcio (TCP), que é uma fase mais reabsorvível do que a hidroxiapatita (Knowles., 1996; Queiroz., 2003). Dependendo da temperatura de sinterização, o TCP formado pode ser do tipo α ou β , Polimorfos notadamente mais solúveis do que a hidroxiapatita.

Recentemente, foi mostrado que vidros niobo-fosfato induziram a decomposição da hidroxiapatita estequiométrica, com formação de fases α e β TCP após a sinterização. Tais vidros demonstraram também ausência de citotoxicidade (Prado da Silva, 2008). A adição de vidros bioativos à 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 à hidroxiapatita pura (So, 2006). A incorporação de vidros bioativos à 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.

MATERIAIS E MÉTODOS

Obtenção da Hidroxiapatita (HA) – Osso Bovino

Ossos bovinos (fêmur) foram cortados em cubos com 10 mm de aresta. Em uma primeira etapa, os ossos foram tratados em água em ebulição para a retirada de tecidos moles e gordurosos dos espaços trabeculares (macroporos) e da cavidade medular. Na seqüência, os compostos orgânicos ligados aos cristais de hidroxiapatita foram volatilizados em um forno de sinterização marca JUNG modelo LF914 pertencente ao Laboratório de Materiais Cerâmicos – IME. A volatilização da porção orgânica foi feita em um aquecimento lento, partindo-se da temperatura ambiente a uma taxa de aquecimento de 0,5 °C por minuto até 550 °C, com patamar de 2 horas de permanência. O aquecimento subsequente se deu a uma taxa de 5 °C por minuto até 900 °C, com patamar de 1 hora, seguido de resfriamento no forno.

A obtenção do pó de osso calcinado foi realizada em moinho de bolas 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 tamanhos inferiores a 20 µm (500 Mesh). Os ossos calcinados foram peneirados em fluxo contínuo de álcool etílico, para facilitar a passagem do material pela peneira. Os pós foram secos em estufa a 100 °C e prensados uniaxialmente a 87 MPa.

Preparação do Vidro de Niobo-fosfato

O vidro bioativo utilizado neste trabalho foi projetado para ter a seguinte composição (em MOL): 30% P₂O₅, 30% Nb₂O₅, 20% CaO e 20% CaF₂.

A fonte do P₂O₅ utilizada foi o ácido orto-fosfórico, enquanto a fonte de CaO foi o carbonato de cálcio. O Nb₂O₅ e o CaF₂ foram obtidos a partir dos reagentes químicos analíticos óxido de nióbio e fluoreto de cálcio, respectivamente.

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 a 1400°C, usando um cadinho de platina, com patamar de 2 horas e taxa de aquecimento de 5 °C por minuto em forno da marca JUNG modelo LF914 pertencente ao Laboratório de Materiais Cerâmicos – IME. O fundido foi retirado rapidamente do forno e vertida para um recipiente contendo água destilada. Assim, formaram-se grânulos de vidro (frita).

A FRITA foi moída em um moinho de bolas da marca MARCONI modelo MA 350. As partículas do vidro bioativo foram classificadas em um sistema de peneiras da série Tyler, para então selecionar partículas de tamanhos inferiores a 20 µm (500 Mesh). O vidro bioativo foi peneirado em fluxo contínuo de álcool etílico para facilitar a passagem do material pela peneira.

Preparação do Compósito Hidroxiapatita-biovidro – HA-BIOVIDRO

O compósito HA-BIOVIDRO foi obtido pela adição de frações de 4, 6 e 8% em peso de biovidro à hidroxiapatita. 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.

Os corpos verdes foram produzidos na forma de pastilhas, por prensagem uniaxial (pressão de 87 MPa) durante 2 minutos, em prensa hidráulica.

Foram produzidas 30 pastilhas, sendo 10 de HA-BIOVIDRO 4, 10 de HA-BIOVIDRO 6 e 10 de HA-BIOVIDRO 8. As pastilhas foram armazenadas em desidratador até o momento da sinterização.

Sinterização

Os corpos verdes, na forma de pastilhas, foram sinterizados em um forno de sinterização marca JUNG modelo LF914, no Laboratório de Materiais Cerâmicos do IME. Foram empregadas duas temperaturas de sinterização: 1250 °C e 1350 °C. Em ambos os casos, a taxa de aquecimento foi de 5 °C por minuto e o tempo de patamar foi de 1 hora.

Caracterização do Material

O tamanho e a distribuição de tamanho das partículas dos pós do vidro bioativo niobo-fosfato e hidroxiapatita de origem bovina foram avaliados empregando-se um aparelho de difração de laser marca SHIMADZU modelo SALD-2201, no Laboratório de Materiais Cerâmicos do CBPF. As amostras foram dispersas em 25 mL de água destilada, com auxílio de um ultrassom.

A microestrutura final dos compósitos HA-BIOVIDRO e dos controles foi avaliada 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. As pastilhas foram recobertas com uma camada condutora de carbono. A composição química qualitativa das amostras de HA-BIOVIDRO e dos controles após a sinterização foi analisada por espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS), no INMETRO.

A identificação de fases cristalinas foi realizada em difração de raios X. 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 através de refinamento pelo Método de Rietveld, utilizando-se o 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).

A caracterização dos grupos funcionais presentes nas amostras foi feita por espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), em um espectrômetro da marca Shimadzu modelo IRPrestige-21, no Laboratório de Espectroscopia do CBPF. As análises foram realizadas com varredura de 4000 a 400 cm^{-1} . As amostras foram analisadas por feixe transmitido, em pó misturado ao pó do KBr.

A determinação da concentração em peso de magnésio presente na hidro-

xiapatita de origem bovina foi efetuada em um espectrômetro de absorção atômica com chama, Shimadzu modelo AA-6800, no Laboratório de Espectroscopia do CBPF. O espectrofotômetro é equipado com sistema de correção de fundo por lâmpada de deutério e utilizando uma lâmpada de catodo oco de magnésio como fonte de radiação primária.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Granulometria a Laser

As Figuras 1 e 2 apresentam as distribuições granulométricas dos pós de hidroxiapatita após ter sido calcinado e moído e biovidro niobo-fosfato após a moagem, respectivamente. De acordo com os resultados, 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.

