

William Junior do Nascimento

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-MECÂNICA, MICROESTRUTURAL E TÉRMICA DE COMPÓSITOS À BASE DE NIÓBIO E HIDROXIAPATITA

Orientador: Prof. Dr. Mauro Luciano Baesso Co-orientador: Prof. Dr. Walter Moreira Lima

Maringá, 16 de Março de 2009



William Junior do Nascimento

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-MECÂNICA, MICROESTRUTURAL E TÉRMICA DE COMPÓSITOS À BASE DE NIÓBIO E HIDROXIAPATITA

Orientador: Prof. Dr. Mauro Luciano Baesso Co-orientador: Prof. Dr. Walter Moreira Lima

Dissertação de mestrado apresentada à Universidade Estadual de Maringá para a obtenção do título de mestre em Física.

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus familiares e a minha noiva Juliana, pelo amor e por sempre terem me apoiado e incentivado, colaborando da melhor maneira possível principalmente nos momentos mais difíceis.

Ao professor Dr. Walter Moreira Lima pela orientação, paciência, sinceridade, amizade e dedicação durante o desenvolvimento deste trabalho.

Ao professor Dr. Mauro Luciano Baesso pela orientação e confiança.

Ao professor Msc. Wilson Ricardo Weinand em especial pela amizade, ajuda e orientação em todos os momentos durante a realização das medidas experimentais.

Aos professores Dr. Antonio Carlos Bento, Dr. Antônio Medina Neto, Dr. Ivair Aparecido dos Santos e Dr. Cesar Canesin Colucci pelos conhecimentos transmitidos, ajuda e colaboração para realização deste trabalho.

Ao professor Dr. José Marcos Sasaki pelas medidas de Raios-X.

Aos colegas de laboratório, Valdirlei Fernandes Freitas, Gustavo Sanguino Dias, Daniel Soares Velasco, Marcio José Barbosa, Rony Gonçalves de Oliveira e Valdecir Biondo que na medida do possível sempre estiveram dispostos a me ajudar, esclarecendo dúvidas e auxiliando na realização de medidas.

Agradeço também a CAPES pela bolsa oferecida.

Meu muito obrigado a todos.

<u>EPÍGRAFE</u>

"O único lugar aonde o sucesso vem antes que o trabalho é no dicionário"

Albert Einstein (Físico alemão)

SUMÁRIO

RESUMO	1
ABSTRACT	2
1 – INTRODUÇÃO	3
2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.	6
2.1 – Materiais compósitos	6
2.1.1 – Materiais utilizados em implantes.	9
2.1.2 – Bibliografía	10
2.2 – Biomateriais	11
2.2.1 – Classificação dos biomateriais utilizados em implantes.	15
2.2.2 – Bibliografia	18
2.3 – Biocerâmicas	19
2.3.1 – Fosfato de cálcios – Hidroxiapatita.	23
2.3.2 – Bibliografia	28
2.4 - Biomateriais metálicos	31
2.4.1 – Nióbio	38
2.4.2 – Bibliografia	40
3 - METODOLOGIA E PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	44
3.1 – Metodologia utilizada na elaboração do experimento	44
3.2 - Procedimento experimental	49
3.2.1 – Matéria prima utilizada	49
3.2.2 – Obtenção do compósito na forma de pó.	51
3.2.3 – Produção dos corpos de prova dos compósitos.	52
3.2.4 – Métodos de caracterização do compósito sinterizado	54
3.3 –Bibliografia	56
4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO	58
4.1 – Materiais à base de nióbio puro	58
4.1.1 – Nióbio puro na forma de pó	58
4.1.2 – Caracterização do compósito em pó à base de nióbio puro.	63
4.1.3 – O efeito da sinterização a vácuo no surgimento de novas fases.	69
4.1.4 – Propriedades físicas.	70
4.1.4.1 – Variação dimensional.	70
4.1.4.2 – Densidade e porosidade	71
4.1.5 – Propriedades mecânicas.	73
4.1.5.1 – Microdureza	73
4.1.6 – Estudo microestrutural dos compósitos à base de nióbio puro	74
4.1.6.1 – Análise do comportamento de difusão dos diversos elementos dos compósitos à base de nióbio	Э
puro	77
4.1.7 – Propriedades térmicas.	78
4.1.7.1 – Difusividade térmica	78
	iii

4.1.7.2 – Calor específico	
4.1.7.3 – Condutividade térmica	
4.2 – Materiais à base de pentóxido de nióbio (Nb2O5). 4.2.1 – Pentóxido de nióbio (Nb ₂ O ₅) na forma de pó.	
4.2.2 – Caracterização do compósito em pó à base de Nb ₂ O ₅	
4.2.3 – Propriedades físicas.	
4.2.3.1 – Variação dimensional.	
4.2.3.2 – Densidade e porosidade dos compósitos à base de Nb ₂ O ₅	89
4.2.4 – Propriedades mecânicas.	91
4.2.4.1 – Microdureza	91
4.2.4.2 – Análise de fratura dos compósitos à base de Nb ₂ O ₅	
4.2.5 – Estudo microestrutural dos compósitos à base de Nb ₂ O ₅	
4.2.5.1 - Análise do comportamento de difusão dos diversos elementos dos compósitos à bas	e de Nb ₂ O ₅ . 97
4.2.6 – Propriedades térmicas	
4.2.6.1 – Difusividade térmica	
4.2.6.2 – Calor específico.	
4.2.6.3 – Condutividade térmica	99
4.3 – Bibliografia	100
5 – CONCLUSÕES	
5.1 – Perspectivas de trabalhos futuros	104
6 – APÊNDICES	
A - Processo de hidretação e desidretação	105
B - Célula fotoacústica aberta (OPC)	107
C - Calor específico (_{Cp})	109
D - Revisão bibliográfica	

RESUMO

O objetivo principal desta dissertação é encontrar condições de produção de compósitos biocompatíveis de baixo custo, selecionar diferentes variáveis de sinterização que possam melhorar o comportamento físico-mecânico, microestrutural e térmico dos compósitos à base de nióbio e hidroxiapatita, além de identificar as possíveis interações matriz/reforço. Com o propósito de produzir um compósito biocompatível ou simplesmente bioativo, a hidroxiapatita foi adicionada ao nióbio puro e posteriormente ao pentóxido de nióbio nas proporções de 10, 20, 30, 40 e 50% em volume. A compactação foi realizada na forma de disco de 10 mm de diâmetro e 2 mm de espessura, nas pressões de 350, 450, 550 e 650 MPa, respectivamente. Para o primeiro tipo de compósito, a sinterização foi realizada a vácuo na temperatura de 1300 °C e no segundo em um forno a ar na temperatura de 1000 °C. Os efeitos destas condições nos compósitos obtidos foram estudados em termos das propriedades físico-mecânicas, microestrutural e térmicas. Desta forma, o estudo da influência, tanto da composição como da pressão de compactação, foi realizado avaliando-se as propriedades citadas com o emprego de diversas técnicas de análise. Por outro lado, as condições de processamento utilizadas permitiram variar a quantidade de reforço que se deve adicionar e estabelecer critérios para otimizar a pressão de compactação e escolher o processo de sinterização que pode reduzir o custo de produção. Dos resultados, observou-se que a composição e a pressão de compactação influenciaram significativamente as propriedades físicas e mecânicas, bem como, a microestrutura do compósito. Além disso, o estudo das propriedades térmicas dos compósitos produzidos mostrou que as mesmas refletem no comportamento microestrutural e de densificação das diferentes amostras produzidas. Esta característica indica que a técnica utilizada na produção das amostras proporciona uma adequada interação entre os elementos e uma gradativa melhora da sinterabilidade, o que interfere na densificação e no comportamento microestrutural dos compósitos produzidos, fatores estes que podem ser utilizados na procura por novos materiais biocompátiveis.

ABSTRACT

The main aim of this work is the search of experimental conditions to produce biocompatible composites at low cost, selecting different sintering variables that could improve the physical, mechanical, microstructural and thermal properties of the niobium and hydroxyapatite based composites and to identify the possible matrix/reinforcement interactions. With the intention to produce biocompatible or simply bioactive composite, the hydroxyapatite was mixed with pure niobium or niobium pentoxide, both with ratios of 10, 20, 30, 40 and 50% in volume. The samples were compacted having 10 mm in diameter and 2 mm thick under pressures of 350, 450, 550 and 650 MPa, respectively. For the first type of composite, the sintering was carried out under vacuum atmosphere at 1300 °C, and the second one in air at 1000 °C. The effect of these preparation conditions over the composites were studied focusing the physical, mechanical, microstructural and thermal properties. This was performed using several characterization techniques. The used conditions of processing allowed to evaluate the amount of reinforcement that must be added and to establish criteria to optimize the compacting pressure and to choose the sintering process that allows reducing the production cost. It was observed that the composition and compacting pressure influenced the measured physical and mechanical properties as well as the microstructure of the composite. Moreover, the study of the thermal properties showed that their values reflected the microstructural and densification behavior observed in the produced samples. This characteristic indicates that the technique used in the production of the samples provides adequate interaction between the elements and a gradual improvement of the sintering, which modify significantly the densification and the microstructural behavior of the produced composites, factors that could be explored in the search for new biocompatible materials.

1 – INTRODUÇÃO

A necessidade de obtenção de novos materiais para substituição de partes do corpo humano que foram destruídas ou danificadas conduziu cientistas das mais diferentes áreas à investigação de novos materiais utilizados para implantes. O fosfato de cálcio quando cristalizado na forma de hidroxiapatita $[Ca_{10}(PO4)_6(OH)_2]$ é uma cerâmica bioativa e biocompatível, principalmente porque a razão Ca/P deste material é similar quimicamente ao tecido ósseo natural e aos dos dentes. Sendo assim, este material torna-se capaz de promover uma rápida formação do osso e forte fixação do tecido ósseo. Entretanto, esta biocerâmica apresenta baixas propriedades mecânicas em comparação ao osso natural. Estas características, notadamente quanto à fragilidade e limitação à resistência, constituem um obstáculo à sua aplicação, especialmente no que diz respeito a implantes submetidos a altos esforços mecânicos e químicos.

Por outro lado, materiais metálicos como aço inoxidável austenítico, cromo-cobalto e o titânio e suas ligas possuem propriedades mecânicas adequadas para uso em implantes e vêm sendo utilizados de forma rotineira na restauração de estruturas anatômicas. No entanto, eles são suscetíveis à degradação química e eletroquímica, ou seja, possuem baixa biocompatibilidade em comparação à cerâmica hidroxiapatita (HAp). Uma liga metálica ideal para implantes deve apresentar baixo módulo de elasticidade, baixa densidade, excelente resistência mecânica, alta resistência à corrosão, conformabilidade de acordo com a função mecânica no organismo e não deve conter elementos tóxicos. Contudo, a biocompatibilidade da maioria dos biomateriais metálicos é baseada no quanto passivo é sua oxidação e nos riscos que podem causar futuramente. Dentre os metais usados para implante, o que mais resiste a todos os tipos de corrosão é o titânio e suas ligas, seguido por nióbio e tântalo e o que menos resiste é o aço inoxidável.

A maioria dos compósitos de matriz metálica é obtida mediante a utilização da metalurgia convencional. Através deste procedimento é possível obter materiais compósitos com uma gama relativamente grande de aplicações. Como exemplo, pode-se citar o nióbio, material com boas propriedades mecânicas, biocompatível e resistente a corrosão, podendo assim ser utilizado como material de reforço de forma a melhorar as propriedades biomecânicas do compósito a ser produzido. Além disso, outro fator motivador para a utilização deste material é o fato do Brasil possuir as maiores reservas deste metal. Contudo, grande parte dos biomateriais utilizados no Brasil é importada e acabam por aumentar o custo dos materiais. Desta forma, há necessidade de desenvolvimento científico e tecnológico

brasileiro nesta área a fim de se reduzir os custos de obtenção e processamento dos referidos materiais.

O desenvolvimento de compósitos à base de nióbio e hidroxiapatita, utilizando as técnicas de metalurgia do pó, requerem o domínio da formação de compósitos e dos diferentes processos que ocorrem durante a sinterização. As condições de sinterização são determinantes na evolução da microestrutura do material produzido. Assim, características como densidade, porosidade, homogeneidade química e, consequentemente, propriedades térmicas dependem essencialmente dos parâmetros de sinterização utilizados. Desta forma, conhecer a relação entre estes parâmetros e as características estruturais do material produzido é essencial para se obter as especificações desejáveis. Contudo, quando se deseja um compósito com propriedades mecânicas específicas e alta pureza, as técnicas convencionais de processamento dos materiais devem ser empregadas a partir da utilização de dispositivos sofisticados de purificação, que podem ser processos guímicos ou mecânicos e, neste caso, acompanhado de sistema de alto vácuo e alta temperatura. Tais procedimentos elevam os custos da produção, fator este fundamental para a obtenção dos compósitos e suas distintas aplicações. Desta forma, é oportuno procurar por alternativas que tenham como objetivo diminuir custos de produção destes materiais com propriedades especiais, com consequentes benefícios para a sociedade. Pelo fato do nióbio ser um metal que apresenta afinidade por oxigênio, o pentóxido de nióbio, material com a propriedade de biocompatibilidade e resistência à corrosão, este material pode ser uma alternativa para redução dos custos de obtenção porque sua sinterização pode ser realizada em atmosfera a ar e com temperaturas menores em relação àquelas das fases metálicas. Portanto, tal material é um bom candidato para a produção de biocompósitos.

A partir desta análise, verifica-se que a união de um material com alto grau de biocompatibilidade, como a HAp, com materiais metálicos como o nióbio, devido as suas propriedades mecânicas, é promissora para o desenvolvimento de biomateriais. Neste sentido, pesquisas vêm sendo desenvolvidas para se estudar a interação entre estes materiais.

Considerando estes fatores como fundamentais no estudo e desenvolvimento de compósitos biocompatíveis, esta dissertação tem por objetivo preparar e caracterizar compósitos à base de nióbio e hidroxiapatita. Os objetivos específicos são:

 Obter materiais compósitos à base de nióbio e hidroxiapatita, variando a quantidade de HAp adicionada em volume de 10, 20, 30, 40 e 50 %, por meio do emprego da técnica de metalurgia do pó;

- Produzir um compósito biocompatível ou bioativo com baixo consumo de energia e mínima infra-estrutura, possibilitando a diminuição de custo de produção;
- Caracterizar os compósitos na forma de pó, após mistura e homogeneização, com o emprego da técnica de difração de raios-x (DRX) e o método Rietveld de refinamento de estrutura;
- 4. Avaliar as propriedades físicas, mecânicas, química, microestrutural e térmicas das amostras sinterizadas empregando-se as técnicas de análise pertinentes;
- Verificar as possíveis alterações das características dos compósitos produzidos em função da composição, pressão de compactação e dos processos de sinterização utilizados;

Deve-se enfatizar que o trabalho apresenta desafios importantes, tais como:

- A possibilidade de encontrar condições de produção de compósitos biocompatíveis de baixo custo, mantendo as condições de biocompatibilidade dos materiais;
- Utilizar condições de sinterização que exigem fornos sem controle de atmosfera e o mínimo de consumo de energia;

Estas características associadas à biocompatibilidade dos materiais utilizados devem produzir respostas físico-mecânicas que permitam que os materiais desenvolvidos possam ser empregados no desenvolvimento de peças para implantes.

2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.

2.1 – Materiais compósitos.

A tecnologia moderna exige cada vez mais o uso de materiais com combinações incomuns de propriedades que não são encontradas nas ligas metálicas, cerâmicas e materiais poliméricos convencionais. Necessidade que tenta ser suprida a partir do desenvolvimento de materiais que apresentem combinações e faixa de propriedades cada vez mais amplas. Esta é uma das principais características que pode ser encontrada nos materiais compósitos. De uma maneira geral, pode-se considerar um material compósito como sendo qualquer material multifásico que exiba uma proporção significativa das propriedades das fases que o constituem, de tal modo que é obtida uma melhor combinação de propriedades. Vale lembrar que existem materiais compósitos que podem ser encontrados na natureza, como a madeira, o osso, etc. A maioria dos materiais compósitos artificiais consiste na mistura de um material de reforço e outro de enchimento que devidamente selecionado serve de matriz, de modo a se obter as propriedades requeridas ⁽¹⁾. O desenvolvimento e aperfeiçoamento destes materiais têm proporcionado uma ampla gama de reforços e matrizes que podem ser combinadas para melhor aproveitar as características estruturais e geométricas dos constituintes, tais como, sua forma, estrutura, distribuição e quantidades relativas dos constituintes que influem sobre as propriedades finais do compósito⁽²⁾. Desta maneira, pesquisadores combinam de maneira engenhosa, metais, cerâmicas e polímeros. Como resultado tem-se obtido uma nova geração de materiais com características diferentes aos dos elementos precursores, em especial em relação às propriedades físicas, mecânicas e estruturais.

Algumas características que diferenciam materiais metálicos, poliméricos e cerâmicos são:

Metais \rightarrow são tenazes, resistentes, pesados e de modo geral, bons condutores térmicos e elétricos;

Polímeros \rightarrow são leves, de fácil processamento, mas não são resistentes nem estáveis a altas temperaturas;

Cerâmicos \rightarrow são duros, rígidos, mas frágeis;

A combinação destes materiais pode levar a um material compósito que apresente propriedades específicas em termos de peso, rigidez e resistência, combinando-se características de uma determinada matriz as dos agentes de reforço. Se a matriz é cerâmica, isto é, dura, frágil e rígida, caberá ao agente de reforço melhorar a tenacidade ⁽³⁾. Assim, muitos dos recentes desenvolvimentos em materiais envolvem materiais compósitos, que

conforme estudos realizados por Mattews e Rawlings⁽⁴⁾, devem satisfazer pelo menos três critérios para serem considerados compósitos, a saber:

- Ser constituído de duas fases com propriedades distintas;
- Conter uma proporção de pelo menos 5 % de uma das fases, geralmente a fase de reforço;
- Ser um material final com propriedades claramente diferentes daquelas dos constituintes precursores;

Geralmente, os compósitos são constituídos por uma matriz dúctil e por um material mais frágil e a sua fabricação é determinada em função da importância que suas propriedades apresentem. A figura 1 mostra as diferentes classes de materiais que podem formar um material compósito.



Fig. 1. Classes de materiais a partir dos quais se pode obter um material compósito⁽⁵⁾.