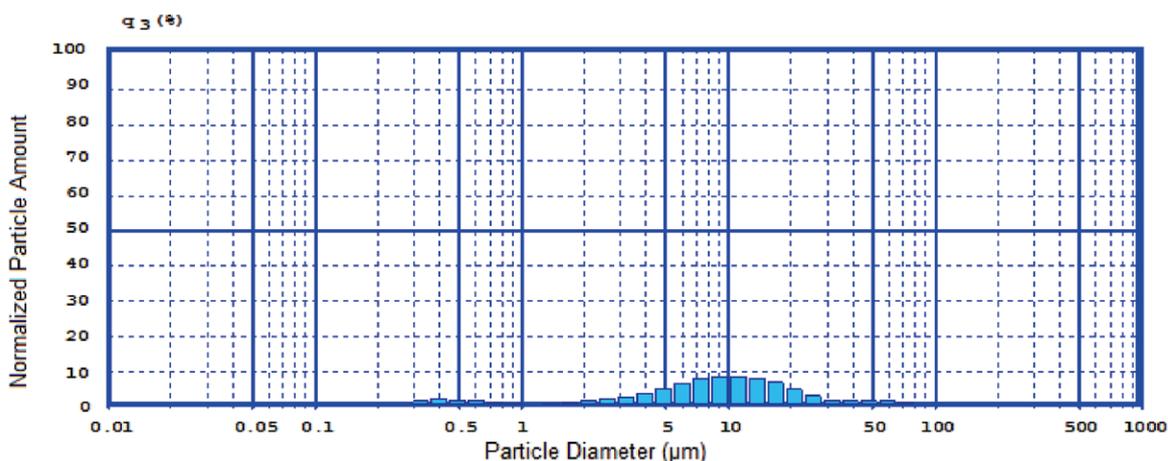


Figura 1 Distribuição granulométrica da hidroxiapatita de origem bovina.

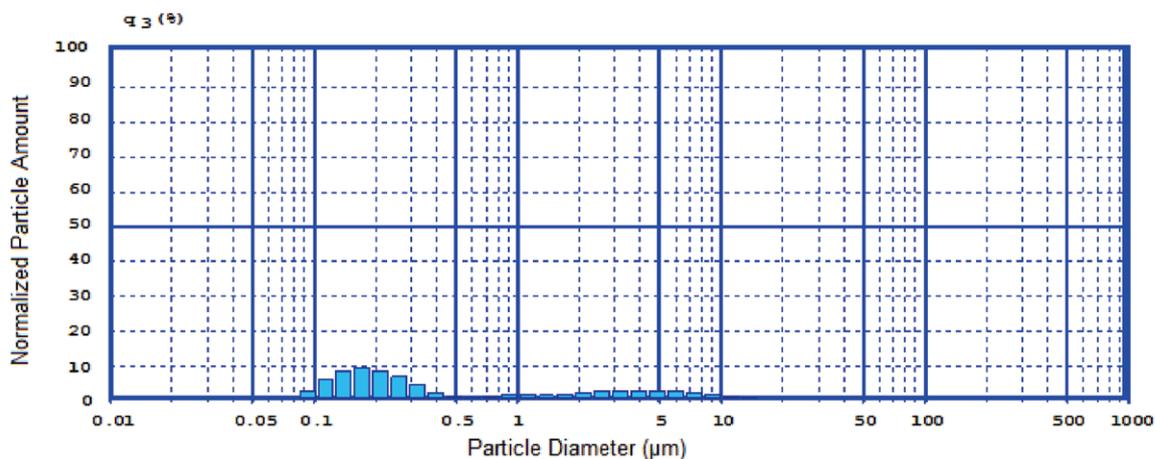


Figura 2 Distribuição granulométrica do vidro bioativo niobo-fosfato.

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

Análise em Microscopia Eletrônica de Varredura/EDS (MEV/EDS)

A Figura 3 apresenta as micrografias das amostras controle e compósitos HA-BIOVIDRO sinterizadas a 1250°C. De acordo com o resultado, foi possível verificar na amostra controle, Figura 3a, a existência de poros abertos resultantes da coalescência das partículas. Isso pode ter ocorrido pela baixa temperatura de sinterização, que não foi suficiente para densificar toda a amostra.

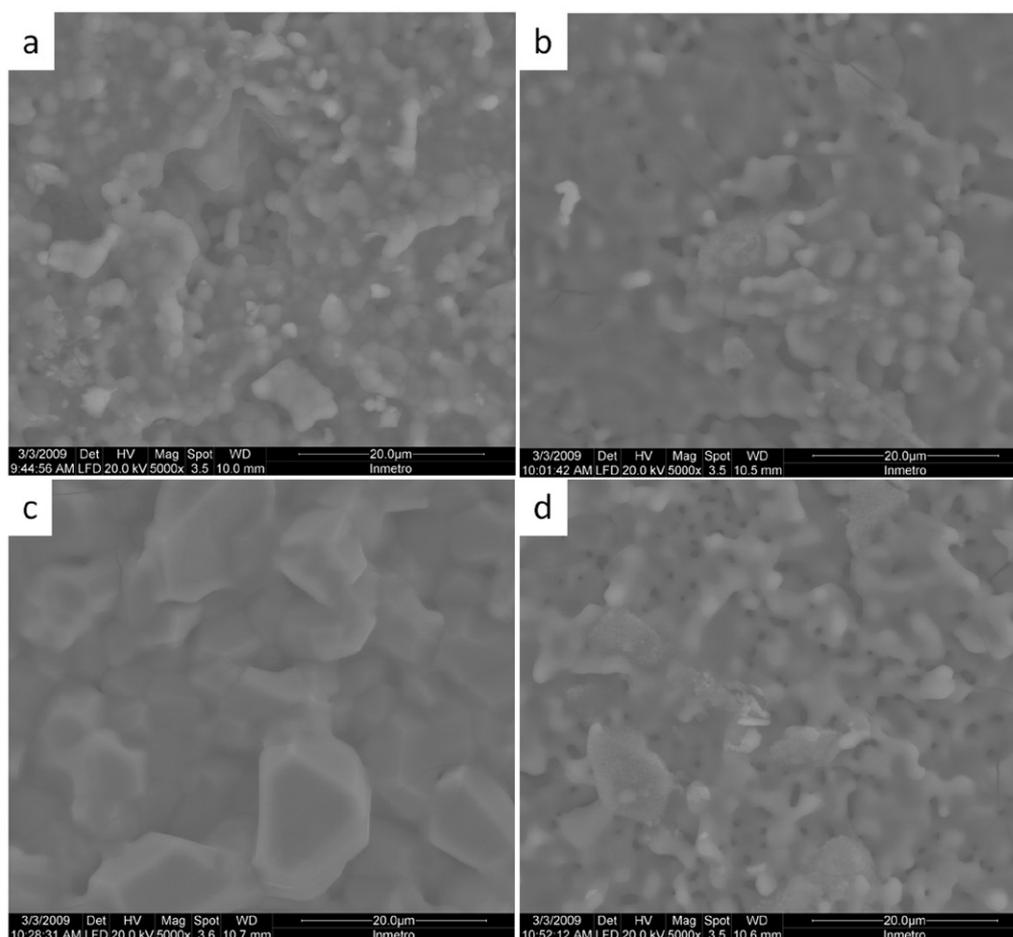


Figura 3 Micrografia (MEV) das amostras (a) controle a 1250 °C, (b) HA-BIOVIDRO 4/1250 °C, (c) HA-BIOVIDRO 6/1250 °C e (d) HA-BIOVIDRO 8/1250 °C.

Pode-se observar nas amostras dos compósitos HA-BIOVIDRO, Figuras 3b, 3c e 3d, uma maior densificação, em comparação à amostra controle. 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. A análise por EDS da amostra controle, Figura 4, apresentou os elementos componentes da fase mineral do osso.

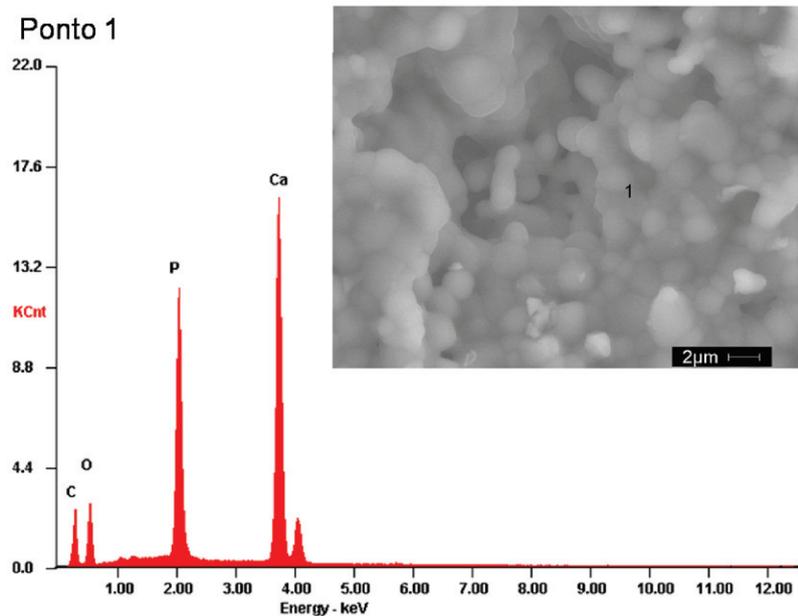


Figura 4 EDS da amostra controle a 1250°C.

As amostras com adições de biovidro apresentaram regiões com morfologia diferente da matriz. A presença do pico do nióbio no espectro de EDS é um indicativo que estas regiões são regiões ricas em nióbio, Figura 5 e 6. A análise semi-quantitativa por EDS não permite determinar com exatidão a percentagem de nióbio nessa região.

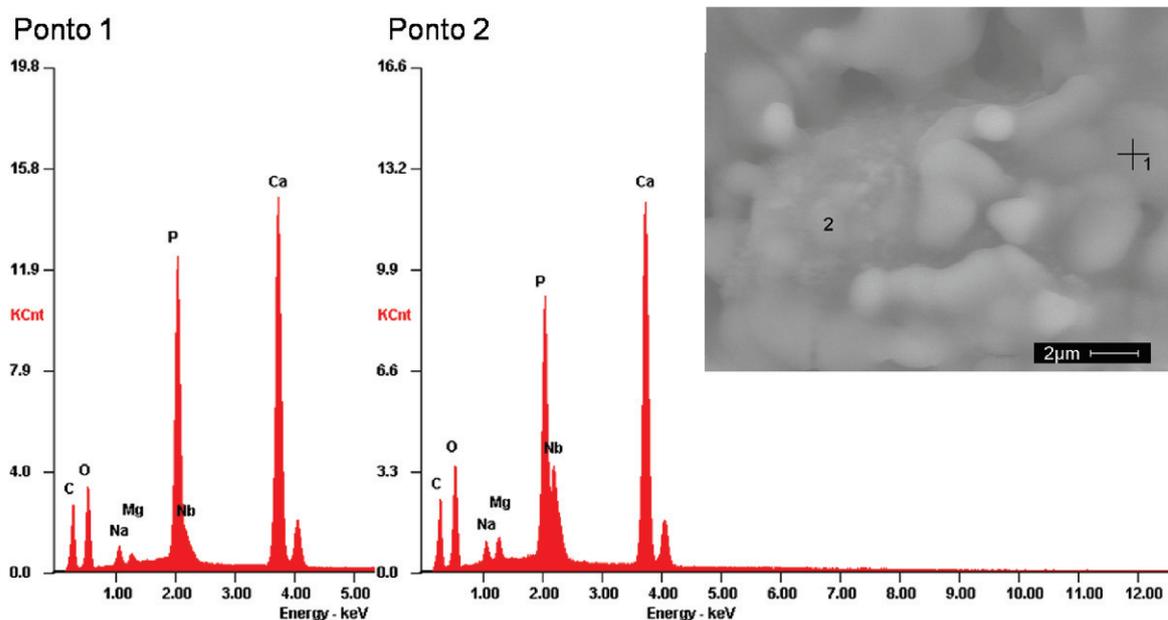


Figura 5 EDS da amostra HA-BIOVIDRO 4/1250°C.