Segundo Budinski⁽⁶⁾, os materiais compósitos mais importantes são combinações de polímeros e materiais cerâmicos. Os polímeros são caracterizados por terem baixo módulo de elasticidade, ductibilidade variável e resistência à tração moderada. Além disso, são extremamente versáteis e, dentro de certos limites, podem ser modificados para adaptar-se

segundo necessidades especificas, apresentando características mais apropriadas de resistência mecânica, rigidez, ductilidade, fragilidade e capacidade de absorção de energia de deformação ⁽⁷⁾. Assim, como opção aos materiais convencionais, diversos tipos de materiais compósitos encontram-se disponíveis, de acordo com seus processos de fabricação. Por exemplo, temos os materiais compósitos fibrosos constituídos por fibras no seio de uma matriz. Relatos históricos comprovam a utilização de compósitos reforçados com fibras como materiais de construção ocorrida há mais de 3000 anos.

Com o advento da exploração intensiva do petróleo, a partir de 1930, este produto tem sido a principal fonte de matéria prima para o desenvolvimento de produtos químicos orgânicos, dentre estes, os polímeros e seus derivados, tais como plásticos, fibras, borrachas e adesivos⁽⁸⁾. Entretanto, os polímeros foram empregados como matriz polimérica somente em meados do século XX e alcançou seu auge de desenvolvimento na década de 80. A partir desta data, o desenvolvimento de compósitos de matriz polimérica e de outros tipos de materiais compósitos dirigiu-se para maiores temperaturas de operação, com o propósito de utilizá-los em setores aeroespaciais e produção de motores de automóveis. Neste sentido, inúmeros estudos foram realizados a fim de obter materiais compósitos de matriz metálica (CMM), de matriz cerâmica (CMC) e de matriz intermetálica (CMI). Entretanto, devido à natureza e a morfologia dos materiais compósitos, é evidente que seu comportamento e suas propriedades são determinados pelos materiais que os constituem, sua forma, estado estrutural e interação entre eles (9). Assim, as propriedades intrínsecas dos elementos que constituem os compósitos são de extrema importância e, através das combinações destas propriedades podem-se produzir materiais (metálicos, orgânicos e inorgânicos) com propriedades praticamente ilimitadas.

As inúmeras aplicações que podem ser obtidas de um material compósito oferecem uma variedade de vantagens em comparação aos materiais homogêneos, especialmente do ponto de vista do comportamento mecânico, como, por exemplo: aumento da rigidez e da resistência mecânica, bem como, uma resposta melhor à fadiga sob cargas cíclicas, diminuição do peso, mantendo-se o nível de resistência, etc. Além disso, a resistência a temperaturas extremas, corrosão e desgaste, especialmente em aplicações industriais são outras vantagens dos materiais compósitos. Algumas destas vantagens vêm sendo aproveitadas na produção de compósito biodegradável. Sendo este um material totalmente constituído de matéria prima natural, tem recebido grande atenção na área biomédica, onde são utilizados para substituir partes do organismo ou atuar como uma função específica para serem depois absorvidos pelo organismo. Esta nova aplicação despertou interesse no desenvolvimento de biocompósitos que apresentassem a característica de biocompatibilidade.

8

Deste modo, no contexto dos biomateriais é importante que cada constituinte do compósito seja biocompatível, e que os constituintes não sejam degradados em função do tempo após o implante.

2.1.1 – Materiais utilizados em implantes.

As primeiras tentativas de inserção de materiais em organismo humano ocorreram em épocas bem remotas, pela necessidade de substituição de parte do esqueleto humano, que devido a problemas ortopédicos ou traumatológicos perderam suas funções. Tais problemas como, por exemplo, a perda de um órgão ou parte do corpo, gera, além de perdas da função, transtornos sociais e psicológicos. Deste modo, os avanços alcançados na medicina e odontologia moderna, com o desenvolvimento de novos materiais e a adaptação destes ao meio biológico, aliados ao aumento da expectativa de vida, têm conduzido a uma evolução das pesquisas sobre os biomateriais, além do desenvolvimento de técnicas que melhoram a qualidade de vida dos seres humanos. Assim, a disponibilidade dessas técnicas tem oferecido novas opções aos pacientes mutilados, como a substituição parcial ou total de ossos fraturados.

De maneira sucinta, pode-se dizer que o corpo humano é constituído por três componentes básicos: água, colágeno e hidroxiapatita. Onde o ultimo representa a fase mineral dos ossos e dentes que é responsável por fornecer estabilidades estruturais ao corpo, protegendo órgãos vitais como pulmões e coração e funcionando como um depósito regulador de íons ⁽¹⁰⁾. Em casos de acidentes, doença ou por desgaste, os órgãos podem perder sua funcionalidade e, neste caso, visando melhorar a qualidade de vida, a ciência desenvolveu os biomateriais.

Os materiais usados como biomateriais apresentam inúmeras aplicações, entre elas: enchimento dentário, restauração óssea utilizando partículas ósseas ou fibras de carbono reforçadas com cimento ósseo e implante ortopédico de superfície porosa ⁽¹¹⁾. Deste modo, considerando as propriedades e consequentemente as inúmeras aplicações que pode ser obtida através da combinação de materiais, a tabela a seguir relaciona as vantagens, desvantagens e algumas aplicações dos materiais utilizados para implante.

Materiais	Vantagens	Desvantagens	Aplicações
Polímeros (nylon, silicone, poliéster)	Elástico Fácil fabricação	Não é resistente Deforma com o tempo Pode degradar	Suturas, vasos sanguíneos de tecidos frágeis, nariz
Metais (Ti e suas ligas, ligas de Co-Cr, Au, etc)	Resistente Dúctil	Pode corroer Denso Difícil de produzir	Placa óssea e parafuso, im- plante de ra- iz dentaria
Cerâmicas (carbono, Alumina, zircônia, cálcio fosfato inclusive hidroxiapatita)	Muito biocompatível	Não resistente Frágil sob tensão Quebradiço	Implantes den- tários e ortope- dicos
Compósitos (carbono- Carbono ou fibra reforçada com cimento ósseo)	Resistente Feito sobre medida	Difícil de produzir	Resina dentária Cimento ósseo

Tabela 1: classe de materiais utilizados em peças para implantes ⁽¹¹⁾.

2.1.2 – Bibliografia.

- 1. Smith, W.F., "Princípios de Ciência e Engenharia dos Materiais", 2°ed. McGraw-Hill,1993
- 2. Holliday, E.L., "Composite Materials", Elsevier, 1966.
- Misra, A., Gibala, R., "Plasticity in Multiphase Intermetallics", *Intermetallics*, Vol. 8, 1025-34, 2000.
- 4. Taya, M.J., Lulay, K.E., Lloyd, D.J., "Strengthening of a particulate metal matrix composite by quenching", *Acta Metall. Mater.*, Vol. 36, 73-7, 1991.
- Ashby, M.F., "Criteria for Selection the Components of Composites ", *Acta Metall. Mater.* Vol. 41, N°5, 1313-1335, 1993.
- 6. Budinski, K.G., "Engineering Materials; properties and selection", New Jersey: Prentice Hall international. 5°ed., 1996.
- Taylor, G.D., "Materials in Construction", London: Longman Scientific & Technical. 2°ed., 1994.
- 8. Illston, J.M., "Construction Materials: their nature and behaviour", London: E &FN Spon. 2°ed. 1994.
- Erauskin, E., Gutiérrez, M., LLorca, J., "Mechanical Properties of Ceramic-Matrix Composites for Aeroengine Application", *Ceramic and Metal matrix composites*, 761-68, 1997.

- 10. Azevedo, V.V.C., *et al.*, "Materiais cerâmicos utilizados para implantes", *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, 2.3, 2007, 35-42.
- 11. Park, J., Lakes, R.S., "Biomaterial: An Introduction", 3°ed. Springer, 1998.

2.2 – Biomateriais.

Os biomateriais são amplamente usados na área da saúde, sobretudo em dispositivos temporário ou permanentemente implantados no corpo humano, de modo que sua utilização no reparo de partes danificadas do tecido ósseo tem revolucionado a ortopedia e odontologia atual. Entretanto, a evolução dos biomateriais é relativamente recente sendo possível dividi-la em três gerações:

- A primeira geração de biomateriais implantes ósseos (primeira articulação artificial de quadril desenvolvido em 1961);
- A segunda geração de biomateriais dispositivos bioativo (iniciou-se nos anos 70);
- iii) A terceira geração engenharia de tecidos (até a atualidade).

O termo biomaterial foi definido na Conferência do Instituto Nacional de Desenvolvimento em Saúde em novembro de 1982 nos Estados Unidos. Pode ser definido como quaisquer substâncias ou combinação delas, sintética ou natural, que possam ser usadas por um período de tempo, de forma completa ou parcial, como parte de um sistema que trate, aumentem ou substitua qualquer tecido, órgão ou função do corpo. Um biomaterial deve ainda ser seguro, econômico e fisiologicamente aceitável ⁽¹⁾. Segundo este conceito, um biomaterial pode ser utilizado em contato com tecido vivo no intuito de restaurar ou substituir tecidos danificados. Deste ponto de vista, um biomaterial tem que apresentar compatibilidade bioquímica e biomecânica, bem como possuir propriedades físicas e mecânicas similares àquelas dos tecidos a serem substituídos. Por exemplo, uma peça implantada constituída de biomaterial com alto módulo elástico poderá absorver quase toda carga aplicada e funcionará como blindagem óssea da região restaurada. A blindagem óssea formada sofrerá mudanças biológicas que facilitam a reabsorção do osso e possibilitará a formação de uma interface entre a blindagem e o osso. Contudo, a peça implantada poderá se deteriorar quando a estrutura óssea for afetada por alguma doença que lhe cause enfraquecimento⁽²⁾. Esta situação geralmente ocorre porque os materiais biológicos possuem propriedades dinâmicas mais ativas e respondem a estímulos fisiológicos, e, consequentemente atuam e desenvolvem reações que podem modificar as superfícies que interagem entre o implante e o tecido vivo circunvizinho. Assim, a estabilidade química, o comportamento mecânico e a biocompatibilidade são os requisitos básicos para o sucesso na aplicação de um material de implante.

Os requisitos descritos acima são satisfatórios para vários grupos de biomateriais. Entretanto, ao se comparar diferentes materiais, observa-se que a diferença de comportamento varia conforme suas aplicações, desta forma, um material resistente à corrosão não precisa ser necessariamente rígido e vice-versa. Frequentemente uma única propriedade característica do material é responsável por sua aplicação. Além disso, o fundamental em um biomaterial é que o material usado e o comportamento do tecido do corpo deixem coexistir sem ter qualquer efeito indesejável de um sobre o outro. Desta forma, um biomaterial também pode ser definido como qualquer material que possa interagir sem causar danos ao sistema biológico ⁽³⁾. Por outro lado, materiais artificiais que simplesmente estão em contato com a pele, semelhante a aparelhos de audição e recobrimento de membros artificiais, não devem ser incluídos na definição de biomateriais, visto que a pele atua como uma barreira em relação ao mundo externo.

O critério de seleção dos biomateriais é baseado principalmente na aplicação a que se destinam. Desse modo, para aplicação em tecidos moles, os materiais se propõem a aumentar ou redefinir o tecido, como no caso de implantes de seios e implantes faciais. Em aplicações ortopédicas ou odontológicas, os materiais são componentes de implantes estruturais, como próteses de articulações, implantes de raiz de dentes, ou ainda, são usadas para reparar defeitos ósseos, como parafusos e pinos inseridos em ossos. Entretanto, quanto ao tipo de material, os biomateriais podem ser polímeros sintéticos, metais, cerâmicas e macromoléculas naturais ou biopolímeros. São manufaturados ou processados para se adequarem à utilização em dispositivos de implante que entram em contato íntimo com proteínas, células, tecidos, órgãos e sistemas orgânicos. Além disso, o desempenho biológico dos biomateriais depende das propriedades químicas, físicas e de como o seu aspecto físico pode influenciar no comportamento de seres vivos. O domínio destas propriedades está limitado à determinação e caracterização dos processos que ocorrem durante o contato da peça implantada e o tecido humano, com algumas exceções. Assim, os biomateriais devem ser inertes e absorvíveis pelo organismo, além de favorecerem o crescimento ósseo por condução e, se possível, por indução. Essas características dependem das propriedades físicas e químicas do material, que devem ser compatíveis com as reações fisiológicas do osso ⁽⁴⁾. Em resumo, os biomateriais devem possuir algumas propriedades principais, como segue:

12

- Biocompatibilidade;
- Bioadesão (osteointegração no caso de implantes ósseo-dentais);
- Características mecânicas favoráveis;
- Resistência à corrosão;
- Processabilidade;
- Baixo custo;

Desta forma, pode-se concluir que o sucesso na aplicação de um biomaterial como material de implante depende de sua biocompatibilidade com o organismo. Assim, a biocompatibilidade pode ser definida como a capacidade do material de ter uma resposta favorável numa dada aplicação especifica, com o mínimo de reações alérgicas, inflamatórias ou tóxicas, quando em contato com tecidos vivos ou fluidos orgânicos ⁽⁵⁾. Além disso, devem atender ao requisito de funcionalidade para o qual foram projetados, ocorrendo assim, à interação com células, músculos ou ligamentos, gordura, ossos e órgãos. A biocompatibilidade é um termo que abrange vários aspectos do material, incluindo desde suas propriedades físicas, mecânicas e químicas até seu potencial citotóxico, alergênico e mutagênico, não apresentando efeitos tóxicos ou causando perturbações na função biológica ⁽⁶⁾. Contudo, além de considerar a biocompatibilidade, que pode ser entendida como a relação entre um material e o organismo, a seleção do material a ser utilizado como um biomaterial deve levar em consideração as propriedades do material, além de apresentar determinadas características, tais como:

- Químicas, ou seja, ser inerte ou estável, para que não sofra degradação com o tempo;
- Farmacológicas ou ser simplesmente farmacologicamente aceitável, portanto, não ser tóxico, não estimular ou provocar reações alérgicas ou inflamatórias, ou causar irritações;
- De superfície ou simplesmente biocompatível;
- Mecânicas, ou seja, possuir resistência mecânica adequada, forma apropriada, adequado peso e densidade, além de não ser relativamente caro, ser fácil de produzir para que a fabricação e a produção em larga escala sejam possíveis;

A resistência à corrosão é outra importante propriedade que um material para implante deve apresentar, pois, dentro do corpo humano o implante pode sofrer diversos tipos de corrosão. Dentre os metais utilizados para implantes, por exemplo, os que mais resistem a todos os tipos de corrosão é o titânio e suas ligas, seguido por nióbio e tântalo e o que menos resiste é o aço inoxidável. Assim, devido às favoráveis propriedades dos metais como nióbio, tântalo e titânio, suas aplicações como biomaterial tornou-se a razão de muita investigação, especialmente o titânio e suas ligas. Entretanto, muitas outras possibilidades de materiais e aplicações surgiram e continuarão a surgir no decorrer dos anos.

Além disso, é importante destacar que, segundo dados estatísticos obtidos pela ANVISA, os biomateriais fazem parte dos cerca de 300.000 produtos para uso na área de saúde. Os setores mais privilegiados nesta área são:

- A cardiologia com cerca de 56 a 80% dos gastos, em sistemas e dispositivos como cardioversores, cardiodesfibriladores, próteses endovasculares e válvulas cardíacas;
- A ortopedia, com gasto em torno de 20 a 36% em próteses de quadris, joelho e ombro, implantes de coluna, parafusos bioabsorviveis, entre outros;

Como se pode observar, o desenvolvimento de biomateriais mostra-se extremamente importante, no sentido que desse desenvolvimento se produza uma melhoria no nível de vida das pessoas, representada por um aumento na expectativa de vida, na saúde em geral e no bem estar da população. Dessa forma, observa-se nos últimos anos um enorme esforço no intuito de se produzir novos dispositivos com base nos biomateriais. Em 2000, o mercado mundial de biomateriais foi estimado em 23 bilhões de dólares, com taxa de crescimento de 12% ao ano, o que significaria já ter, em 2005, ultrapassado os 40 bilhões de dólares. Os EUA é o maior mercado, sua participação se situa entre 35-45% do mercado mundial, enquanto o mercado europeu é responsável por 25% ⁽⁷⁾.

Conforme esta análise, grande parte dos biomateriais utilizados no Brasil é importada e acabam por aumentar o custo dos procedimentos de tratamento. Desta forma, observa-se uma necessidade de desenvolvimento científico e tecnológico brasileiro nesta área a fim de reduzir o custo dos materiais envolvidos. Além disso, o objetivo principal da utilização de biomateriais é de melhorar a saúde humana, restaurando as funções do tecido vivo e organismo do corpo que perderam as suas funções. Portanto, é importante conhecer as propriedades dos mesmos e sua influência no comportamento interativo entre o biomaterial e o meio biológico, bem como as funções e estrutura de materiais biológicos. Assim, podem-se destacar três aspectos fundamentais para o estudo do comportamento de biomateriais:

- Biológicos;
- Dos processos de implante e a interação entre o implante;
- Do tecido vivo;

Satisfazer estes aspectos é um desafio, pois se deve buscar um biomaterial que seja: bioinerte, biocompatível, bioativo e apresente resistência mecânica similar ao do tecido a ser substituído.

2.2.1 – Classificação dos biomateriais utilizados em implantes.

Os materiais utilizados em implantes podem ser classificados em tóxicos e nãotóxicos. Porém, considerando apenas os biomateriais, eles podem ser classificados em materiais bioinertes, bioativos e bioreativos ⁽⁸⁾. Além disso, destacam-se também os materiais degradáveis ou reabsorvíveis, que se incorporam no tecido vizinho, ou até mesmo são completamente dissolvidos após certo período de tempo ⁽⁹⁾.

Os materiais bioinertes são materiais menos suscetíveis a causar uma reação biológica adversa devido a sua estabilidade química em comparação com outros materiais. Como exemplo, pode-se citar a alumina e zircônia ⁽¹⁰⁾, onde a alumina e a zircônia são mais utilizadas em superfícies de articulações artificiais sujeitas à fricção por causa da sua boa resistência ao desgaste. Destacam-se também, as cerâmicas à base de carbono, alumina e zircônia quimicamente muito estáveis e, portanto, muito pouco prováveis de ter uma resposta biológica adversa. Entretanto, é importante destacar que, não existem materiais totalmente inertes, há sempre uma resposta do tecido a qualquer corpo estranho quando inserido no corpo humano, de modo que, alterando algumas propriedades dos materiais é possível minimizar ou controlar a resposta do tecido. Além disso, os materiais bioinertes não sofrem alterações durante o período de implante, causando resposta mínima nos tecidos adjacentes, e mantendo as propriedades estruturais durante longos períodos ⁽¹¹⁾.