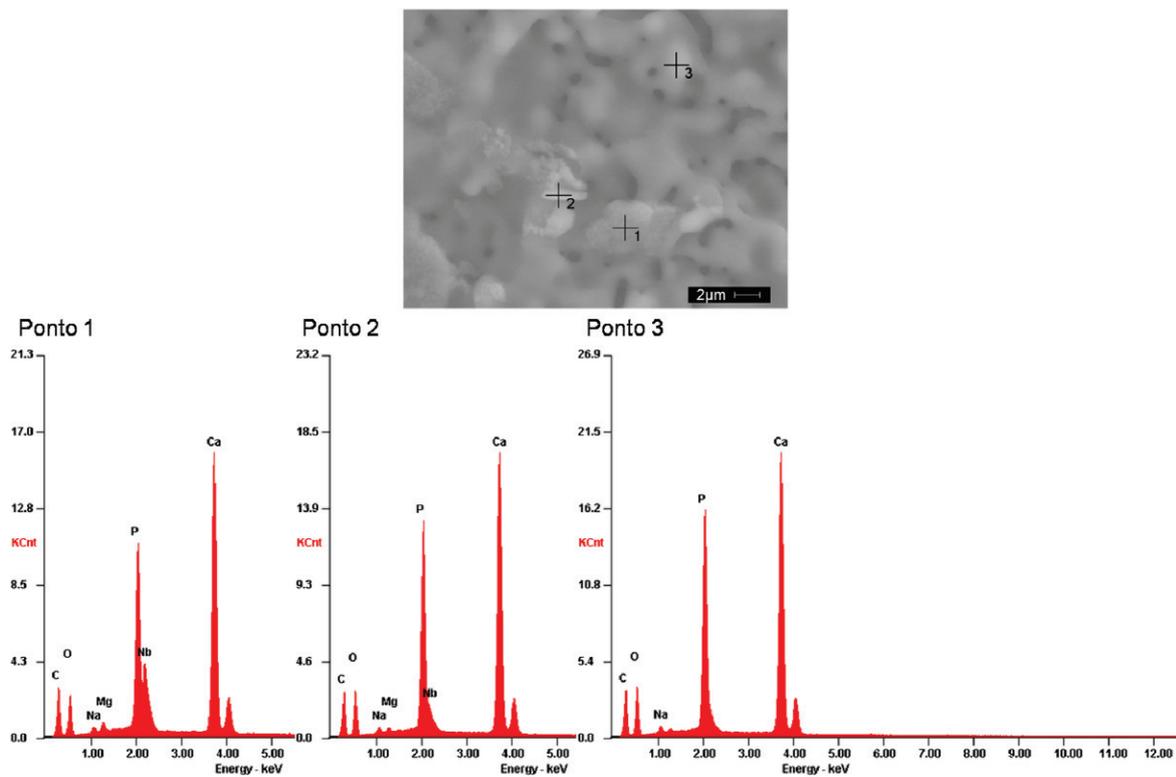


Figura 6 EDS da amostra HA-BIOVIDRO 8/1250°C.

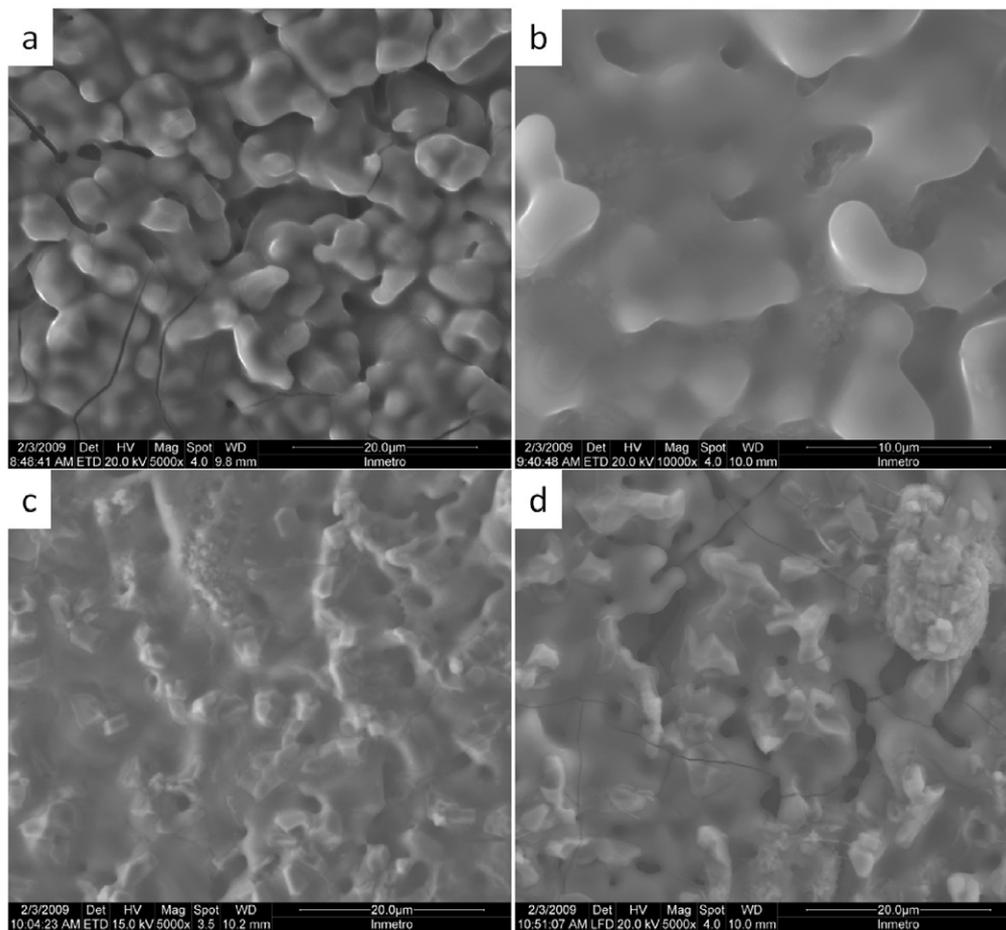


Figura 7 Micrografias (MEV) das amostras (a) controle a 1350 °C, (b) HA-BIOVIDRO 4/1350 °C, (c) HA-BIOVIDRO 6/1350 °C e (d) HA-BIOVIDRO 8/1350 °C.