Dentre os materiais bioreativos, os metais utilizados em ortopedia e em implantodontia são dominantes. No entanto, a maioria dos biomateriais metálicos não é bioreativa, ficando mais próxima à classe dos materiais bioinertes. A biocompatibilidade dos metais e ligas é baseada na formação de uma camada fina e aderente de óxido estável. Assim, cada classe de metal deve ter sua composição química bem controlada a fim de que não haja degradação química da camada de óxido nem das propriedades mecânicas do metal ou liga metálica. Além disso, os metais classificados como bioreativos ficam no limite entre os

bioinertes e os bioativos, podendo adquirir uma bioatividade após um tratamento de ativação de superfície do seu óxido. Esses metais correspondem ao titânio, ao nióbio e ao tântalo. Porém, dentro deste grupo, os principais metais utilizados como biomateriais são divididos em três classes: ligas ferrosas (aços inoxidáveis), ligas à base de cobalto e ligas à base de titânio.

Quanto aos materiais bioativos, o termo bioatividade é definido como sendo a propriedade de formar tecido sobre a superfície de um biomaterial e estabelecer uma interface capaz de suportar cargas funcionais. Considerando este aspecto, o conceito de bioatividade foi introduzido com respeito aos biovidros através da seguinte hipótese: "A biocompatibilidade de um material para implante é ótima se o material proporciona a formação de tecidos normais na sua superfície e, adicionalmente, se ele estabelece uma interface contínua capaz de suportar as cargas que normalmente ocorrem no local do implante" ⁽¹²⁾. Através desta perspectiva, podem-se classificar os materiais cerâmicos que parecem cumprir este papel em: vidros bioativos, vitro-cerâmicos e compósitos desses vidros, cerâmicas de fosfato de cálcio e cerâmicas com fases inertes. Entretanto, é importante destacar que a bioatividade representa um caso especifico da biocompatibilidade, pois materiais que propiciam a formação de tecido fíbroso ao seu redor são considerados biocompatíveis, mas não bioativos. Os materiais bioativos não formam tecido fibroso, mas promovem a formação de um tecido ósseo normal na sua superfície.

A utilização de biomateriais vem assumindo uma importância cada vez maior em virtude das varias possibilidades de aplicação e facilidades que os mesmos oferecem, sobretudo na área odontológica, de modo que na última metade do século XX houve o surgimento da prática de se realizar implantes dentários. Atualmente esta prática é rotineira nos consultórios odontológicos. No entanto, em razão dos custos dos materiais, estes benefícios ainda não estão acessíveis para as classes menos favorecidas da população. Assim, para a realização de implantes, do ponto de vista odontológico, e considerando a biocompatibilidade dos mesmos, estes materiais estão representados nas três zonas visíveis da figura 2. Na zona vermelha ficam os materiais tóxicos, na amarela, os bioinertes e na verde, os materiais que interagem positivamente com o corpo humano. Deste modo, os materiais que tem demonstrado maior tolerância em relação ao tecido ósseo estão na zona verde e são exemplificados pelo titânio, nióbio, tântalo e hidroxiapatita (HAp). Outros materiais como os acos inoxidáveis, as ligas Cr-Co-Mo, os óxidos de alumínio, a zircônia, as ligas de titânio, dentre outros, são questionáveis quanto à função biocompátivel a longo prazo. Já os materiais como cobre e prata, posicionados na zona vermelha, são aqueles que apresentam resposta adversa ao tecido ósseo.



Fig. 2: Biocompatibilidade de implantes odontológicos ⁽¹³⁾.

O crescente aumento no número de implantes tem incentivado à pesquisa de biomateriais para esse fim, bem como das relações que ocorrem na interface tecido-implante. Inicialmente utilizavam-se materiais inertes como aços inoxidáveis e alumina. Na década de 70, observou-se que a interface entre o tecido ósseo e a peça implantada é a região crítica para o sucesso das próteses que necessitam de um longo tempo para a sua integração ao corpo humano, como ocorre nas restaurações de articulações ou em implantes dentários. Levando em conta esta característica, Per-Ingvar Branemark ⁽¹⁴⁾ desenvolveu o conceito de osteointegração, como sendo a ligação direta, estrutural e funcional entre osso ordenado e vivo e a superfície de um implante sujeita a cargas funcionais. Assim, as pesquisas passaram a se concentrar em materiais e projetos, visando acelerar a osteointegração, ou seja, diminuir o tempo necessário para a aposição óssea.

A área de biomateriais engloba o conhecimento e a colaboração de diversas áreas, desde o comportamento mecânico ate as funções biológicas em nível molecular nos tecidos. Assim, ciências como nanotecnologia, engenharia de tecidos e engenharia dos materiais, tem colaborado e ajudado a desenvolver em conjunto importantes avanços no ramo dos biomateriais. Desta forma, a evolução atual dos biomateriais depende dos avanços das diversas áreas. Além disso, o interesse em pesquisa e desenvolvimento de materiais utilizados para implantes alcançou um nível surpreendente com a introdução dos biomateriais compósitos.

2.2.2 – Bibliografia.

- Helmus, M. N., Tweden, K., "Materials selection", In *Encyclopedic handbook of biomaterials and bioengineering, Part A: Materials* (eds) D L Wise, D J Trantolo, D E Altobelli, M J Yaszemski, J D Gresser, E R Schwartz (NewYork: Marcel Dekker), 27–45, 1995.
- 2. Wanpeng, C., Larry, H., "Bioactive Materials", Ceramics International, 22, 493-507, 1996.
- Williams, D. F., "Electrochemical aspects of corrosion in the physiological environment", In *Fundamental aspects of biocompatibility* (ed) D F Willams D F (Boca Raton, FL: CRC press), 1, 11–20, 1981.
- 4. Vital, C.C., *et al.*, "Biocompatibilidade e comportamento de compósitos de hidroxiapatita em falha óssea na ulna de coelhos", *Arq. Bras. Med. Vet. Zootec.*, 58, n.2, 175-183, 2006.
- 5. Hench, L., "Biomaterials: a forecast for the future", Biomaterials, 19, 1419-1423, 1998.
- Lemmons, J., Natiella, J., "Biomaterials, biocompatibility and peri-implant considerations", *Dent. Clin. North Am.*, Philadelphia, E.U.A., 30, n.1, 3-23, 1986.
- 7. http://www.sric-bi.com/Explorer/BM.shtml, acessado em 12/06/2008.
- 8. Hench, L.L., Wilson, J., "An Introduction to Bioceramics", Singapore: World Scientific, 199-238, 1994.
- 9. Baehr, G., et al., "Ceramics: Windows to the future", Materials Science and Technology, 1995.
- Ducheyne, P., Kohn, D.H., "Materials for Bone and Joint Replacement", Materials Science and Technology-A Comprehensive Treatment, 14, 29-109, 1992.
- Gilding, D. K., "Biodegradable polymers. In: Biocompatibility of clinical implants materials", Williams, D. F.(eds), CRC Press, 210-228, 1981.
- 12. Ducheyne, P., Kohn, D.H., "Materials for Bone and Joint Replacement", *Materials Science and Technology-A Comprehensive Treatment*, 14, 29-109,1992.
- 13. Hobkirk, J.A., Watson, R.M., "Color atlas and text of dental and maxillo-facial implantology", London: Mosby-Wolfe, 1996.
- 14. Branemark, P.I., "Introduction to osseointegration: Tissue-Integrated Prostheses", Quintessence: Chicago Publ. Co.; 1985.

2.3 - Biocerâmicas.

A necessidade de obtenção de novos materiais para implante conduziu os cientistas das mais variadas áreas à investigação das biocerâmicas. Isto ocorreu a partir dos anos 70 devido os materiais metálicos até então em uso, começarem a mostrar problemas. As cerâmicas podem ser definidas como um material refratário, inorgânico e não metálico⁽¹⁾. Além disso, podem ser divididas em duas classes: as tradicionais que incluem produtos argilosos, vidros silicatos e cimento; e as cerâmicas avançadas que consistem de carbetos (SiC), óxidos puros (Al₂O₃), nitretos (Si₃N₄), vidros que não contêm silicatos e outros. Ao realizar uma comparação entre os materiais metálicos e os cerâmicos, observa-se que: os materiais metálicos são melhores condutores térmicos e elétricos; apresentam boa resistência à tração e compressão, enquanto que os materiais cerâmicos têm propriedades dielétricas muito superiores as dos metais e são muito mais estáveis nos desempenhos químicos e térmicos, além de ser muito mais resistente a compressão do que a tração ⁽¹⁾. Em geral, as cerâmicas possuem maior dureza e rigidez que o aço, maior resistência ao calor e corrosão que metais ou polímeros, baixa condutividade elétrica e calórica, são menos densas que a maioria dos metais e possuem alto ponto de fusão, além de suas ligas e matéria prima ser abundante, duráveis e de baixo custo. Porém sua aplicação é limitada devido à fragilidade ⁽²⁾. No entanto, por apresentarem propriedades variadas podem ser utilizadas em diversas áreas, desde a indústria aeroespacial, de telecomunicações, militar, eletro-eletrônica, automotiva e médica. A sua estabilidade térmica e química, sua alta resistência e durabilidade fazem das cerâmicas um bom material para ser utilizado como implante. Contudo, as vantagens da utilização das cerâmicas na área médica se dão pelo fato de serem os materiais que mais se assimilam com o tecido ósseo, apesar das baixas propriedades mecânicas quando comparada aos metais $^{(3)}$.

O progresso notável da cerâmica em anos recentes resultou no desenvolvimento de materiais com propriedades químicas, físicas e mecânicas adequadas para as aplicações biomédicas. Os materiais usados para este propósito são conhecidos como biocerâmicas e os campos de aplicação incluem ortopedia, odonto-estomatologia, oftalmologia, cirurgia plástica e cirurgia cosmética ⁽⁴⁾. Sua utilização como biomateriais iniciou-se em 1894, com Dreesman, que relatou o uso de gesso (CaSO₄.1/2H₂O) como um possível substituto ao osso. Porém, pelo fato deste material apresentar baixa resistência mecânica e por ser completamente reabsorvido pelo organismo, causando uma rápida fragmentação e degradação, foi praticamente excluída sua utilização como implante. Em 1967, durante uma conferência do exército americano,

Larry L. Hench, um engenheiro especializado em cerâmica, conheceu um coronel que havia acabado de voltar do Vietnã e reclamava que milhares de soldados estavam tendo braços e pernas amputados devido a implantes de metais e plásticos que eram rejeitados pelo corpo. Diante desta situação, em 1969, Hench apresentou um vidro que aparentemente atraía as células ósseas, dando início assim, a esta nova classe de materiais utilizados na medicina.

Atualmente, os materiais cerâmicos têm recebido atenção como candidatos para utilização como implantes em aplicações que possuem características desejáveis, com destaque para a ortopedia e a odontologia. Além disso, a regeneração e recuperação de tecidos ósseos são temas de pesquisa e têm despertado interesse em muitos centros cirúrgicos, com o objetivo de evitar os traumas cirúrgicos e melhorar a adaptação dos biomateriais no interior do corpo humano⁽⁵⁾. No entanto, o grupo de materiais que mais se assemelha à composição do osso é o das cerâmicas à base de fosfato de cálcio. Essas cerâmicas vêm destacando-se em razão da semelhança química, mineralógica e cristalográfica com a do esqueleto humano⁽⁶⁾. Porém, sua baixa resistência mecânica limita sua aplicação em regiões sujeitas a esforços mecânicos elevados ⁽⁷⁾. A incorporação de um reforço na forma de partículas pode melhorar consideravelmente as propriedades mecânicas desses biomateriais ⁽⁸⁾. Assim, materiais cerâmicos à base de fosfatos de cálcio como a hidroxiapatita, são empregados no recobrimento de implantes metálicos para aplicações biomédicas, por exemplo. Esses recobrimentos possuem propriedades osteocondutoras, favorecendo a migração de células precursoras de osteoblastos, visando minimizar o tempo de formação do novo osso e, consequentemente, acelerando a interação do implante ⁽⁹⁾.

Além disso, as biocerâmicas satisfazem necessidades requeridas em algumas aplicações tais como: baixo coeficiente de atrito nas articulações de próteses e crescimento ósseo; ser inerte ao fluído corpóreo; alta resistência à compressão; boa aparência estética que se assemelha com o dente natural e fácil fabricação ⁽¹⁰⁾. Tais materiais estão disponíveis como microesferas e utilizados em camadas ou recobrimentos finos em implantes metálicos, redes porosas e compósitos à base de polímeros ⁽¹¹⁾. Entretanto, os materiais que podem ser classificados como biocerâmicas incluem alumina, zircônia, fosfato de cálcio, vidros ou vidros cerâmicos à base de sílica e carbonos pirolíticos.

A alumina (Al_2O_3) é um material altamente inerte e resistente à maioria dos ambientes corrosivos. Sob condições fisiológicas é praticamente inerte, causando pouca ou nenhuma resposta dos tecidos em sua volta e mantendo-se essencialmente inalterada. No entanto, o corpo a reconhece como um material estranho e procura isolá-lo formando uma camada de tecido fibroso não aderente em volta do implante ⁽¹²⁾.

As principais características que tornam a alumina adequada para utilização como biomaterial incluem:

- Alto grau de inércia química sob condições fisiológicas;
- Alta resistência de uso;
- Permite ser polida com alto acabamento superficial;
- Dureza excelente;

Devido a estas características, a alumina é muito utilizada em próteses para substituição de articulações, tais como, cabeças femorais para substituição de quadris e placas utilizadas na substituição de joelho. Porém, cabeças femorais de alumina são utilizadas em conjunto com uma haste femoral metálica e um corpo feito de polietileno de peso molecular muito alto, como mostrado na figura 3.



Fig. 3: Prótese de cabeça de fêmur⁽¹³⁾.

A alumina porosa também pode ser utilizada para repor largas sessões de osso que tenham sido removidos devido a enfermidades, como câncer. Essas podem possuir o formato de anéis concêntricos em volta de um pino metálico, inseridos em cima do osso remanescente. A natureza porosa destes implantes permite que o osso cresça dentro dos poros, pois a alumina estimula nova formação de osso. Além disso, ela também é utilizada em aplicações dentárias, especificamente na substituição de dentes. No entanto, atualmente tem sido substituída por outros materiais, como porcelana dentária.

Outro material cerâmico utilizado como biomaterial é a zircônia (ZrO₂). Ela não ocorre na natureza como óxido puro, sendo encontrada como badeleíta ou zirconita (ZrSiO₄). Dos dois minérios, a zirconita é a mais abundante, mas menos pura, necessitando assim de uma quantidade significativa de processamento para obter zircônia. Ela é uma cerâmica polimorfa que na forma pura possui três estruturas cristalinas: monoclínica, cúbica e

tetragonal, sendo encontrada como estrutura monoclínica na temperatura ambiente e nas fases cúbica e tetragonal a temperaturas mais elevadas. Estas mudanças de fase fazem com que durante o resfriamento ocorra uma grande expansão volumétrica, tornando a fabricação de cerâmicas de zircônia impossível ⁽¹⁴⁾. Desta forma, a fim de produzir componentes de zircônia é necessário bloquear o material completamente na forma cúbica utilizando aditivos ou agentes estabilizantes, como CaO, MgO e Y₂O₃, de forma que combinados, possam resultar em cerâmicas que demonstrem propriedades excepcionais, tais como:

- Alta resistência mecânica;
- Alta resistência a fraturas;
- Alta dureza;
- Excelente resistência química;
- Refratário de boa qualidade;
- Bom condutor de íons de oxigênio;

A zircônia apresenta características fisiológicas semelhantes à alumina, assim também é utilizada como componente de cabeça de fêmur em implantes de quadril. A alta resistência permite que a articulação de quadril seja diminuída levando a um maior grau de ancoragem. Além disso, a inércia química do material a ambientes fisiológicos reduz o risco de infecções. Por isso, apenas zircônias fabricadas de materiais de baixa reatividade podem ser utilizada nesta aplicação.

Dentre os outros materiais cerâmicos, o carbono pirolítico destaca-se por ser geralmente utilizado em válvulas artificiais de corações e ter sido o principal material para esta aplicação nos últimos anos. Propriedades que o tornam apropriado incluem boa resistência mecânica, durabilidade e a habilidade de suportar coagulação sanguínea. O carbono pirolítico também é utilizado em pequenas articulações ortopédicas como nos dedos ⁽¹⁵⁾.

Entre os materiais biocerâmicos que estão sendo desenvolvidos, o fosfato de cálcio, Ca₃(PO₄)₂, tem sido o mais estudado devido sua composição química e estruturas cristalinas serem semelhantes à substância inorgânica do corpo humano.

2.3.1 – Fosfato de cálcios – Hidroxiapatita.