A Figura. 7 apresenta as micrografias das amostras controle e compósitos HA-BIOVIDRO sinterizadas a 1350°C. É possível perceber, na amostra controle, Figura 3.7a, que houve uma alta densificação, surgimento de trincas em comparação com a

amostra controle sinterizada a 1250°C. Estes resultados podem ser atribuídos a elevada temperatura de sinterização.

Nas amostras HA-BIOVIDRO 4, HA-BIOVIDRO 6 e HA-BIOVIDRO 8, Figura 7b, Figura 7c e Figura 7d, respectivamente, nota-se a presença de poros abertos, provenientes da coalescência das partículas, e grãos maiores.

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.

A análise em EDS da amostra controle sinterizada a 1350°C, Figura 8, revelou a presença dos elementos químicos que fazem parte da composição química da fase mineral do osso. Não houve presença de contaminantes na amostra.

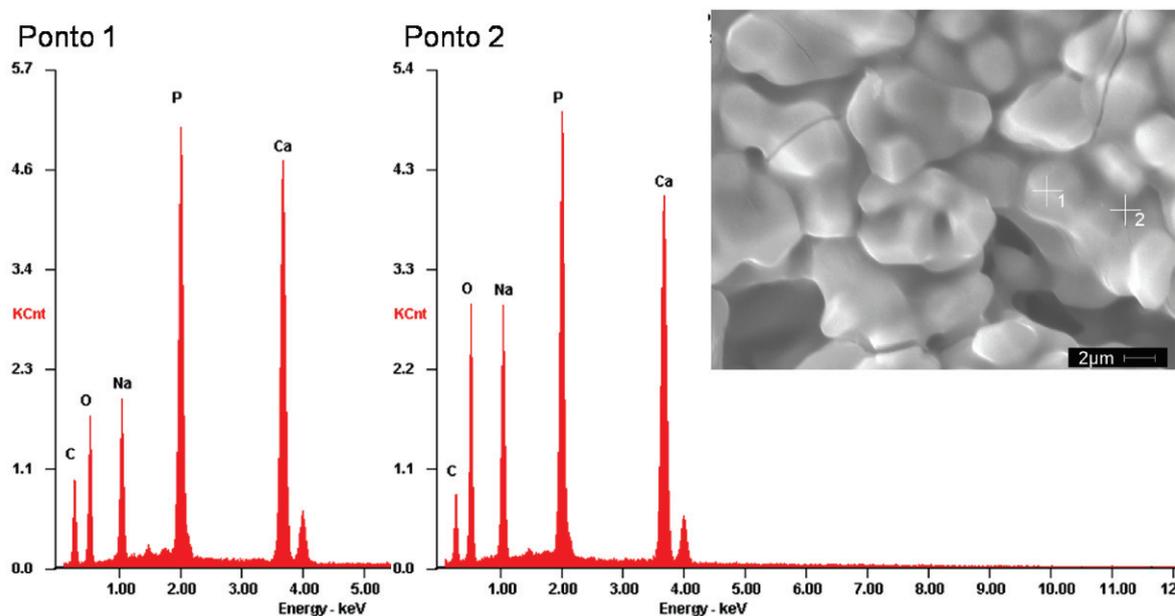


Figura 8 EDS da amostra controle a 1350°C.

Observou-se a presença de regiões com morfologia diferente contendo nióbio em todas as amostras com adições de biovidro, resultado confirmado através da análise por EDS, Figura 9.

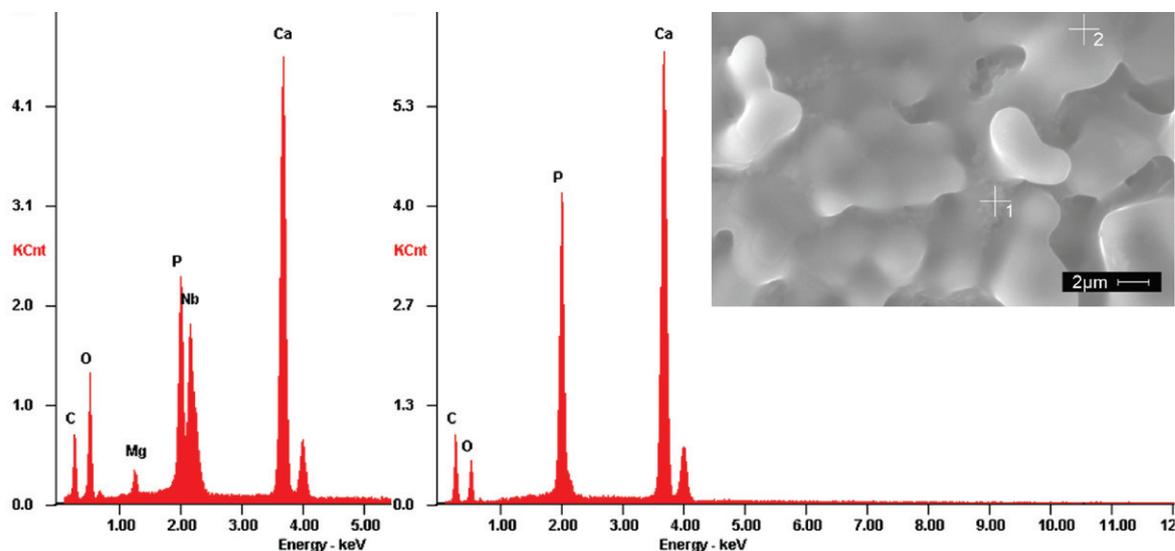


Figura 9 EDS da amostra HA-BIOVIDRO 4/1350°C.

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

Difração de Raios X (DRX)

A Figura 10 apresenta o difratograma 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 e 0,6% da fase β TCP. No entanto, esse valor é insuficiente para garantir a existência da fase, tendo em vista que o Método só garante a existência de fases com percentagens superiores a 5%. Não foi possível identificar os picos da fase β TCP na Figura 10, pois muitos coincidem com os valores de 2θ da HA.

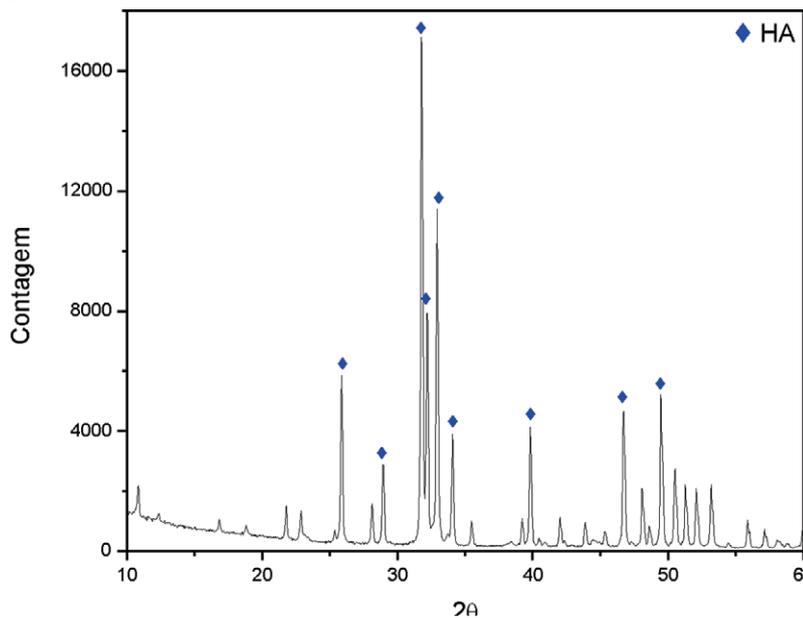


Figura 10 Difratograma de Raios X do osso calcinado a 900 °C após a moagem.

A Figura 11 apresenta os difratogramas das amostras sinterizadas a 1250 °C. Através dos difratogramas, foi possível identificar os principais picos da HA e da fase β TMCP.

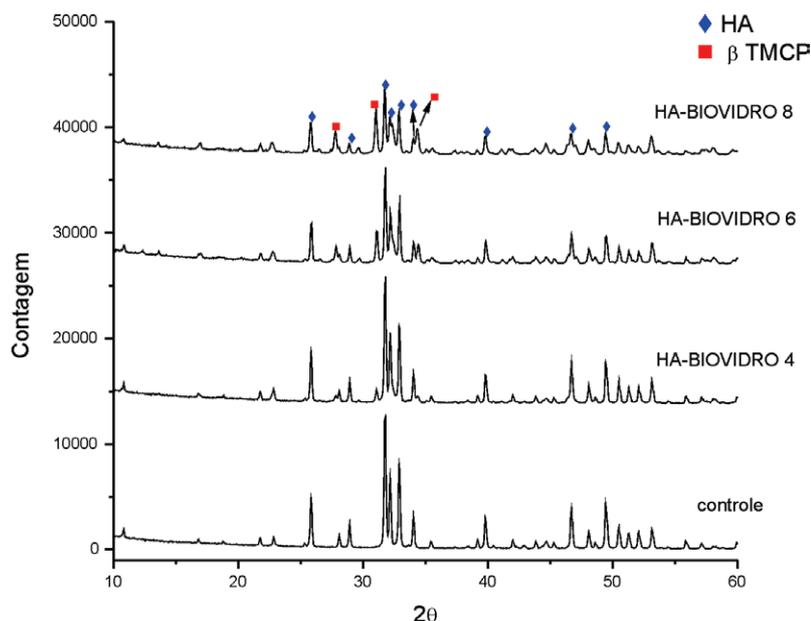


Figura 11 Difratograma de Raios X das amostras controle, HA-BIOVIDRO 4, HA-BIOVIDRO 6 e HA-BIOVIDRO 8, sinterizadas a 1250 °C.

A Figura 12 apresenta os difratogramas das amostras sinterizada a 1350 °C. Através dos difratogramas, foi possível identificar os principais picos da HA, fase β TMCP, β TCP e um único pico da fase α TCP.

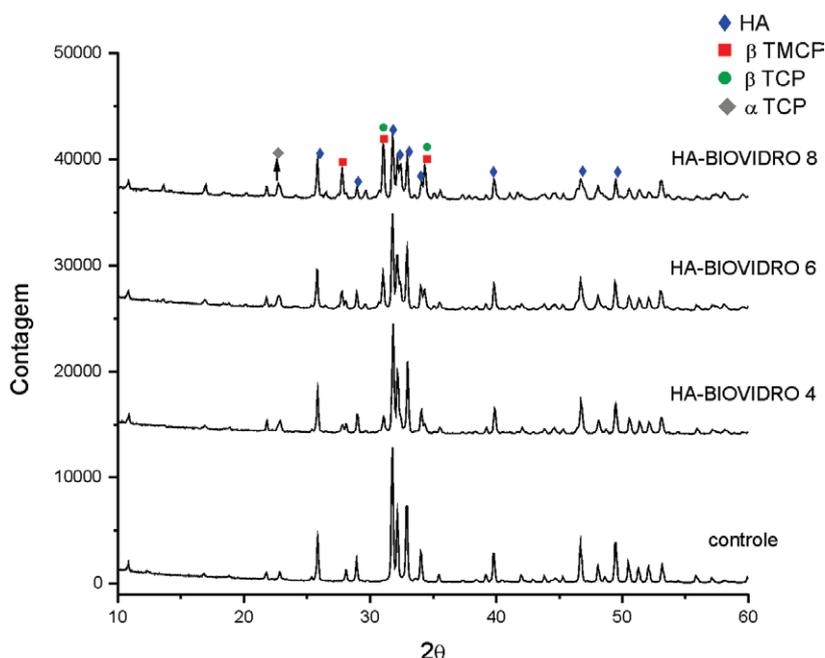


Figura 12 Difratograma de Raios X das amostras controle, HA-BIOVIDRO 4, HA-BIOVIDRO 6 e HA-BIOVIDRO 8, sinterizadas a 1350°C.

A Tabela 1 mostra a percentagem de fases de todas as amostras analisadas pelo Método de Rietveld.