O osso é composto de uma matriz orgânica rígida, que é muito fortalecida pelo depósito de sais de cálcio. Os sais cristalinos depositados na matriz orgânica do osso são compostos principalmente de cálcio e fósforo. Desta forma, a era moderna dos biocerâmicos constituídos de sulfatos de cálcio assumem um lugar de destaque nas pesquisas dos biomateriais. No entanto, deve-se ter cuidado com a utilização deste tipo de biomaterial e a sua aplicação deverá levar em conta a sua estabilidade em contato com o fluído corpóreo. Existe uma série de materiais formados por fosfato de cálcio e considerados biocompatíveis, dentre as quais a mais difundida é a hidroxiapatita (HAp), cuja estrutura química é representada pela formula $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$. Porém, a maioria dos fosfatos de cálcio são reabsorvíveis e dissolverá quando exposta à ambientes fisiológicos, onde o mais solúvel é o fosfato tetracálcico ($Ca_4P_2O_9$) e menos solúvel a HAp. Entretanto, os fosfatos de cálcio são materiais cerâmicos com razão molar Ca/P que apresenta variações entorno ao valor de 1,67 e entre eles podem ser citados:

- Fosfato de cálcio amorfo (FCA);
- Fosfato dicálcico dihidratado ou Brushita (CaHPO₄.2H₂O);
- Fosfato dicálcico anidro ou Monetita (CaHPO₄);
- Fosfato tetracálcico (Ca₄P₂O₉);
- Fosfato tricálcico ou whitlockite (Ca₃(PO₄)₂;
- Hidroxiapatita (Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂);

Como o sistema imunológico rejeita materiais estranhos ao corpo, busca-se viabilizar a utilização de materiais inorgânicos à base de compostos similares ao osso. Desta forma, destacam-se os fosfatos de cálcio que constituem um grupo de combinações existentes em ossos humanos e dentes. Eles existem em fases cristalinas diferentes e só a hidroxiapatita (HAp) e o fosfato tricálcico (PTC) são geralmente usados em sistemas biológicos como raízes de dentes artificiais, implantes ósseos e articulações. A obtenção da HAp tem grande interesse pela sua similaridade com o tecido ósseo, sua bioatividade e sua osteocondutividade, ou seja, sua capacidade de formar ligação química com o osso, acelerando a formação do novo osso ao redor do implante e, com isso, acelerando o tempo de cicatrização, diminuindo, consequentemente, o tempo total de tratamento ⁽¹⁶⁾. Além disso, ao contrário de outros fosfatos de cálcio, a hidroxiapatita não se fragmenta sob condições fisiológicas. De fato, exibe excelente biocompatibilidade, é termodinamicamente estável em pH fisiológico, participa

ativamente em ligações ósseas e apresenta ausência de toxidade local ou sistêmica. Estas propriedades têm sido exploradas para recuperação óssea rápida após traumas mais complexos ou cirurgia ⁽¹⁷⁾. Considerando todas as características favoráveis, bem como à sua alta capacidade de absorver moléculas, a HAp é também um excelente suporte para a ação prolongada de drogas anticancerígenas no tratamento de tumores ósseos. A introdução de drogas anticancerígenas em blocos de hidroxiapatita porosa permite que o tratamento da doença seja realizado com a liberação gradual da droga no organismo ^(18, 19). Sob este aspecto essa técnica é atrativa, pois combina o tratamento do tumor com a substituição do osso doente ⁽²⁰⁾. A tabela 2 contém as propriedades mecânicas do fosfato de cálcio (hidroxiapatita), com destaque para o alto módulo elástico. No entanto, a mais importante característica da HAp como biomaterial é sua alta biocompatibilidade.

Tabela 2: Propriedades físicas do fosfato de cálcio sintético ⁽¹⁰⁾ .			
Propriedades	Valores		
Mádula alástica (CDa)	40 117		
Miodulo elastico (GPa)	40 - 11/		
Força de compressao (MPa)	294		
Resistência a flexão (MPa)	147		
Dureza (Vickers, GPa)	3,43		
Coeficiente de Poisson	0,27		
Densidade (Teórica, g/cm ³)	3,16		

O grande número de publicações a respeito da produção e sinterização da hidroxiapatita relata variações no comportamento e propriedades do material de acordo com o método utilizado. Os pós-cerâmicos podem ser obtidos por via seca ou úmida. Alguns pesquisadores chamam atenção para o processo por via-seca, apontando como grande vantagem à alta reprodutibilidade e o baixo custo ^(21, 22), onde a reação de estado sólido resulta em pós-cerâmicos muito finos e homogêneos. Outros destacam a via-úmida pela sua relativa simplicidade e defendem que a técnica tem baixo custo, além de permitir a obtenção de biomaterial homogêneo, reativo e de composição estequiométrica melhor definida, possibilitando controle nas condições de síntese ^(23, 24). Porém, em consequência de modificações sofridas na produção e sinterização da HAp, propriedades tais como dissolução e reabsorção são afetadas. Assim, mesmo que se consiga controlar todos os parâmetros que governam a produção, o uso clínico da hidroxiapatita pode ser limitado por sua lenta biodegradação ⁽²⁵⁾. Estudos por longos períodos de tempo têm mostrado que a hidroxiapatita começa a ser reabsorvida gradualmente apenas após 4 ou 5 anos de implante. A reabsorção é uma característica desejada para um biomaterial em alguns tipos de implantes, de modo que

ele possa ser degradado lentamente, enquanto é reposto por osso em formação, evitando a presença de material estranho ao organismo durante longos períodos de tempo⁽²⁶⁾.

Substitutos de ossos e implantes reabsorvíveis podem ser produzidos quando a hidroxiapatita e outras variantes de fosfato de cálcio são utilizadas na fase cerâmica. Estes possuem a habilidade de manter e estimular o crescimento de células humanas; poros com tamanhos variando entre 100 e 200µm, que permitem o crescimento de osteoblastos acima e dentro dos poros, levando a formação de osteróides que mineralizam dentro dos poros. As condições de processamento que resultem na presença de microporosidade de aproximadamente 1µm nas paredes dos poros são importantes para a fixação efetiva das células e crescimento interno. Já o controle da porosidade também permite grande potencial no desenvolvimento de implantes para a liberação lenta de agentes terapêuticos. Além disso, a estrutura porosa da HAp funciona como suporte passivo à neo-formação vascular, o que leva a proliferação de fatores indutores da aposição óssea ⁽²⁷⁾. Sua superfície porosa parece fornecer um substrato adicional à proliferação do tecido ósseos. Contudo, a hidroxiapatita permite a junção, proliferação e migração de células ósseas, o que resulta em formação de novo osso, em oposição direta ao biomaterial ⁽²⁸⁾. A figura 4 ilustra o crescimento de uma célula humana ao longo de uma superfície de HAp.



Fig. 4: Célula de osso longo humano crescendo sobre a superfície de cerâmica esponjosa de hidroxiapatita ⁽¹³⁾.

As propriedades biológicas da HAp são bem documentadas na literatura. Ela já foi utilizada na correção de defeitos ósseos no homem e em varias espécies de animais, com resultados satisfatórios, o suficiente para ser indicada como alternativa para enxerto ósseo na rotina médica ⁽²⁹⁾. Além disso, a HAp é biocompatível com o osso pelo fato de possuir a mesma estrutura cristalina, sendo assim considerada como o sólido inorgânico mais importante em biologia. É também esterilizável e relativamente não absorvível ^(30, 31). Desta

forma, há uma enorme aplicação deste material em reparos ósseos, tanto na ortopedia como odontologia e, está sendo cada vez mais utilizada em procedimentos para a reconstrução e reposição tecidual, devido as suas características e propriedades, principalmente a biocompatibilidade, osteocondutibilidade, osteoindutibilidade intrínseca e, ainda, por sua semelhança estrutural, química e física com a matriz mineral óssea ^(32, 33, 34). As principais aplicações da hidroxiapatita incluem ⁽³⁵⁾:

- Reparo de defeitos ósseos em aplicações odontológicas e ortopédicas;
- Aumento do rebordo alveolar;
- Coadjuvante na colocação de implantes metálicos;
- Regeneração guiada de tecidos ósseos;
- Reconstrução buco-maxilo-facial;
- Equipamentos percutâneos;
- Reparo e substituição de paredes orbitais;
- Substituição de globo ocular;
- Recobrimento de implantes metálicos;

O uso da hidroxiapatita para finalidades clínicas se deve primeiramente à alta compatibilidade e osteointegração do material. Apresenta ausência de toxidade local ou sistêmica, ausência de resposta a corpos estranhos ou reações inflamatórias e aparente habilidade em se ligar ao tecido hospedeiro ⁽³⁶⁾. Estas características somadas à sua alta capacidade de adsorver vários tipos de moléculas fazem da hidroxiapatita um excelente suporte para a ação prolongada de drogas anticancerígenas no tratamento de tumores ósseos ^(37, 38, 39).

É importante salientar que o potencial de aplicação tecnológica da HAp não se restringe a área médica. Na área de controle ambiental, o material é proposto como absorvente de metais pesados de rejeitos industriais e em águas poluídas, como catalisador na decomposição de compostos organoclorados poluentes, provenientes da indústria metalúrgica e da incineração de lixo industrial ⁽⁴⁰⁾. Na catálise industrial, a cerâmica HAp aparece como uma base sólida capaz de catalisar a decomposição de álcoois, assim como a oxidação do metano ⁽⁴¹⁾.

A hidroxiapatita é formada por átomos dos elementos químicos que correspondem ao cálcio, fósforo, oxigênio e hidrogênio, arranjados conforme sua fórmula estequiométrica Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂, com razão Ca/P igual a 1,67. O fósforo forma com o oxigênio o grupo

fosfato, sendo a ligação entre o oxigênio e hidrogênio chamada de grupo hidroxila. Esses grupos, juntamente com o cálcio, distribuem-se espacialmente segundo um arranjo em forma hexagonal. Assim, a HAp possui cristalografia definida e pertence ao sistema hexagonal, com grupo espacial P6₃/m, que é caracterizado por uma simetria perpendicular a três eixos "a" equivalentes (a_1 , a_2 e a_3), formando ângulos de 120° entre si. A sua célula unitária contém uma representação completa do cristal de apatita, consistindo em grupos de Ca, PO₄ e OH empacotados juntos em um arranjo como visto nas Figuras 5 e 6.



Fig. 5: Arranjo atômico da hidroxiapatita (42).



Fig. 6: Rede cristalina da hidroxiapatita ⁽⁴³⁾.

Uma das características estruturais da HAp é que ela permite que os grupos hidroxilas (OH)⁻ sejam retirados com relativa facilidade, gerando canais vazios entre os hexágonos formados pelos íons de cálcio por onde podem ser conduzidos para dentro da estrutura do material cerâmico, outros íons e moléculas. Os íons de cálcio podem ser substituídos por uma grande variedade de metais, tais como: chumbo, cobre, cobalto, ferro e outros. Essas substituições podem alterar a cristalinidade, os parâmetros de rede, as dimensões dos cristais, a textura superficial, a estabilidade e a solubilidade da hidroxiapatita ^(44, 45).

De modo geral, a ligação da hidroxiapatita com o tecido ósseo tem-se mostrado satisfatória em longo prazo. No entanto, suas propriedades mecânicas, devido à alta fadiga dos implantes não a torna apropriada para responder de forma adequada a aplicações de altas cargas, como em algumas situações ortopédicas. Desta forma, vem sendo utilizada como cobertura em materiais com alta resistência mecânica como titânio, nióbio e suas ligas, onde suas propriedades bioativas contribuem efetivamente para que haja uma maior osseointegração entre o metal e o osso. Assim, o componente metálico contribui com a resistência suportando o peso e o uso de recobrimento com hidroxiapatita, sobre os materiais metálicos, permite associar a resposta biológica favorável destes materiais às excelentes propriedades mecânicas dos metais. Neste sentido, muitos pesquisadores têm direcionado suas pesquisas na obtenção de um material compósito biocompatível à base de titânio, zircônia e outros ^(46, 47, 48, 49) de forma a melhorar esta característica.

2.3.2 – Bibliografia.

- 1. Van Vlack, L. H., "Propriedades dos materiais cerâmicos", Ed. Edgard Blucher Ltda. 1973.
- 2. Krieger, S., "Biocêramica", Universidade de São Paulo. Maio de 2003.
- 3. Azevedo, V.V.C., et al., "Materiais cerâmicos utilizados para implantes", *Revista Eletrônica de Materiais e processos*. 2.3, 35-42, 2007.
- 4. Reyes, J.P., et al., "Bioceramic Orbital Plate Implant", Jornal of materials on Line. 2005.
- Karvat, F. *et al.*, "Elaboração e caracterização de um biomaterial compósito a partir de uma Matriz Fosfato de Cálcio/Al2O3-α. para Aplicação Como Implante e Restituição Óssea", *Revista Matéria*, 10, n. 1, 43 – 50, Março de 2005.
- 6. Legeros, R.Z., "Properties of osteoconductive biomaterials: calcium phosphate", *Clin. Orthop. Rel. Res.*, 395, 81-98, 2002.
- Zhitomirsky, I., "Eletrophoretic Hydroxyapatite Coatings and Fibers", *Materials Letters*, 42, 262-271, 2000.

- Jun, Y.K., Kim, W.H., Kweon, O.K., Hong, S.H., "The Fabrication and Biochemical Evaluation of Alumina Reinforced Calcium Phosphate Porous implants", *Biomaterials*, 24, 3731-3739, 2003.
- Soares, G.A., et al., "Avaliação da adesão de hidroxiapatita sobre implantes metálicos utilizando jato com suspensão de bicarbonato de sódio", *Revista Brasileira de Engenharia Biomédica*, 18, n. 3, 133-139, set/dez 2002.
- 10. Park, J., Lakes, R.S., "Biomaterial: An Introduction", 3°ed., Springer, 1998.
- 11. Baehr, G., et al., "Ceramics Windows To The Future", Materials Science and Technology, 1995.
- 12. Czernuska, J., "Biomaterials an Overview", Azom; 26/02/2001.
- Kihara, Y., et al., "Biocerâmica", Universidade de São Paulo. Instituto de Geociência. 2003.
- Piconi, C., Maccauro, G., "Zirconia as a ceramic biomaterial: Review", *Biomaterials*, 1-25, 1999.
- 15. Kawachi, E. Y., et al., "Biocerâmicas: tendências e perspectivas de uma área interdiciplinar", *Quimica Nova*, 2000.
- Li, K.P., De Groot, T., Kokubo, T., "Bioactive Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂-TiO₂ Composite Coating Prepared by Sol-Gel Process", *J. of Sol-Gel Science and Technology*, 7, 27-30, 1996.
- Gross, K., "An Overview Including Calcium Phosphate, Hydroxyapatite, Alumina, Zirconia, and Pyrolytic Carbon", *AZoM*; 28/11/2002.
- Fulmer, M.T., Martin, R.I., Brown, P.W., "Formation of calcium deficient hidroxyapatite at near-physiological temperature", *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 3, 299-305, 1992.
- Sepúlveda, P., Pandolfelli, V.C., Rogero, S.O., Higa, O.Z., Bressiani, J.C., "Hidroxiapatita porosa produzida através do gelcasting de espumas visando aplicações biomédicas", *Cerâmica*, 45, n. 296, 6-15, 1999.
- Liu, D.M., "Fabrication of hydroxyapatite ceramic with controlled porosity", *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 8, 227-232, 1997.
- 21. Varma, H.K., Babu, S.S., "Synthesis of calcium phosphate bioceramics by citrate gel pyrolysis method", *Ceramics International*, 31, 109-114, 2005.
- 22. Honda, T., et al., "Post-composition control of hydroxyapatite in an aqueous medium", *J. Mater. Sci.: Mater. Med*, 1, 114-117, 1990.
- 23. Rodriguez-Lorenzo, L. M., Vallet-Regí, J. M., "Fabrication of hydroxyapatite bodies by uniaxial pressing from a precipitated powder", *Biomaterials*, 22, 583-588, 2001.

- 24. Hayek, E., Newesley, H., "Inorganic Syntheses", New York: McGraw Hill, 7, 63-65, 1963.
- De Groot, K., "Bioceramics consisting of calcium phosphate salts", *Biomaterials*, 1, n. 47, 47-50, 1980.
- Nordstrom, E.G., Karlsson, K.H., "Carbonate-doped hydroxyapatite", J. Mater. Med, 1, n.3, 182-184, 1990.
- Boges, A.P.B., et al., "Hidroxiapatita sintética como substituto ósseo em defeitos experimental provocado no terço proximal da tíbia em cão: aspectos e microscopia eletrônica de transmissão", *Arq. Bras. Med. Vet. Zootec.* 52, 616-620, 2000.
- 28. Sakano, H., et al., "Treatment of the instable distal radium fracture with external fixation and a hydroxyapatite spacer", *J. hand Surg.*; 26, 923-929, 2001.
- 29. Franco, K.L., et al., "Hidroxiapatita sintética pura, hidroxiapatita associada ao colágeno e hidroxiapatita sintética associada ao lipossoma como substitutos ósseos em defeitos provocados na tíbia de cães: aspectos da osteointegração à microscopia de luz transmitida", Arq. Bras. Med. Vet. Zootec., 53, 431-436, 2001.
- 30. Pollick, S., et al., "Bone formation and implant degradation of coralline porous ceramic placed in bone and ectopic sites", *J. Oral Maxillofac. Surg.*, 53, 915-922, 1995.
- 31. Ono, I., et al., "Evaluation of a high density polyethyelene fixing system for hydroxyapatite ceramic implants". *Biomaterials*, 21, 143-151, 2000.
- Stroz, O., Gasthurber, H., Woydt, M., "Tribological properties of thermal-sprayed Magnéli-type coatings with different stoichiometries (Ti_nO_{2n-1})", *Surf. Coat. Technol.* 76,140, 2001.
- Feng, Q. L., Cui, F.Z., Wang, H., Kin, T.N., Kin, J.O., "Influence of solution conditions on deposition of calcium phosphate on titanium by NaOH-treatment", *J. Cryst., Growth*, 210, 735, 2000.
- Phan, M.T., Maitz, M. F., Matz, W., Reuther, H., Richter, H., Steiner, G., "Promoted hydroxyapatite nucleation on titanium ion-implanted with sodium", *Thin Solid Films*, 379, 50-56, 2000.
- 35. Williams, D.F., "Definitions in Biomaterials, Proceedins of a Consensus Conference of the European Society for Biomaterials", Chester, England, 1986. Progress in Biomedical Engineering, 4, Elsevier, 1987.
- 36. Oliveira, S.V., Medeiros, K.M., Lima, R.S.C., Araujo, E.P., Ramos, S.O., Fook, M.V.L., "Estudo das biocerâmicas em formade pó para aplicações clínicas", 18º CBECiMat – Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais, 2008.
- Leeuw, N.H., "Density functional theory calculations of local ordering of hydroxy groups and fluoride ions in hydroxyapatite", *Journal of Owner Societies*. 4, n.108, 3865-3871, 2002.
- Moreira, A.S.B., Pastoreli, M.T., Damasceno, L.H.F., et al., "Influence of dimensions of hydroxyapatite granules upon bone integration: in experimental study", *Acta ortop. Bras.* 11, n.4, 240-250, 2003.
- 39. Mostafa, N.Y., "Characterization, thermal stability and sintering of hydroxyapatite powders prepared by different routes", *Materials chemistry and physics*, 2005.
- 40. Nishikawa, H., et al., Shigen Kankyo Taisaku, 28, 50, 431-436, 1992.
- 41. Parris, G. E., Armor, "Catalytic cracking of organic amides: I. Production of *N*-vinylformamide", *J. Appl. Catal.*, 78, n 1, 45-64, 1991.
- 42. Da Silva, M.H.P., "Apostila de Biomateriais". 2006.
- 43. Elliott, J.C., "Structure and chemistry of the apatites and other calcium orthophosphates", The Neitherlands, Elsevier Sci., 1994.
- 44. Gauglitz, R., et al., "Immobilization of Heavy Metals by Hydroxylapatite", *Radiochimica Acta*, 58/59, 253-257, 1992.
- 45. Maq. Y., et al., "Effects of NO3-, Cl-, F-, SO42-, and CO32- on Pb2+ Immobilization by Hydroxyapatite", *Env. Sci. Technol*, 28, 408-418, 1994.
- 46. Long, M., Rack, H. J., "Titanium alloys in total joint replacement—a materials science perspective", *Biomaterials*, 1998, 19, 1621.
- 47. Guo, H., Khor, K.A., Boey, Y.C., Miao, X., "Laminated and functionally graded hydroxyapatite/yttria stabilized tetragonal zirconia composites fabricated by spark plasma sintering", *Biomaterial*, 2003, 24, 667-675.
- 48. Yokoyama, A., Watari, F., Miyao, R., "Bioceramics", *Key Engineering Materials*, 192-195, 445-448. 2001.
- Fu, L., Khor, K. A., Lim, J. P., "Processing, microstructure and mechanical properties of yttria stabilized zirconia reinforced hydroxyapatite coatings", *Materials Science Engineering A316*, 46-51, 2001.