Tabela 1 Resultados das análises pelo Método de Rietveld em todas as amostras (% em peso).

| Fases Amostras | HA | β TMCP | β TCP | α TCP |
|-----------------------|-------|--------------|-------------|--------------|
| OSSO CALCINADO/900 °C | 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 |

De acordo com LeGeros (1991), a sinterização de HA não estequiométrica resulta na formação β TCP e sua presença indica uma tendência de biodegradação maior da amostra, uma vez que essa fase é mais solúvel do que a HA.

Comparando-se as amostras controle 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 anteriores de Prado da Silva (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. A amostra HA-BIOVIDRO 8 foi a única a apresentar a fase α TCP.

Espectrometria de Absorção Atômica

A concentração de magnésio encontrada na hidroxiapatita de origem bovina foi de 0,6153% em peso. Este resultado indica que há 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 41,06 % em peso dessa fase. Isto 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:

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

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

Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A Figura 3.13 apresenta o espectro de FTIR para o osso calcinado a 900 °C. Foi possível identificar, bandas de absorção da hidroxila, características da HA (3697-3572 e 635-629 cm^{-1}). A banda na região 3657 cm^{-1} é característica da água e a na região 2100 cm^{-1} é característica do dióxido de carbono adsorvido. Há a presença de bandas características de grupos fosfato (120-960, 1000-950, 615-568 e 474-467 cm^{-1}) e grupos carbonato (1500-1420 e 877-872 cm^{-1}). 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.

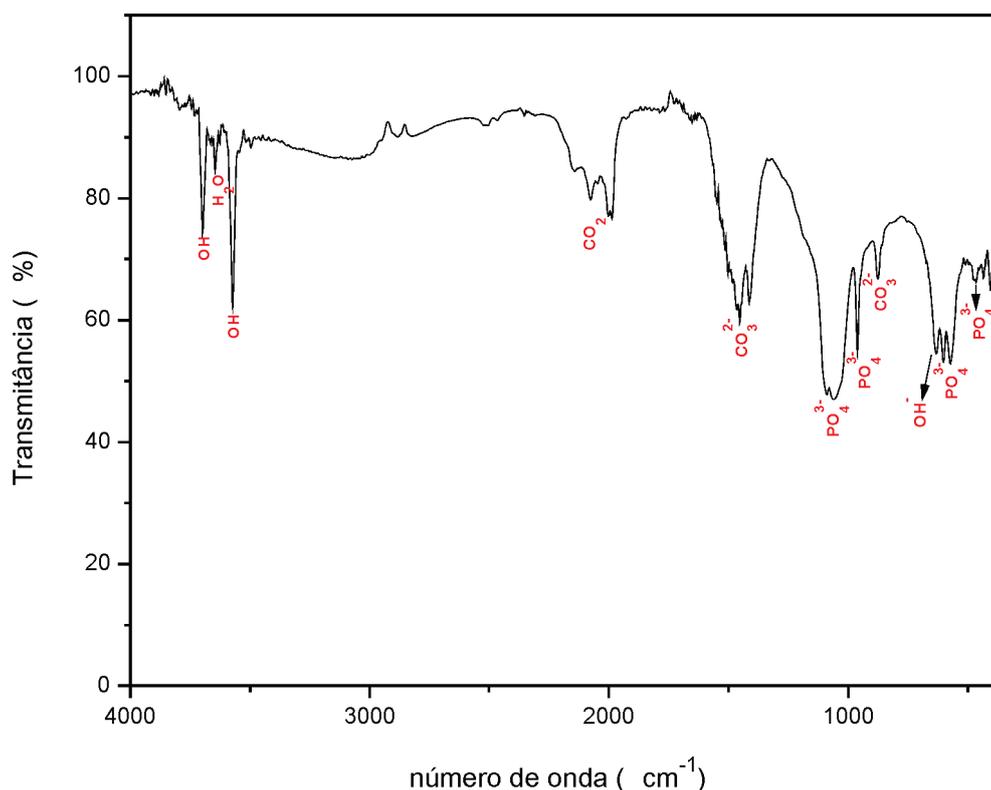


Figura13 Espectro de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) do osso calcinado a 900 °C.

As Figuras 14 e 15 apresentam os espectros de FTIR para as amostras sintetizadas a 1250 °C e 1350 °C. Foi possível identificar nas amostras controle as bandas de absorção da hidroxila, características da HA (3571 e 635–629 cm^{-1}). A banda na região 3650 cm^{-1} é característica da água e a na região 2100 cm^{-1} é característica do dióxido de carbono adsorvido. Foram observadas bandas características de grupos fosfato (1110-1024, 978-945, 615-568 e 474-467 cm^{-1}) e grupos carbonato (1540-1350 cm^{-1}).

Nas amostras com adição de 4%, 6% e 8% de vidro, observa-se que as intensidades das bandas da água e da hidroxila diminuem em função do aumento da fração de vidro adicionada, essa diminuição 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 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. O aumento da temperatura de sinterização induz menor percentagem de HA e maior tendência à decomposição na fase β -TCP. É possível perceber um alargamento na banda do fosfato, este resultado pode ser devido à entrada de grupos niobato no sítio do fosfato.

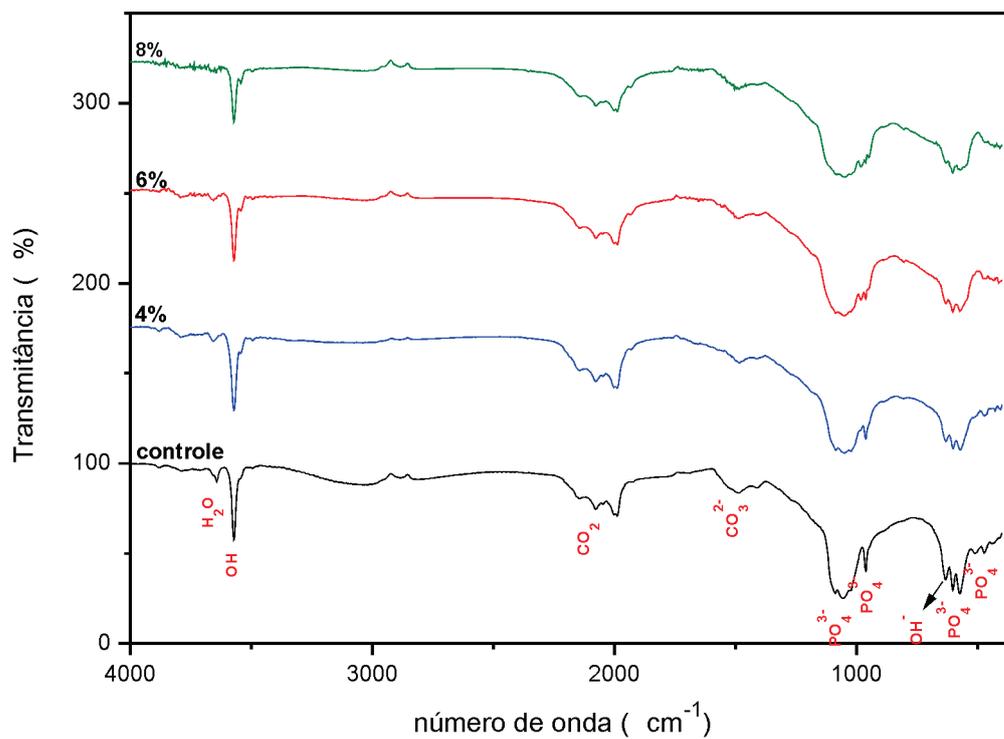


Figura. 14 Espectros de infravermelho das amostras sinterizadas a 1250 °C (controle, 4%, 6% e 8%).

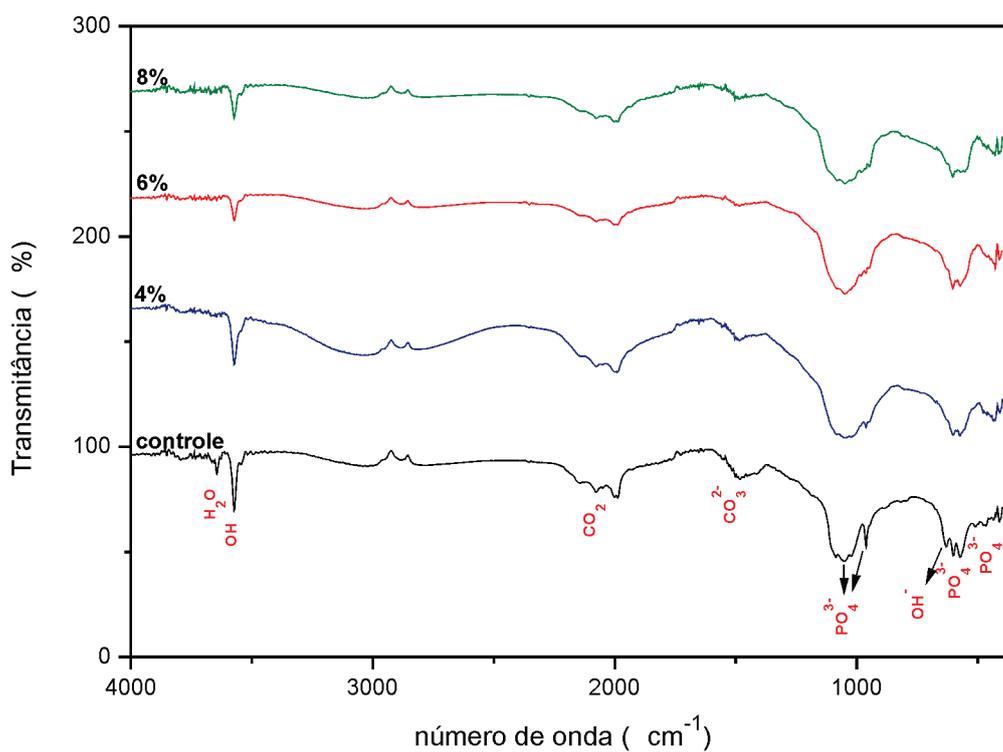


Figura 15 Espectros de infravermelho das amostras sinterizadas a 1350 °C (controle, 4%, 6% e 8%).

CONCLUSÕES

Pode-se concluir que:

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

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Elliot, J.C.; *Structure and chemistry of the apatites and other calcium orthophosphates*, Elsevier: Amsterdam, **1994**.
- Ewers, R.; *Maxilla sinus grafting with marine algae derived bone forming material: A clinical report of long-term results*; *Journal Oral Maxillofac. Surg.* **2005**, 63, 1712.
- Hench, L. L.; Wilson, J.; *Introduction to bioceramics*, World Scientific Publishing: Singapore, **1993**, p.1-15.
- Knowles, J. C.; TADAL, S.; SANTOS, J. D.; *Sintering effects in a glass reinforced hydroxyapatite*; *Biomaterials* **1996**, 7, 1437.
- Legeros, R.Z.; *Calcium Phosphates in Oral Biology and Medicine*, Karger, Basel: New York, **1991**.
- Lussi, H.; Geistlich, P.; *Process for preparing high purity bone mineral*. US PATENT 005167961A, **1992**.
- Nasr, H.F.; Aichelmann-Reidy, M. E.; Yukna, R.A.; *Bone and bone substitutes*; *Periodontology* **2000** 1999, 9, 74.
- 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* **2008**, 361-363, 229.
- Queiroz, A.C.; Santos, J.D.; Monteiro, F. J.; Prado da Silva, M.H.; *Dissolution studies of hydroxyapatite and glass-reinforced hydroxyapatite ceramics*; *Materials Characterization* **2003**, 50, 197.
- Shors, E.C.; Holmes, R.E.; *Porous Hydroxyapatite*. Em *An introduction to Bioceramics*, Lemons L.L.; Wilson J., eds.; *Advanced Series in Bioceramics/World Scientific: Singapore*, **1993**, p. 181-198.
- So, K.; Fujibayashi, S.; Neo, M.; Anan, Y.; Ogawa, T.; Kokubo, T.; Nakamura, T.; *Accelerated degradation and improved bone-bonding ability of hydroxyapatite ceramics by addition of glass*; *Biomaterials* **2006**, 27, 4738.