2.4 - Biomateriais metálicos.

Um grande número de metais e ligas tem demonstrado serem satisfatórios como materiais para implante. As propriedades mecânicas destes metais e ligas são recomendadas pelas normas da Sociedade Americana para Testes e Materiais (ASTM) e pela Organização Internacional de Normas (ISO) e por outras normas nacionais. A aplicação desses materiais

metálicos como biomateriais é favorecida por propriedades apropriadas, tais como boa resistência mecânica, boa conformabilidade e elevada resistência à fadiga, especialmente quando utilizados como implantes ortopédicos dos quais se exige tais propriedades. Assim, materiais metálicos como o aço inoxidável austenítico, cromo-cobalto e o titânio e suas ligas estão sendo utilizadas na restauração de estruturas anatômicas e se destacam por suportar altas tensões de torção. Isto justifica a aplicação de ligas metálicas como biomaterial quando comparado com outros biomateriais semelhantes como polímeros e cerâmicas ⁽¹⁾. Normalmente, são utilizados como material estrutural para a reconstituição de esqueletos por suportar altas cargas. Porém, é importante destacar que, cargas excessivas não podem ser impostas ao implante mesmo que localmente, pois danificariam as células e/ou tecidos adjacentes ao invés de aumentar sua interação ou bioadesão ⁽²⁾.

A diversidade de aplicação destes materiais compreende desde implantes dentários ou de articulações, como o joelho, placas e parafusos ortopédicos, até válvulas cardíacas, lentes de contato, aparelhos intra-uterinos, fios de sutura, enchimento para cirurgia plástica, entre outros ⁽³⁾. Desta forma, as propriedades mecânicas necessárias dos materiais para implantes também variam e dependem da forma do implante e da aplicação ⁽⁴⁾. Além disso, do ponto de vista de resistência mecânica, em decorrência das distintas solicitações de um implante ósseo, até o momento não se conseguiu desenvolver um material que supere ou ao menos se iguale às ligas metálicas de grau cirúrgico ⁽⁵⁾. A figura 7 apresenta alguns exemplos de materiais metálicos utilizados para implante.



Fig. 7: Exemplo de materiais metálicos utilizados em implantes ⁽²⁾.

Atualmente, as ligas mais utilizadas como implante são as de titânio. Outros materiais metálicos que podem ser utilizados em implantes são: aço inoxidável 316L, ligas de níquelcromo, ligas de ouro-paládio, ligas de prata-paládio e ligas de tântalo ⁽⁶⁾. A tabela 3 apresenta as propriedades mecânicas dos principais metais e ligas utilizadas para implantes em comparação ao osso humano seguindo as recomendações da ASTM. Estes materiais são aceitos pelo corpo porque eles formam uma camada passiva de óxido inerte em sua superfície. Os principais elementos constituintes são usualmente tolerados pelo corpo, desde que os elementos destas ligas tenham um papel biológico específico.

Tabela 5: Propriedades mecanicas de implantes metalicos e osso numano V.						
	Resistência	Limite de	Alongamento	Dureza	Módulo	Fadiga
	a tração	resistência	e	Vickers	de Young	limite
Materiais	MN/m^2	MN/m^2	fratura	(H_v)	GN/m ²	GN/m ²
Aço inox. forja	ido 650	280	45	190	211	0,28
Liga Co-Cr	1540	1050	9	450	541	0,49
Liga Co-Cr fur	ndida 690	490	8	300	241	0,30
Titânio	710	470	30	-	121	0,30
Ti-6Al-4V	1000	970	12	-	121	-
Osso humano	137,3	-	1,49	26,3	30	-

Tabela 3: Propriedades mecânicas de implantes metálicos e osso humano ⁽⁷⁾

Porém, embora esteja claro que os metais possuem boas propriedades mecânicas, eles são suscetíveis à degradação química e eletroquímica, que ocorrem em razão da interação com os fluidos fisiológicos, os quais apresentam uma complexa composição. Assim, possuem uma baixa biocompatibilidade em comparação a outros materiais, como a cerâmica hidroxiapatita (HAp), por exemplo. Uma liga metálica ideal, para implante ortopédico, deve apresentar baixo módulo de elasticidade, baixa densidade, excelente resistência mecânica, alta resistência à corrosão, boa conformabilidade e não deve conter elementos tóxicos ⁽⁸⁾. Desta forma, o desenvolvimento de novos materiais, o mais inerte possível para aplicação como implante, não cessa. As atuais tendências incluem a combinação de núcleos metálicos com coberturas cerâmicas, a melhoria dos polímeros através de depósitos superficiais (ex. cobertos com carbono), o uso de matrizes semelhantes ao organismo (incluindo proteínas, cerâmicas bioativas ou biodegradáveis) e materiais absorvíveis, como os ácidos poli-L-lácticos, de utilização temporária restrita ⁽⁹⁾. No entanto, a união de um material com alto grau de biocompatibilidade, com materiais metálicos, devido as suas propriedades mecânicas, é promissora para o desenvolvimento de biomateriais. Nesse sentido, pesquisas vêm sendo desenvolvidas para se estudar a interação entre estes materiais ^(10, 11, 12, 13) de forma a melhorar esta característica.

Novas ligas têm sido testadas quanto à sua aplicabilidade como biomateriais. A biocompatibilidade e consequentemente a resistência à corrosão são as propriedades fundamentais que devem ser exigidas destas, pois dentro do corpo humano, o implante pode sofrer diversos tipos de corrosão e as propriedades físicas do material não podem ser afetadas durante sua utilização in vivo (14). Geralmente, estas propriedades são relacionadas porque quanto menos substâncias o material liberar, melhor será sua aceitação pelo tecido do corpo. As consequências da corrosão incluem a degradação do material, podendo afetar uniformemente a superfície do implante (corrosão generalizada) ou localizadamente, afetando regiões específicas onde o fluido corpóreo fica estagnado (corrosão em frestas) ou sítios aleatórios na superfície do metal (corrosão por pites). Além disso, as combinações de processos eletroquímicos da corrosão e esforços mecânicos cíclicos podem acelerar a liberação de íons metálicos, levando a falha prematura do implante ⁽¹⁵⁾ e podendo ser nocivos aos tecidos, causando inflamação e posteriormente a necrose do tecido (16). Desta forma, a biocompatibilidade da maioria dos biomateriais metálicos é baseada no quanto passivo é sua oxidação e nos riscos que podem causar futuramente. Dentre os metais usados para implante, o que mais resiste a todos os tipos de corrosão é o titânio e suas ligas, seguido por nióbio e tântalo e o que menos resiste é o aco inoxidável.

Vários trabalhos têm sido realizados na tentativa de avaliar as consequências da corrosão nos biomateriais, tendo sido verificado a ocorrência, em alguma extensão, da dissolução destes metais ^(17, 18). Consequentemente, encontrar partículas e íons metálicos de tamanhos variados é possível, os quais podem formar sais ou complexos com elementos ou moléculas presentes no meio biológico, além da possível acumulação nos tecidos adjacentes podendo distribuir-se pelo organismo ⁽¹⁹⁾. Verifica-se, então, ser de grande importância à obtenção de métodos que permitam o estudo da corrosão dos biomateriais metálicos, assim como, o controle dos níveis dos metais dissolvidos no organismo.

A tendência atual é utilizar materiais metálicos sem elementos tóxicos em sua composição, atendendo assim ao critério de ausência de toxicidade. Isso porque o efeito tóxico pode causar morte celular, alterações na permeabilidade da membrana celular, inibição enzimática, entre outros. A avaliação da toxicidade de íons metálicos é de grande interesse para o desenvolvimento de novos materiais metálicos com superior biocompatibilidade. Outra exigência bastante atual com relação ao uso de materiais metálicos para aplicações como implantes fixos é a de ausência de fases ferromagnéticas, uma vez que a presença destas pode produzir interações adversas entre campos magnéticos do material metálico utilizado em ocasião de exames de ressonância magnética a que for submetido o paciente. Porém, alguns materiais magnéticos podem ser utilizados como implantes desde que sejam facilmente

removíveis. Além disso, é importante salientar que a implantação de materiais diferentes no mesmo ambiente deve ser evitada, pois o biomaterial deve se apresentar homogêneo ao organismo. Se dois materiais diferentes forem implantados no mesmo local, a associação dos elementos proporcionará uma combinação dos diferentes metais podendo provocar um efeito conhecido como efeito galvânico ⁽²⁰⁾, definido pela ASTM como um par de condutos diferentes em contato elétrico ou como um gerador de corrente elétrica, que causa a corrosão dos materiais.

Quanto a problemas ortodônticos, uma das alternativas cada vez mais utilizadas na prática odontológica é a realização de implantes osseointegráveis. Esta técnica consiste na introdução de uma peça, usualmente de titânio, no espaço antes ocupado pela raiz do dente a ser substituída, ficando então responsável pela transferência de esforços decorrentes da oclusão para a estrutura óssea. Desta forma, o estudo da biomecânica nos fornece o conhecimento mais preciso de todas as implicações mecânicas no processo de transmissão de carga na osseointegração ⁽²¹⁾. Um dos problemas deste tipo de procedimento é a chamada reabsorção óssea, que é a absorção, pelo próprio organismo, do tecido ósseo que envolve o implante, provocando a perda da sua estabilidade e comprometendo o seu sucesso. A perda de implantes por absorção óssea das áreas adjacentes ao implante pode ser atribuída à sobrecarga no tecido ósseo ⁽²²⁾. Assim, o fator chave para o sucesso ou não no tratamento com implante é a forma como as tensões são transmitidas ao tecido ósseo. A determinação das tensões mecânicas desenvolvidas no entorno dos implantes torna-se a razão de diversos trabalhos que têm sido realizados a respeito ^(23, 24). Análise de tensões em implantes de nióbio e titânio ⁽²⁵⁾

Os principais metais utilizados como biomateriais podem ser divididos em três classes: ligas ferrosas (aços inoxidáveis), ligas à base de cobalto e ligas à base de titânio. O aço inoxidável mais utilizado é o aço inox 316L, que mesmo possuindo a menor resistência contra a corrosão, atendem aos requisitos necessários para uso como implante ⁽²⁶⁾. Por essa razão e por sua combinação favorável de propriedades mecânicas, biocompatibilidade, ductilidade, fácil manuseio e baixo custo quando comparado a outros materiais metálicos para implante, o aço inoxidável é o biomaterial mais frequentemente utilizado para fixação interna de próteses ⁽²⁷⁾. Porém, as principais limitações da sua utilização são a corrosão e a troca iônica, que podem causar efeitos locais, tais como irritação e inflamações nas áreas adjacentes a interface tecido-implante ou, efeitos tóxicos sobre o organismo. Para minimizar o efeito da corrosão é possível, por exemplo, revestir o aço inoxidável 316L com alumina, de modo que ocorra uma redução da quantidade de íons metálicos livres (resíduos da corrosão) no corpo humano. Este fato se deve a alumina ser muito resistente ao desgaste, tornando então o material mais

biocompatível ^(28, 29). A tabela a seguir apresenta a composição do aco inoxidável 316L para implantes segundo as normas da ASTM⁽³⁰⁾. O cromo é o elemento responsável pela resistência à corrosão do aço inoxidável. Na década de 50, a quantidade de carbono foi reduzida de 0,08 para 0,03% para melhorar ainda mais a resistência à corrosão.

Elemento	Composição (%)
Carbono	0,03 max.
Manganês	2,00 max.
Fósforo	0,025 max.
Enxofre	0,01 max.
Silicone	0,75 max.
Cromo	17-19
Níquel	13-15
Molibdênio	2,25-3,00
Nitrogênio	0,10 max.
Cobre	0,50 max.
Ferro	Balanço

Tabela 4: Composição do aco inoxidável AISI 316L utilizado para implante⁽²⁾.

Por outro lado, as ligas à base de cobalto se destacam, pois o cobalto é um metal com propriedades muito próximas a do níquel, porém com maior resistência mecânica, maior resistência à corrosão e ao desgaste. Por apresentar biocompatibilidade são utilizados na fabricação de implantes cirúrgicos ortopédicos, com destaque para a liga fundida Co-Cr-Mo e a liga forjada Co-Cr-W-Ni, sendo estas utilizadas na reconstrução de articulações. No entanto, cobalto, níquel e também o cromo são materiais que tem a característica de causar reações alérgicas ao organismo. A tabela 5 apresenta as composições químicas das ligas à base de cobalto utilizadas em implantes.

Tabela 5: Compos	ição química das l	igas à base de coba	alto utilizadas em	implantes ⁽²⁾ .	
	Co28Ci	r6Mo	Co20Cr15V	W10Ni	
	fund	ida	forja	da	
Elemento	Min. (%)	Max. (%)	Min. (%)	Max. (%)	
Cr	27,00	30,00	19,00	21,00	
Мо	5,00	7,00	-	-	
Ni	-	2,50	9,00	11,00	
Fe	-	0,75	-	3,00	
С	-	0,35	0,05	0,15	
Si	-	1,00	-	1,00	
Mn	-	1,00	-	2,00	
W	-	0,20	14,00	16,00	
Р	-	0,020	-	0,040	
S	-	0,010	-	0,030	
Ν	-	0,25	-	-	
Al	-	0,30	-	-	
Во	-	0,01	-	-	
Со		Balanço			

Entretanto, as ligas à base de titânio possuem um destaque em relação às outras, pois dos diversos metais utilizados em implantes, o que menos apresentou problemas foi os à base de titânio, devido principalmente ao seu menor módulo de elasticidade, baixa densidade, elevada biocompatibilidade e a grande resistência à corrosão. Várias ligas à base de titânio (a e β) possuem estas características: Ti-6Al-4V, Ti-5Al-2.5Fe, Ti-6Al-7Nb, etc. Porém, a principal desvantagem é o alto custo, além da difusão de oxigênio no titânio durante a fabricação e tratamento térmico. O titânio comercialmente puro se destaça, pois resulta em baixas concentrações de material de corrosão que subsequentemente pode ser precipitado sobre o osso e por ser um material sem maior grau de toxidade. Porém, apesar de exibir excelente resistência à corrosão, sua resistência mecânica não é considerada elevada quando se tratam de implantes sujeitos a elevados níveis de solicitação mecânica. Assim, com o objetivo de modificar essas propriedades, outros elementos são adicionados ao titânio (31, 32). Desta forma, as ligas à base de titânio são empregadas em funções que exibem melhores propriedades mecânicas, pois este aumento da resistência é consequência do efeito de adição de elementos que modificam favoravelmente a microestrutura. A liga Ti-6Al-4V destaca-se por ser a mais utilizada em varias aplicações. Pesquisas recentes indicam que o vanádio, produz óxidos nocivos ao corpo humano (33), fator que estimula a busca por materiais alternativos. Além disso, é importante destacar que a elevada resistência à corrosão do titânio e suas ligas vêm da formação de um filme de proteção de óxidos estáveis, contínuos e de elevada adesão na superfície do metal e que também é responsável por sua biocompatibilidade (34) e por sua osteointegração. A osteointegração é definida como uma conexão estrutural e funcional entre o tecido ósseo vivo e a superfície do implante. O titânio não é o único metal osteointegrável, esta característica é encontrada também no tântalo e no nióbio ⁽³⁵⁾. As aplicações do titânio e suas ligas na área biomédica incluem desde bombas e dispositivos artificiais utilizados em corações, até aplicações mais estruturais como parafusos e pinos em implante odontológicos e próteses ósseas para braços, pernas e articulações ⁽³⁶⁾.

Para a utilização de um material para implante não se pode analisar apenas as propriedades do mesmo, pois diversos fatores afetam sua performance. Desta forma, é importante destacar que as falhas ocorridas nos implantes podem ser desencadeadas por diversos fatores, tais como: seleção inadequada do material, erros de projeto (design), falhas na produção e na colocação do implante, falhas de reparação do osso relacionadas à saúde do paciente, ou ainda pela combinação destes fatores ⁽³⁷⁾. Ao se analisar o caso de implantes ortopédicos, só nos Estados Unidos, era utilizado anualmente, no inicio da década de 90, mais de 300.000 implantes de joelho e quadril e de 100.000 a 300.000 implantes dentários ⁽³⁸⁾. Um outro aspecto que deve ser considerado e que cerca de 90 % da população acima de 40 anos

sofre, em algum grau, de uma doença degenerativa das articulações ⁽³³⁾, fato este que deve aumentar as intervenções cirúrgica envolvendo implantes. Assim, fica evidente que as pesquisas com o intuito de melhorar a aplicação destes materiais são fundamentais.

2.4.1 – Nióbio.

De posse das características das biocerâmicas de fosfato de cálcio, entre elas a hidroxiapatita, e as dos materiais metálicos, fica claro que uma combinação das características destes materiais só poderá ser encontrada em um biocompósito constituído de cálcio e fósforo, associado a um biomaterial metálico, no caso nióbio ou titânio, que apresente boa compatibilidade com o tecido vivo.

Dar-se-á a seguir uma breve descrição do nióbio, o qual é encontrado na natureza quase sempre associado ao tântalo, sendo o primeiro numa proporção em média de 20,0 ppm e o segundo 1,7 ppm, sendo considerados elementos relativamente raros ⁽³⁹⁾. Apesar de ser pouco abundante na crosta terrestre, o Brasil tem as maiores reservas minerais de nióbio (cerca de 98%), estimada em aproximadamente 4,1 milhões de toneladas de Nb₂O₅. Sendo que no ano de 2007, de toda a produção mundial de nióbio (133.928 toneladas), cerca de 96,6 % são provenientes das reservas brasileiras, com um aumento na produção de 23,3 % em relação ao ano de 2006 ⁽⁴⁰⁾.

O nióbio é um metal com excelentes propriedades mecânicas, tais como: alta resistência à corrosão e alto ponto de fusão. Nas ultimas décadas, compostos de nióbio têm sido amplamente utilizados ⁽⁴¹⁾ e possui grande aplicabilidade em diversos setores como produção de ligas metálicas, cerâmicas eletrônicas, catalisadores e em lentes para câmaras. Atualmente, vem tendo uma excelente utilidade em tubos que suportam altas pressões, alto desempenho no armazenamento de combustível nuclear e como material utilizado em ambientes que operam em temperatura elevadas ^(42, 43). Para sua utilização como um material compósito bioativo e biocompatível, o pó de nióbio deve ser misturado com o pó de hidroxiapatita. Contudo, tanto o nióbio quanto o óxido de nióbio apresenta a importante propriedade de biocompatibilidade ⁽⁴⁴⁾ e resistência à corrosão ⁽⁴⁵⁾. Os principais óxidos formados pelo nióbio são: Nb₂O₅ (branco), NbO₂ (preto-azulado) e NbO (cinza), onde o nióbio apresenta estados de oxidação +V, +IV e +II, respectivamente. Destes, o Nb₂O₅ é o mais estável.

O nióbio (Nb) possui estrutura cristalina de simetria cúbica de corpo centrado e grupo espacial Im3m $^{(46)}$, conforme se pode observar na figura 8. Por outro lado, o pentóxido de nióbio (Nb₂O₅), possui estrutura cristalina de simetria monoclínica e grupo espacial P2/M $^{(46)}$,

conforme está representado na figura 9. Nesta figura, as bolas vermelhas representam o oxigênio e as bolas azuis o nióbio.



Fig. 8: Estrutura cristalina do nióbio (Nb).



Fig. 9: Estrutura cristalina do pentóxido de nióbio (Nb₂O₅).

Contudo, estudos anteriores ^(47, 48) demonstram que às reações teciduais ao implante de nióbio em ratos e coelhos gera o revestimento do material por uma fina camada de tecido fibroso, sem a presença de células inflamatórias, edema intersticial ou células multinucleadas, revelando a característica de biocompatibilidade do nióbio. Observa-se também a alta compatibilidade biológica do nióbio, representada pela aposição do osso diretamente sobre a

superfície do implante, fato observado na análise radiográfica das áreas em torno do implante. Em estudos comparativos entre implantes de nióbio e titânio, os resultados demonstraram uma boa resposta do nióbio como material constituinte de implantes osseointegráveis ^(25, 49).

Assim, o presente trabalho analisa as propriedades de compósitos formados por nióbio e óxido de nióbio com hidroxiapatita, tendo o intuito de obter um compósito alternativo para aplicação em implante.

2.4.2 – Bibliografia.

- Black, J., Hastings. G., "Handbook of Biomaterial Properties", Chapman & Hall, London, 1998.
- 2. Park, J.B., Lakes, R.S., "Biomaterials: An Introduction", 2 ed., New York: Plenum Plublishing Corporation, 1992.
- Helena, M.P.G., "Avaliação do comportamento à corrosão e da citocompatibilidade de uma liga ortopédica de Co-Cr-Mo", Tese de doutorado, FCUL – Universidade de Lisboa, 1995.
- 4. Ohio, P., "METALS Handbook", 11, 9 ed. American Society for Metals (ASM), 1980.
- 5. Rigo, E.C.S., et al., "Implantes recobertos com hidroxiapatita", *Revista Brasileira de Engenharia Biomédica*, Rio de Janeiro, 15, n. 1-2, 21-29, 1999.
- 6. Ramires, I., Guastaldi, A.C., "Estudo dos biomateriais Ti-6Al-4V empregando-se técnicas eletroquímicas e XPS", *Quim. Nova*, 25, 2002.
- Mudali, U.K., Sridhar, T.M., Raj, B., "Corrosion of bio implants", *Sadhana*, 28, Parts 3 & 4, 601–637, June/August 2003.
- 8. Mello, G.M.R., et al., "Desenvolvimento de ligas de titânio do tipo β para aplicações em próteses totais de quadril", Jornadas SAM/CONAMET/SIMPOSIO Matéria, 2003.
- Feliu, S., Andrade, M.C., "Corrosion y Proteccion Metalicas", vol. II Serie Nuevas Tendencias, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Madrid, 1991.
- 10. Long, M., Rack, H. J., "Titanium alloys in total joint replacement—a materials science perspective", *Biomaterials*, 19, 1621, 1998.
- Guo, H., Khor, K. A., Boey, Y. Ch., Miao, X., "Laminated and functionally graded hydroxyapatite/yttria stabilized tetragonal zirconia composites fabricated by spark plasma sintering", *Biomaterial*, 24, 667-675, 2003.
- Yokoyama, A., Watari, F., Miyao, R., "Mechanical Properties and Biocompatibility of Titanium-Hydroxyapatite Implant Material Prepared by Spark Plasma Sintering Method", *Bioceramics 13: Key Engineering Materials*, 192-195, 445-448, 2001.

- Fu, L., Khor, K. A., Lim, J. P., "Processing, microstructure and mechanical properties of yttria stabilized zirconia reinforced hydroxyapatite coatings", *Materials Science Engineering A316*, 46-51, 2001.
- 14. Widu, F., Drescher, D., Junker, R., Bourauel, C., "Corrosion and biocompatibility of orthodontic wires", *J. Mater. Sci. Mater. Med.*, 10, 275, 1999.
- 15. Giordani, E.J., et al., "Propriedades de corrosão de dois aços inoxidáveis austeníticos utilizados como biomateriais", Jornadas SAM/CONAMET/SIMPOSIO Matéria, 2003.
- Neto, J.R., Duarte, L.R., "Estudo de correntes induzidas em implantes metálicos", In: CBECIMAT - Congresso brasileiro de engenharia e ciência dos materiais, 3. Rio de Janeiro. Anais... Rio de Janeiro: UFRJ, 1978.
- 17. Viegas, M.F., Abrantes, L.M., Lecouer, J., "Metal materials biodegradation: a chronoamperometric study", *J. Mater. Sci. Mater. Med*, 1, 105, 1990.
- Tomás, H., Carvalho, G.S., Fernandes, M.H., Freire, A.P., Abrantes, L.M., "Effects of Co-Cr corrosion products and corresponding separate metal ions on human osteoblastlike cell cultures", *J. Mater. Sci. Mater. Med.*, 7, 291, 1996.
- Pereira, M.C.S., "Electrochemical analysis and histological effects of stainless steel corrosion products in blood filtration organs: an experimental study in mice", Tese de doutoramento, FEUP – Universidade do Porto, 1997.
- Petri, E., "Avaliação in vitro do galvanismo entre implantes dentários e sistemas metálicos utilizados para reabilitação maxilo-mandibular", Dissertação de Mestrado. Universidade de Taubaté, 2006.
- Koca, O.L., et al., "Three dimensional finite element analysis of functional stresses in different bone cations produced by implants placed in the maxillary region of the sinus floor", *J. Prosthet Dent*, 93, n. 1, 38-44, 2005.
- 22. Geng, J.J., et al., "Application of finite element analysis in implant dentistry: a review of the literature", *J. Prosthet Dent*, 85, n. 6, 585-598, 2001.
- Barra, L.P.S., et al., "Análise de tensões em implantes odontológicos", Relatório final. NUMEC. Faculdade de Engenharia – Universidade de Juiz de Fora. Novembro de 2000.
- 24. Sodré, G.S.F., "Análise de tensões em implantes odontológicos via método dos elementos finitos", Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Minas Gerais. 1999.
- 25. Souza, L.R., "Análise bidimensional de tensões em implantes de nióbio e titânio pelo método dos elementos finos", Trabalho de dissertação. Faculdade de Odontologia da Universidade Federal de Uberlândia, 2006.
- 26. Paschoal, A.L., "O nitreto de titânio: uma alternativa contra a corrosão de metais implantáveis", Primeira Página, São Carlos, D7, 4. jun. 2000.

- 27. Disegi, J.A., Eschbach, L., "Stainless steel in bone surgery", *Revista Injury-international journal of the care of the injured*, 31, D2-6, 2000.
- Hamada, Y., Akamattsu, N., Nakajima, I., et al., "Mechanical and histopathological analysis of the interface between ceramic coating materials and bone", CRC Handbook of Bioactive Ceramics, 2, CRC Press, 163-172, 1990.
- 29. Oonishi, H., Tsuji, E., Kushitani, S., et al., "Bone ingrowth behavior differences into spaces between fine HAp and Alumina granules", *Bioceramics*, 5, Proceedings of the 5th International Symposium on Ceramics in Medicine, Kyoto, 1992.
- 30. ASTM, "Annual book of ASTM standards", West Conshohocken, PA: ASTM, 2000.
- 31. Flower, H.M., "Microstructural development in relation to hot working of titanium alloys", *Materials Science and Technology*, 6, 1082-1092, 1990.
- Donachie, M.J., "Titanium: A Technical Guide", ASM International, Metals Park, Ohio, 1989.
- Long, M., Rack, H.J., "Titanium alloys in total joint replacement—a materials science perspective", *Biomaterials*, 19, 1621-1639, 1998.
- 34. Kotari, S., Hatton, P.V., Douglas, C.W.I., "Protein absorption to titania surface", *Journal* of materials science: Materials in medicine, 6, 695-698, 1992.
- Schaeffer, L., Medeiros, E.B., "Titânio um material biocompatível", Anais do 10° CBECIMat, 40-43, 1992.
- 36. Da Silva, M.H.P., "Apostila de Biomateriais", 2006.
- Fonseca, K.B., Pereira, H.H., Silva, S.N., "Avaliação de Falhas em Implantes Metálicos Coxo-Femoral e Joelho Retirados de Pacientes", *Revista Matéria*, 10, n. 3, 472-480, 2005.
- Puleo, D.A., Nanci, A., "Understanding and controlling the bone-implant interface", *Biomaterials*, 20, 2311, 1999.
- Greenwood, N. M., Earnshaw, A., "Chemistry of the elements", Pergamon Press, Oxford, 1994.
- 40. Departamento Nacional de Produção Mineral: http://www.dnpm.gov.br acessado em 2008.
- Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração: http://www.cbmm.com.br acessado em 2008.
- 42. Lanzani, L., Ruch, M., "Comments on the stability of zirconium hydride phases in Zircaloy", *J. Nucl. Mater.* 324, 2-3, 165, 2004.
- Shah, D.M., Anton, D.L., Pope, D.P., "In-situ refractory intermetallic-based composites", *Mater. Sci. Eng. A.* 192-193, 658, 1995.

- 44. Alfanas, C. S., et al., "Teste de biocompatibilidade, aplicação e obtenção de novos materiais a partir do Nióbio", 25° Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química SBQ.
- 45. Alves, N. P., Tokoro, R., "Estudo e desenvolvimento de eletrodos de Nb/Nb₂O₅ visando aplicação em determinações de pH", Divulgação de trabalho de pesquisa realizado no Instituto de Química da USP, 1999.
- 46. Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDF n° 34-0370), International Centre for Diffraction Data (ICDD). (PCPDFW in Data Base, 1997).
- 47. Zanetta, B. D., et al., "Reações teciduais ao implante de corpos de nióbio. Estudo histológico em ratos", *ABO Nacional*, 10, n. 01, 160-164, 2002.
- 48. Zanetta, B.D., et al., "Reações teciduais ao implante de corpos de nióbio. Estudo histológico em coelhos", RBC, 9, n. 36, 291-294, 2002.
- Johansson, C.B., Albrektsson, M.O., "A removal torque and a histomorphometric study of commercially pure niobium and titanium and implants in rabbit bone", *Clin. Oral Implants Reserch*, 2, n. 1, 24, 1991.

3 - METODOLOGIA E PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.3.1 – Metodologia utilizada na elaboração do experimento.

Este trabalho pretende alcançar os objetivos propostos, conforme as duas fases propostas: 1) seleção dos materiais, produção e caracterização do compósito na forma de pó; 2) produção e caracterização dos compósitos sinterizados.

Fase I

Seleção dos materiais, produção e caracterização do compósito na forma de pó.

Na busca de um compósito com características de um material biocompatível e com propriedades mecânicas que pudessem responder de forma aceitável a esforços e carregamentos similares aos dos ossos, utilizou-se o nióbio puro (Nb) e posteriormente o pentóxido de nióbio (Nb₂O₅) e ambos associados à hidroxiapatita. A motivação da escolha da hidroxiapatita como elemento fundamental na formação de um biocompósito se deve ao fato que este material é o principal componente do osso e como tal apresenta uma alta estabilidade química quando em contato com o fluído corpóreo.

Do ponto de vista do procedimento experimental, relativo à fabricação dos compósitos em estudo, Nb-HAp e Nb₂O₅-HAp, as técnicas convencionais da metalurgia do pó são adequadas a obtenção dos compósitos. Contudo, deve-se ressaltar que para os compósitos à base de nióbio puro (Nb), material cedido pela Companhia Brasileira de Metais, devido a sua ductilidade, foi necessário empregar as técnicas de hidretação, moagem e desidretação, visando obter o mesmo em pó na forma adequada para sua aplicação. Para os compósitos à base de pentóxido de nióbio (Nb₂O₅), bastou oxidar o nióbio, aquecendo-o a uma dada temperatura e por um determinado tempo. O terceiro elemento selecionado para este trabalho, a hidroxiapatita, foi obtido no DFI/UEM via calcinação e moagem de ossos de peixe, material considerado como o elemento fundamental para a produção dos diferentes compósitos propostos ^(1, 2, 3, 4).

Para a produção dos compósitos na forma de pó, primeiramente foi realizado um levantamento granulométrico através de um sistema de peneiras "Tyler Standard", com o objetivo de eliminar partículas fora do padrão e fazer uma estimativa do tamanho inicial das partículas dos pós. Este procedimento permitiu definir o tamanho de partículas correspondentes a cada material envolvido na obtenção do compósito. Posteriormente, para a

produção dos compósitos à base de nióbio puro, o processo de moagem foi desconsiderado por produzir alterações nas diversas propriedades do mesmo. Como consequência disto, o Nb e a HAp foram simplesmente misturados e homogeneizadas em moinho por duas horas a uma velocidade 12 rpm. Os compósitos à base de Nb₂O₅ foram obtidos utilizando o processo de moagem em moinho de alta energia.

Os compósitos propostos contém na sua composição quantidades variáveis de HAp (10, 20, 30, 40 e 50%) em volume, fato que permitiu obter comportamentos diferenciados das características sob avaliação: variação dimensional, densidade, porosidade, microestrutura e composição, microdureza, além da difusividade térmica, calor específico e condutividade térmica.

Fase II.

Produção e caracterização dos compósitos sinterizados.

Mediante a utilização de processos da metalurgia do pó convencional é possível obter materiais compósitos para uma gama relativamente grande de aplicações. O desenvolvimento de compósitos nióbio-hidroxiapatita e pentóxido de nióbio-hidroxiapatita, utilizando as técnicas da metalurgia do pó, requer o domínio da formação de compósitos e dos diferentes processos que ocorrem durante a sinterização. As condições de sinterização são determinantes na evolução da microestrutura do material produzido. Assim, características como a densidade, porosidade, homogeneidade química e, consequentemente, propriedades térmicas e mecânicas dependem essencialmente dos parâmetros de sinterização utilizados. Dessa forma, conhecer a relação entre esses parâmetros e as características estruturais do material produzido é essencial para se obter às especificações desejáveis.

Sendo assim, a caracterização dos compósitos torna-se um fator primordial, pois através desta metodologia é possível definir a viabilidade ou não da utilização de certos compósitos e também se obter dados sobre a influência de certos materiais compósitos ou ligas já conhecidas, dando a possibilidade de gerar outras propriedades de materiais já existentes. Desta maneira, a caracterização dos materiais obtidos é um dos objetivos deste trabalho e serão responsáveis por diversos aspectos relacionados à possível aplicação dos materiais estudados, os quais se refletem nas propriedades físicas, mecânicas, térmicas e microestrutural. Iniciar-se-á este procedimento de caracterização conforme descrito logo abaixo.

1 – Difração de raios-X. A técnica de difração de raios-X é empregada no estudo de materiais com estrutura cristalina onde, por meio das propriedades de difração de ondas

eletromagnéticas por estas estruturas, obtêm-se informações da estrutura do material em estudo $^{(5, 6)}$. Além disso, ao se trabalhar com materiais cristalinos, com frequência se torna necessário especificar algum plano cristalográfico de átomos ou uma direção cristalográfica. Os planos cristalográficos são especificados pelos índices de Miller {*hkl*} onde, quaisquer dois ou mais planos que sejam paralelos entre si são equivalentes ⁽⁷⁾. A identificação das fases é realizada comparando os picos experimentais com dados contidos na internacional "Joint Committee of Powder Diffraction Standards" (JCPDS). Consequentemente, as distâncias entre planos e intensidade dos picos caracterizam o material, permitindo uma análise qualitativa. Através desta análise será possível identificar os elementos presentes, as fases e os grupos funcionais característicos que poderão ser formados nos diferentes compósitos obtidos.

2 – Refinamento da estrutura via método de Rietveld. Através desta análise é possível fazer uma avaliação quantitativa dos elementos presentes, fases e grupos funcionais característicos. A aplicação do método de refinamento consiste inicialmente na construção de um padrão de difração calculado ou simulado, preparado a partir de dados cristalográficos de uma estrutura característica. Através de informações sobre o grupo espacial, parâmetros de rede e posições atômicas, ou seja, por meio da introdução de parâmetros iniciais, que podem ser obtidos de dados contidos na internacional "Inorganic Crystal Struture Database" (ICSD) é possível realizar a análise desejada. O padrão de difração é calculado através de um modelo, como por exemplo, o desenvolvido por Rietveld ^(8, 9, 10, 11). O refinamento ou ajuste é realizado pelo método dos mínimos quadrados ⁽¹²⁾, de modo a se obter uma mínima diferença entre o padrão de difração calculado e o experimental, assim, para a análise quantitativa das fases foi utilizado o método de Rietveld, através do programa computacional FULLPROF ⁽¹³⁾.

Considera-se que os parâmetros do padrão simulado como suficientemente próximos aos da amostra, quando os critérios numéricos e gráficos comprovem quantitativamente esta aproximação, ou seja: R_{wp} alcança um valor inferior a 20 % e pouco acima do erro esperado R_{exp} , em geral $R_{wp} < 2 \times R_{exp}$. Se os valores de R_p um pouco abaixo de R_{wp} e com R_b e R_f estiverem abaixo dos 10 %, pode-se concluir que o padrão simulado teve uma aceitável aproximação ao padrão observado ⁽¹⁴⁾, a tal ponto que se tomam os valores do padrão simulado como suficientemente próximos dos parâmetros reais da nossa amostra. Além disso, é importante utilizar recursos gráficos como critério de ajuste, podendo-se visualizar o gráfico dos pontos experimentais, dos pontos do padrão simulado, assim como a barra de erro, que é a diferença entre os pontos do padrão simulado e experimental. Esta análise geralmente dá informações imediatas de problemas que o procedimento de refinamento esteja apresentando e que em muitas vezes não são óbvios por meio da análise dos critérios numéricos. Erros

como, por exemplo, no fator de escala, parâmetros de rede, deslocamento do ponto zero (origem), estrutura não adequada, presença de uma fase estranha, etc., são imediatamente descobertos pelo critério gráfico ⁽¹⁴⁾.

3 – Caracterização física, mecânica, térmica e microestrutural. Através destas análises obter-se-ão diversos aspectos relacionados com as possíveis aplicações destes materiais. As propriedades físicas avaliadas são densidade, porosidade e variação dimensional. Uma das propriedades que caracteriza o comportamento mecânico deste material é a microdureza, a qual foi avaliada nas amostras sinterizadas. As propriedades térmicas estudadas correspondem à difusividade térmica, o calor específico e a condutividade térmica, e foram obtidas empregando as técnicas de fotoacústica de célula aberta e de relaxação térmica não adiabática.

Esta fase do desenvolvimento deste trabalho será concluída com uma análise microestrutural utilizando microscopia eletrônica de varredura (MEV) associada a uma análise química semiquantitativa (EDS) que permitirá a identificação das diferentes fases em nível microestrutural.

As etapas propostas neste estudo estão contidas no fluxograma da figura 10.



Fig. 10: Representação esquemática dos procedimentos experimentais utilizados.

3.2 - Procedimento experimental.

3.2.1 – Matéria prima utilizada.

Para a produção dos compósitos Nb-HAp e Nb₂O₅-HAp, foi necessário analisar cada elemento separadamente. Tanto o nióbio e o pentóxido de nióbio como a hidroxiapatita passaram por um processo de classificação do tamanho de partícula conhecido como peneiramento. Como, citado anteriormente, o sistema de peneiras correspondia ao "Tyler Standard" e esse procedimento permite eliminar partículas fora do padrão e fazer uma estimativa do tamanho inicial das partículas dos pós.

O nióbio de partida apresentava tamanho de partículas superior a 355 μ m e para poder utilizá-lo, este foi submetido a processo de hidretação (apêndice A) seguida de moagem com o propósito de se obter partículas de tamanho menor que 37 μ m ⁽¹⁵⁾. A realização da hidretação do nióbio puro tornou-se necessária, devido à alta ductilidade do material e a impossibilidade de obter partículas na forma de pó com tamanhos de partículas inferiores a 37 μ m, empregando os métodos de moagem convencionais. Assim, antes de se realizar o processo de moagem, foi necessário tornar o nióbio mais frágil. Com o objetivo de se verificar os elementos presentes, as fases e os grupos funcionais característicos, certa quantidade de pó de nióbio, a cada processo e etapas da moagem, foi separado para análise de difractometria de raios-X (DRX).

Após a hidretação do nióbio procedeu-se a moagem em um moinho de bolas, marca Frich - Planetary Mono Mill - Pulverisette 6, mostrado na figura 11. O processo de moagem foi realizado sem o controle de atmosfera, conforme os parâmetros da tabela 6.



Fig. 11: Moinho Frich – Planetary Mono Mill – Pulverizette 6

Como a utilização deste metal visa preparar um material compósito bioativo e biocompatível constituído de hidroxiapatita e nióbio, deve-se ressaltar que o nióbio apresente um alto grau de pureza. Desta forma, tornou-se necessário realizar a desidretação do nióbio hidretado.

Tabela 6: Parâmetros de moagem do nióbio puro hidretado utilizado.			
Capacidade da câmara de moagem Atmosfera Razão bola / massa	86,28 cm ³ Ar ambiente 6/1		
Velocidade de rotação	300 rpm		
Tempo de moagem	30 minutos		
Temperatura inicial	Ambiente, ~ 30°C		

O pentóxido de nióbio utilizado foi obtido através da oxidação do nióbio puro. Como o nióbio é um material muito reativo e de fácil oxidação, bastou aquecê-lo a 1000°C em um forno a ar. O material obtido após a oxidação passou apenas por uma simples trituração manual em um almofariz de ágata para se obter partículas com dimensões menores que 37 µm.

A hidroxiapatita utilizada era constituída por partículas menores que 37 µm. É importante destacar que a hidroxiapatita passou pelo processo de moagem sob as mesmas condições do nióbio. Porém, como foi moída por 8 horas, tornou-se necessário realizar uma pausa de 10 minutos a cada 30 minutos de moagem. Isso porque uma moagem ininterrupta acarretaria problemas de aquecimento excessivo e, para se evitar quaisquer danos ao material, ou variações da intensidade de moagem, por falta de controle de parâmetros (temperatura), programou-se o tempo total intercalados com pausas de 10 minutos a cada meia hora de moagem, o que permitiu o resfriamento do material, evitando assim aquecimentos excessivos. A tabela 7 mostra as características mais importantes destes elementos precursores utilizados na forma de pastilhas.

Características dos elementos	Nióbio ⁽¹⁶⁾	Pentóxido de	Hidroxiapatita ⁽¹⁹⁾
utilizados		nióbio ⁽¹⁷⁾	
Estrutura cristalina	Cúbica	Monoclínico	Hexagonal
Densidade teórica (g/cm ³)	8,57	4,47	3,15
Ponto de fusão	2477 °C	1520 °C ⁽¹⁸⁾	1650 °C
Calor especifico (J/(g.K))	0,265	(*) —	0,662 (3)
Condutividade térmica (mW/cm.K)	537	(*) —	3,14 (3)
Difusividade térmica $(10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s})$	543	(*)	2,0 ⁽³⁾

Tabela 7: Características dos materiais empregados.

^(*) informação não encontrada na literatura.

3.2.2 – Obtenção do compósito na forma de pó.

Após as etapas de seleção da matéria prima e levando em consideração as condições pré-estabelecidas, os elementos foram pesados nas proporções definidas. Geralmente as propriedades de um dado compósito obedecem à regra das fases ou lei das misturas ⁽²⁰⁾. Assim, para a produção do material compósito é necessário um conhecimento prévio da densidade teórica do compósito. Esta propriedade física pode ser obtida através da equação (3.1).

$$\rho_a = \sum_{n=1}^{\infty} p_n \, \rho_n \tag{3.1}$$

Em que:

- ρ_a : densidade do compósito;
- p_n: porcentagem volumétrica de cada elemento do compósito;
- ρ_n : densidade teórica de cada componente do compósito;
- n: número de elementos do compósito;

Conhecendo a densidade teórica do compósito e tendo em conta a quantidade de material que se deve usar para a fabricação de uma série de peças pretendidas, pode-se obter o volume do compósito através da equação (3.2).

$$M_a = \rho_a V_a \tag{3.2}$$

Os compósitos obtidos foram calculados com relação ao volume de cada constituinte e este corresponde ao volume do compósito multiplicado pela porcentagem desejada do elemento utilizado. Isto está representado pela equação (3.3).

$$V_j = \rho_i \, V_a \tag{3.3}$$

Assim, para obter a massa de cada componente do compósito, pode-se multiplicar a equação (3.3) pela densidade dos elementos utilizados para formar o compósito pretendido. A equação (3.4) fornece estes valores.

$$M_j = \rho_{\mathbb{Z}} V_j \tag{3.4}$$

Em que:

V_a: volume do compósito;

 V_i : volume de cada elemento do compósito;

 M_i : quantidade de cada elemento do compósito;

A mistura dos pós é uma operação delicada que se realiza em estado sólido. O objetivo da mistura é obter uma distribuição homogênea dos elementos que constituem o compósito, evitando a formação de agregados, de fenômenos de segregação e efeitos que podem modificar as características físicas, alterando o comportamento em algum momento da compactação dos pós ^(21, 22). A heterogeneidade de forma e tamanho, tanto das partículas como dos aglomerados, interfere diretamente na densidade dos compósitos produzidos. Além disso, a distribuição homogênea de aglomerados favorece a produção de reações de estado sólido para a condição de sinterização que foi empregada. A homogeneização dos pós deve proporcionar uma densidade uniforme, pois qualquer variação desta resultaria em profundas alterações nas dimensões do material sinterizado, o que seria um fator prejudicial nas propriedades físico-mecânicas do material compósito obtido ^(23, 24).

De posse deste procedimento adotado, foram misturados pó de nióbio (Nb) com o de hidroxiapatita (HAp), variando-se a quantidade de HAp adicionada (10, 20, 30, 40 e 50%) e realizado o processo de homogeneização em um moinho de baixa energia (para o compósito à base de nióbio puro), a uma velocidade de 12 rotações por minuto (rpm) por 2 horas e razão bola/massa de 6 por 1.

Para o pentóxido de nióbio (Nb₂O₅), o mesmo foi misturado com o pó de HAp nas mesmas proporções citadas acima. Entretanto, a mistura dos pós foi feita via moagem no moinho de alta energia a uma velocidade de 300 rpm por 3 horas, com pausa de 10 minutos a cada meia hora de moagem e com razão bola/massa de 6 / 1. Isto é justificado pelo fato do nióbio oxidado ser menos dúctil. Consequentemente, mais frágil e quebradiço. A pausa de 10 minutos a cada meia hora foi justificada anteriormente como sendo adotado para evitar aquecimento excessivo.

3.2.3 – Produção dos corpos de prova dos compósitos.

Após a definição dos parâmetros empregados para realizar a sinterização, tanto para os compósitos à base de Nb (conforme tabela 8), quanto para os compósitos à base de Nb₂O₅ (tabela 9), o processo de compactação foi o passo seguinte. Para este propósito, utilizou-se

uma prensa convencional (prensa uniaxial). A produção dos corpos de prova foi realizada numa matriz rígida nas seguintes pressões de compactações: 350, 450, 550 e 650 MPa, respectivamente. As amostras produzidas, na forma cilíndrica de 10 mm de diâmetro e 2 mm de espessura, foram utilizadas para medir as diferentes propriedades e serem estudadas.

Tabela 8: Parâmetros de sinterização dos compósitos à base de Nb puro (forno tubular).

Temperatura	1300°C
Atmosfera	10 ⁻⁵ Torr
Tempo de sinterização	2 horas
Tempo total	\sim 9 horas

Tabela 9: Parâmetros de sinterização dos compósitos à base de Nb₂O₅ (forno convencional).

Temperatura	1000°C
Atmosfera	Ar
Tempo de sinterização	2 horas
Tempo total	\sim 9 horas
·	

A sinterização é a etapa do processo de metalurgia do pó que requer maior atenção e cuidado, visto que, nesta etapa podem ocorrer todos os processos de interação físico-químicos entre as distintas partículas que formam o material a ser sinterizado ⁽²⁵⁾. Durante este processo podem ocorrer reações químicas indesejáveis, com a formação de compósitos, que de alguma forma podem modificar a microestrutura e as propriedades requeridas para o produto produzido. Assim, a temperatura, a atmosfera, o tempo e a velocidade de aquecimento e esfriamento devem obedecer a um controle rígido para evitar que se formem precipitados, regiões contendo fases líquidas ou a formação de segregações que possam modificar a homogeneidade do compósito, alterando substancialmente as propriedades físico-químicas do mesmo ⁽²⁶⁾.

Deste modo, para as amostras à base de Nb puro, no intuito de controlar as possíveis reações entre os elementos que constituem o compósito em estudo e a atmosfera envolvente, a sinterização foi realizada em sistema de vácuo de 10⁻⁵ Torr, na temperatura de 1300 °C durante 2 horas. A taxa de aquecimento e de esfriamento foi de 6°C/min. O forno utilizado para a produção das amostras à base de nióbio puro é um forno tubular com atmosfera e temperatura controlada e está ilustrado na Figura 12. Além disso, a escolha da temperatura de 1300 °C com duração de 2 horas para a realização da sinterização justifica-se pelo fato do nióbio apresentar uma temperatura de fusão muito elevada e, consequentemente, à temperatura de 1300 °C as reações de estado sólido necessitam de um tempo maior para ocorrer. A utilização de sistema de vácuo é justificada pelo fato de metais refratários como o

nióbio poder reagir com o oxigênio, hidrogênio, nitrogênio e o monóxido de carbono da atmosfera ⁽²⁷⁾, além da necessidade de pureza para sua aplicação como biomaterial.



Fig. 12: Forno tubular com sistema de vácuo acoplado.

Para as amostras à base de Nb₂O₅, a sinterização foi realizada em atmosfera de ar, na temperatura de 1000 °C durante 2 horas. A taxa de aquecimento e de resfriamento também foi de 6 °C/min. A escolha da temperatura de 1000 °C para a sinterização se justifica pelo fato do pentóxido de nióbio apresentar uma temperatura de fusão inferior, da ordem de 1520 °C ⁽¹⁸⁾. De fato, estudos comprovam que a temperatura de sinterização ideal é de aproximadamente 2/3 da temperatura de fusão. Quanto aos demais parâmetros, como tempo de sinterização e rampa de aquecimento/resfriamento, foram mantidos fixos para efeito de comparação.

Entretanto, ao se oxidar o nióbio, obtemos um material completamente diferente, com propriedades e características variadas, isto se comprova, por exemplo, através da densidade e ponto de fusão. Além disso, a sinterização ocorre em atmosfera a ar, pois o pentóxido de nióbio é menos reativo a ponto de não sofrer interferência do oxigênio, hidrogênio, nitrogênio e o monóxido de carbono da atmosfera.

Depois de realizado o processo de sinterização, as peças foram preparadas para as medidas das suas propriedades de interesse neste estudo.

3.2.4 – Métodos de caracterização do compósito sinterizado.

Neste presente trabalho a caracterização dos compósitos sinterizados foi realizada com o objetivo de se definir a viabilidade ou não da utilização destes compósitos e também obter dados sobre a influência da composição e da pressão de compactação sobre as propriedades avaliadas, dando assim, a possibilidade de gerar outras propriedades de materiais já existentes.

A Difractometria de raios-X foi realizada utilizando um difratômetro de raios-X DmaxB (Rigaku) com fonte de radiação Cu K_{α}. A varredura angular (2 θ) foi realizada para os elementos de partida entre 30 e 90 graus e para os compósitos entre 20 e 60 graus e com velocidade de 0,5 graus por minuto e incremento de ângulo de 0,02 graus, respectivamente. Estas medidas foram realizadas pelo Prof. Dr. José Marcos Sasaki, do Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará.

As propriedades físicas, mecânicas, microestrutural, além das propriedades térmicas, foram avaliadas com métodos conhecidos. Entre as propriedades físicas, a densidade, por exemplo, é o parâmetro fundamental em um estudo que envolve o processo de sinterização de qualquer material e as medidas foram realizadas a partir do método de Arquimedes ⁽²⁸⁾, conforme a norma MPIF Standard 42 ⁽²³⁾. Já a variação dimensional é importante, pois indica qual a possível contração ou dilatação que o material pode sofrer durante o processo de tratamento térmico. Conhecendo esta propriedade pode-se estimar a máxima tolerância que se deve esperar durante a produção em larga escala.

A microdureza foi avaliada empregando-se técnicas de indentação em um microdurômetro Digital Display Microhardeness Tester – HVS – 1000, conforme a norma ASTM E 384-89⁽²⁹⁾. Nos testes, foi utilizada uma carga de 1000 gramas por 15 segundo para indentador Vickers e em cada amostra foram realizadas 10 indentações para obter o valor médio das microdurezas.

A microestrutura e composição química dos compósitos sinterizados foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS), respectivamente. O uso desta técnica vem se tornando mais frequente por fornecer imagens detalhadas com uma alta resolução. O microscópio eletrônico de varredura utilizado foi um Shimadzu SuperScan SS-550, equipado com um detector de energia dispersiva de raios-X (EDS), que é importante na determinação da composição química das amostras.

As propriedades térmicas de materiais compósitos obtidos via metalurgia do pó dependem essencialmente das frações volumétricas dos elementos que constituem os compósitos e das possíveis fases formadas após o processo de sinterização. Além disso, tais propriedades dependem do processo de produção das amostras. Por exemplo, um material com grande porosidade contém um menor grau de contato entre as partículas que o constitui, consequentemente, uma maior quantidade de gás poderá ser retida no seu interior produzindo propriedades de baixa qualidade, devido à presença de um elemento estranho. As propriedades térmicas avaliadas neste estudo correspondem à difusividade térmica, obtida via técnica fotoacústica de célula aberta (conforme descrito no apêndice B). O calor específico foi determinado com o emprego da técnica de calorimetria de relaxação térmica não-adiabática (NATRC) (descrita no apêndice C).

3.3 – Bibliografia.

- Weinand, W.R., Lima, W.M., Paesano JR, A., Ortega, F.H.M., "Effect of the calcination time of fish bones in the synthesis of hydroxiapatite", *Materials Science Forum*, Switzerland, 498, 600-605, 2005.
- Coelho, T.M., Nogueira, E.S., Steimacher, A., Medina, A.N., Weinand, W.R., Lima, W.M., Baesso, M.L., Bento, A.C., "Characterization of natural nanostructured hydroxyapatite obtained from the bones of Brazilian river fish", *Journal of Applied Physics*, 100, 094312, 2006.
- Coelho, T.M., Nogueira, E.S., Weinand, W.R., Lima, W.M., Steimacher, A., Medina, A.N., Baesso, M.L., Bento, A.C., "Thermal properties of natural nanostructured hydroxyapatite extracted from fish bone waste", *Journal of Applied Physics*, 101, 084701, 2007.
- 4. Weinand, W.R., Bento, A.C., Baesso, M.L., Lima, W.M., "Numerical approach to determine the elastic modulus of sintered natural hydroxyapatite", *Journal of Applied Physics*, 104, 083711, 2008.
- 5. Kittell, C., "Introduction to Solid State Physics", John Wiley & Sons New York, 1996.
- Padilha, A.F., Ambrozio, F., "Técnicas de Analise Micro Estrutural", Hemus, São Paulo; 1985.
- 7. Callister, W.D., "Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução", 5° ed.; LTC, 2002.
- Rietveld, H. M., "The crystal structure of some alkaline earth metal uranates of the type M₃UO₆", *Acta Cryst.*, 20, 508-513, 1966.
- 9. Rietveld, H. M. "Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement." *Acta Cryst.*, 22, 151-152, 1967.
- 10. Rietveld, H. M. "A profile refinement method for nuclear and magnetic structures." *Journal of Applied Crystallography*, v. 2, p. 65-71, 1969.
- 11. Young, R.A., "The Rietveld Methed", Oxford University Press, New York, 1995.
- Ruggiero, M.A.G., Lopes, V.L.R., "Cálculo numérico: Aspectos Teóricos e Computacionais", McGraw-Hill, Campinas, 1987.

- Rodriguez-Carvajal, J. "Fullprof: a program for Rietveld refinement and pattern matching analysis". In: sattellite meeting on powder diffraction, 15, 1990, Toulouse. Abstracts.
 [s.l.]: IUCr, 1990. p. 127.
- Casa Grande, H. L., "Caracterização e refinamento estrutural Rietveld do multiferróico magnetoelétrico BiFeO₃", Trabalho de conclusão de curso, Universidade Estadual de Maringá, outubro de 2006.
- 15. Lima, W.M., Colucci, C.C., Weinand, W.R., AMPT01, "New Developments on Powder Technology", 3, 1243-1249, 2001.
- 16. hppt://www.wikipedia.org/wiki/nióbio, acessado em 10/01/2009.
- 17. JCPDS 36-1451, McMurdie, H., et al., Powder Diffraction. 1, 342, 1986.
- 18. http://www.azom.com/details.asp?ArticleID=3477 acessado em 21/01/2009.
- Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDF), International Centre for Diffraction Daa (ICDD). PCPDFW in Data Base, 1997).
- 20. Ranganath, S., "A Review on Particulate-Reinforced Titanium Matrix Composites", Journal of Materials Science, 32, 1-16, 1997.
- 21. Lenel, F.V., "Powder Metallurgy Principles and Applications", Princeton, New Jersey, 1980.
- 22. Mosca, E., "Powder Metallurgy criteria for design and inspection", AMMA, Turin, 1984.
- 23. Determination of density of Compacted or Sintered metal Powders. MPIF Standard, n°42, 1986.
- Tension Test Specimens for Pressed and Sintered Metal Powders. MPIF Standard, n°10, 1963.
- 25. Uskokovic, D., *et al.*, "A contribution to some phenomenological relation in crystalline powder compact sintering", *Modern Developments in Powder Metallurgy*, 6, 369, 1974.
- Kingery, W.D., "Diffusion in oxides", *Kinetics of high-temperature processes*, ed. W.D. Kingery, 37-44, 1959.
- 27. Joshi, P.B., et al., "Improved P/M silver-zinc oxide electric contacts", Int. Journal of Powder Metallurgy, 34, n° 4, 1998.
- 28. Astrath, F.B.G., "Determinação de propriedades térmicas de materiais odontológicos utilizando a técnica fotoacústica com célula aberta", Dissertação de mestrado apresentada ao Departamento de Física da Universidade Estadual de Maringá – PR. 2007.
- 29. Standard Test Method for Microhardeness of Materials. ASTM E 384-89.

4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados serão apresentados conforme os critérios estabelecidos no plano de desenvolvimento proposto. Em primeiro lugar estudam-se os processos para a obtenção do compósito em pó com tamanho de partículas adequadas para sua utilização, bem como os processos de obtenção e caracterização dos compósitos sinterizados. Em seguida, as propriedades físicas, mecânicas e de microestrutura, além das propriedades térmicas dos compósitos sinterizados serão avaliadas.

4.1 – Materiais à base de nióbio puro.

4.1.1 – Nióbio puro na forma de pó.

Com o propósito de verificar a qualidade do nióbio supostamente puro, uma análise de raios-X foi realizada. Os dados desta análise estão mostrados na figura 13. A interpretação deste foi possível empregando-se o programa computacional X'Pert HighScore, de modo que, as fases foram identificadas por comparação com as fichas padrões do JCPDS. Desta análise, observou-se que o material utilizado não contém nenhuma outra fase diferente, ou seja, observa-se apenas a presença da fase Nb (JCPDS n° 34-0370).



Fig. 13: Nióbio de partida com partículas maiores que 355 µm.

Após a hidretação do nióbio, espera-se o surgimento de uma nova fase (fase α)⁽¹⁾. A análise para a verificação do surgimento desta fase, após a hidretação e processo de moagem, esta mostrada na figura 14.



Fig. 14: Nióbio hidretado com partículas menores que 37 µm.

Analisando a figura 14, pode-se observar que os picos à esquerda representam uma nova fase NbH (JCPDS n° 07-0263) referente ao nióbio hidretado e os picos à direita, indicados por setas são referentes à fase do nióbio Nb (JCPDS n° 34-0370). Isso também é comprovado pelos planos cristalográficos que não apresentam variações entre o nióbio de partida e a fase Nb após hidretação.

Após a realização do processo de moagem e de desidretação, realizou-se uma nova análise de DRX para verificar se o objetivo do processo foi alcançado, ou seja, manter as características iniciais do pó de nióbio, porém com partículas inferiores a 37 μ m. O resultado está ilustrado na figura 15, onde se observa que o material volta a ter as características iniciais, apresentando somente a fase Nb (JCPDS n° 34-0370) e os mesmos planos cristalográficos que o do nióbio de partida.



Fig. 15: Nb desidretado com partículas menores que 37 µm.

As figuras 16, 17 e 18 mostram os perfis, experimental e calculado, dos raios-X e refinamentos estruturais para o nióbio de partida, hidretado e desidretado, respectivamente, por meio de refinamento pelo método de Rietveld. Os critérios de ajuste do refinamento R_p , R_{wp} , R_{exp} e χ^2 , parâmetros de rede e as ocupações de sítios, além do tamanho de partícula e microdeformação estão mostrados na tabela 10.



Fig. 16: Padrão de Raios-X do nióbio de partida.



Fig. 17: Padrão de Raios-X do nióbio hidretado.



Fig. 18: Padrão de Raios-X do nióbio desidretado.

Tabela 10: Resultados dos parâmetros refinados do nióbio puro.					
	Nióbio de	Nióbio h	idretado	Nióbio	
Parâmetros	partida	Fase I (Nb)	Fase II (NbH)	desidretado	
	Cúbica - I m -3 m;	Cúbica - I m -3 m;	Ortorrômbico - p n n n;	Cúbica - I m -3 m;	
a (Å) b (Å) c (Å)	3,31019 (0,00075)	3,32759 (0,00098)	4,82817 (0,00087) 4,87710 (0,00073) 3,41734 (0,00067)	3,30192 (0,00021)	
Vol. (Å ³)	36,271 (0,014)	36,846 (0,019)	80,470 (0,025)	36,000 (0,001)	
$\begin{array}{l} R_{\rm B} & (\%) \\ R_{\rm f} & (\%) \\ R_{\rm p} & (\%) \\ R_{\rm wp} & (\%) \\ R_{\rm exp} & (\%) \\ \chi^2 & (\%) \end{array}$	2,73 2,36 18,80 21,10 17,25 1,49	11,700 8,970 14,7 18,1 10,9 2,7	6,050 4,820 0 0 5	3,330 2,450 14,100 18,300 10,550 3,000	
D _{DRX} (nm) ε FWHM	18,0741 (0,00025) 0,00548 0.47447	12,4888 (0,00026) 0,01753 0.67946	15,2248 (0,00018) 0,00649 0.55811	18,6536 (0,00025) 0,00279 0.46167	
Parâmetros Fixos:					
$\begin{array}{l} \alpha = \beta = \gamma = 90.00^{\circ} \\ \text{Nb} \rightarrow x_0 = y_0 = z_0 = 0.00 \\ \text{H} \rightarrow x_0 = y_0 = z_0 = 0.25 \end{array} \qquad \begin{array}{l} \text{Occ} = 1,000 \\ \text{Occ} = 0,455 \end{array}$					

Os resultados da tabela 10 mostram através do parâmetro de rede "a" do nióbio que o cristal sofre uma expansão ao passar pelo processo de hidretação. Ao contrário, a desidretação produz uma contração na rede cristalina, comparados aos resultados da ficha padrão do JCPDS n° 34-0370 (a = 3,3033 Å). Por outro lado, o cristal de NbH que está presente após o processo de hidretação, sofre contração em relação à referência n° 07-0263 do JCPDS (a = 4,8400 Å; b = 4,9000 Å; c = 3,4500 Å). Contudo, estas alterações são relativamente pequenas. Outro aspecto que deve ser considerado são os resultados obtidos com o emprego do refinamento pelo método de Rietveld, mediante o programa FULLPROF, que relaciona os diferentes picos do padrão de raios-X com os respectivos planos cristalográficos do material, conforme comentado anteriormente. Observa-se também que as características básicas de simetria da estrutura cristalina não se alteram, uma vez que os valores relativos ao R_{wp} e χ^2 estão de acordo com os valores esperados.

Além dos resultados obtidos é possível desta análise obter o tamanho do cristalito (D) e a microdeformação (ϵ) do material, valores estes que podem ser vistos na tabela 10. O cálculo do tamanho de cristalito foi realizado utilizando a equação de Scherrer ⁽²⁾ e os resultados das larguras à meia altura do pico mais intenso do perfil de DRX após refinamento. Para esse cálculo considerou-se como material padrão utilizado para modelar a resolução instrumental o hexaboreto de lantânio (LaB₆). Observa-se que inicialmente o nióbio possuía

um tamanho de cristalito estimado em 18 nm. O processo de hidretação e moagem revelam, para a fase do nióbio, um tamanho de cristalito da ordem de 12 nm. Porém, após processo de desidretação, o material volta a apresentar grãos com tamanhos de cristalitos da ordem de 18 nm. Com relação à microdeformação, obtida segundo Williamson-Hall⁽³⁾, observa-se maior para a fase do nióbio após hidretação e moagem. Desta forma, o processo de hidretação acompanhado de moagem, proporciona uma maior deformação do material. Observa-se também, com relação ao valor da largura a meia altura do pico mais intenso, FWHM (full width at half maximum), que este valor é uma consequência direta do tamanho do cristalito do material, de modo que, quanto maior o tamanho do cristalito menor é a largura a meia altura.

4.1.2 – Caracterização do compósito em pó à base de nióbio puro.

Para verificar o efeito da composição na obtenção do compósito em pó x*HAp + (1-x)*Nb, empregou-se a técnica de difractometria de raios-X. A figura 19 mostra o padrão de raios-X dos pós de partida e para cada composição, onde x corresponde à porcentagem utilizada na formação do compósito. Observa-se que para x= 0 temos 100 % de nióbio e que para x = 1, 100 % de hidroxiapatita.



Fig. 19: DRX do pó de partida do compósito Nb-HAp onde: x*HAp + (1-x)*Nb com x = 0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 1,0.

A primeira análise a ser realizada neste difratograma é observar o comportamento dos planos {002}, {210}, {121}, {112}, {030}, {022}, {310}, {222} e {213} referentes à fase da HAp que apresentam uma tendência de crescimento à medida que se aumenta a concentração de hidroxiapatita, como era esperado. Outro aspecto que deve ser considerado é referente ao pico de maior intensidade, onde o do nióbio {110} se mantém com sua intensidade usual, enquanto que o pico da HAp {121} aumenta à medida que cresce a quantidade de hidroxiapatita adicionada ao compósito. Além disso, o programa X-Pert HighScore foi utilizado para proporcionar uma estimativa das possíveis fases existentes e por meio deste foi possível verificar somente a presença das fases Nb (JCPDS n° 34-0370) e HAp (JCPDS n° 09-0432).

Após a identificação das fases presentes em cada composição, realizou-se o refinamento estrutural a partir dos dados cristalográficos das amostras. As figuras 20, 21, 22, 23 e 24 mostram os perfis experimentais e calculados dos raios-X e refinamentos estruturais para cada composição dos compósitos em estudo. Os critérios de ajuste do refinamento R_p , R_{wp} , R_{exp} e χ^2 , parâmetros de rede e as ocupações de sítios, além do tamanho do cristalito e microdeformação estão mostrados na tabela 11.



Fig. 20: Padrão de Raios-X do compósito em pó x*HAp + (1-x)*Nb, com x = 0,1.



Fig. 21: Padrão de Raios-X do compósito em pó x*HAp + (1-x)*Nb, com x = 0,2.



Fig. 22: Padrão de Raios-X do compósito em pó x*HAp + (1-x)*Nb, com x = 0,3.



Fig. 23: Padrão de Raios-X do compósito em pó x*HAp + (1-x)*Nb, com x = 0,4.



Fig. 24: Padrões de raios-X do compósito em pó x*HAp + (1-x)*Nb, com x = 0,5.
$v*UAn \perp (1)$	x > Nb = -0.1		$\frac{1}{2}$	i ameti 05 i cima	$\frac{1005}{2}$ para o compos	no em po x 1	$\frac{110}{2} = 0.4$		0 5	
х°нар + (1	X = 0, I 100/ IIA	000/ NL	X = 0,2	000/ NL	X = 0,3	700/ NL	X = 0.4	(00/ NL	x = 0.5	500/ NIL
	10% HA	p - 90% ND	20% HAP -	- 80% IND	30% HAP	- /0% ND	40% HAp) - 00% ND	50% HAP	- 50% IND
	Fase I	- Fase II	Fase I -	Fase II	Fase I -	Fase II	Fase I -	Fase II	Fase I -	Fase II
a (Å)	a (Å) 3 30949 (0 001) - 9 39839 (0 002)		3.31244 (0.001) - 9.40735 (0.002)		3.30848 (0.001) - 9.40406 (0.003)		3 31407 (0 001) - 9 42645 (0 001)		3 31409(0 001) - 9 41323 (0 001)	
c(Å)	$r(A) = \frac{5,50515}{6,86940} (0,002)$		6 87403 (0.001)		6 87149 (0 002)		6 88910 (0,001)		6 87847 (0 001)	
• (11)		0,000 10 (0,002)		0,07 100 (0,001)	Ũ	,0,119 (0,002)	·	0,000710 (0,001)	Ũ	,0,017 (0,001)
Vol $(Å^3)$	3) 36 248 (0 012) - 525 480 (0 018)		36 345 (0 010) - 526 837 (0 014)		36 215 (0 023) - 526 274 (0 031)		36 399 (0 004) - 530 139(0 008)		36 399 (0 005) - 527 837 (0 009)	
(n)	50.210 (0,012)	525.100 (0,010)	50.515 (0,010)	520.057 (0,011)	50.215 (0,025) 5	20.271 (0,051)	50.577 (0,001)	050.157(0,000)	50.577 (0,005) 5	27.057 (0,007)
$R_{\rm h}$ (%)	1.340	15,100	1.570	11.500	1.060	8.200	1.540	4.930	1.230	6.370
R_{f} (%)	0.997	8.210	1.480	7.080	0.989	6.840	1.760	4,480	1,140	4,910
R_{n} (%)	7 79		8.58		7.77		7.860		8.350	
R _m (%)	12.6		13.5		11.4		11.20		11.50	
R (%)	8 60		8 61		14.5		14 34		16.03	
γ^{2} (%)	2 14		2 47		0.62		0 604		0 512	
λ (70)	2,1		2	, 17	0,0	2	0	,001	0,5	12
D _{DRX} (nm)	18,126 (0,002)	- 59,028 (0,003)	1 7,776 (0,001)	- 63,361 (0,002)	17,977 (0,002) -	- 60,265 (0,002)	18,182 (0,001) -	53,101 (0,004)	18,299 (0,002) - 7	1,536 (0,002)
FWHM	0.47316	0.16921	0.48208	0.15333	0.47694	0.16685	0.47169	0.18226	0.46879	0.14961
Darâmatra	a Finage									

Tabela 11: Parâmetros refinados para o compósito em pó x*HAp + (1-x)*Nb.

Parâmetros Fixos:

Fase I (Nb) \rightarrow Cúbica de corpo centrado – I m -3 m $\alpha = \beta = \gamma = 90.00^{\circ}$ Fase II (Hap) \rightarrow Hexagonal – P 63/m $\alpha = \beta = 90.00^{\circ}; \gamma = 120.00^{\circ}$ As figuras 20, 21, 22, 23 e 24 mostram os padrões gerados no refinamento e a partir dos mesmos, observa-se que o refinamento estrutural para as amostras, proporciona uma convergência satisfatória nesta etapa. Além disso, verifica-se que realmente os picos de HAp tendem a se tornar mais intensos a medida que diminui a concentração de Nb. Contudo, ao se comparar os espectros experimentais com o do padrão simulado e de posse da barra de erro (diferença entre o valor experimental e calculado), observa-se que os refinamentos apresentam resultados satisfatórios, em todos os níveis de contagem utilizados. Os resultados relativos à R_{wp} e R_{exp} indicam que os dados experimentais convergem para o modelo teórico utilizado na análise de Rietveld, conforme se observa na tabela 11.

Os resultados da tabela 11 mostram através do parâmetro de rede "a" do nióbio que o cristal sofre uma expansão em comparação a ficha padrão do JCPDS n° 34-0370, independente da composição. Entretanto, para a HAp, verifica-se uma contração dos parâmetros "a" e "c" com exceção à composição 0,4*HAp + 0,6*Nb, em comparação a ficha padrão n° 09-0432 do JCPDS. Sobre os critérios de ajuste, os parâmetros R_{wp} e R_p apresentam valores abaixo de 20 % e 10 %, respectivamente, em todas as composições. Para as composições de 50, 60 e 70 % de nióbio a convergência é mais acentuada, pois o R_{wp} assume valores menores do que o R_{exp} , garantindo assim a exigência com relação a estes dois parâmetros.

O tamanho do cristalito para os compósitos em questão foi obtido empregando a mesma técnica utilizada para avaliar este parâmetro nos materiais de partida. Além disso, para a fase do nióbio e da hidroxiapatita a análise procedeu-se sobre os planos {110} e {121}, respectivamente. Na fase Nb, observa-se uma tendência de aumento do cristalito com o aumento da concentração de HAp, com exceção para a composição 0,1*HAp + 0,9*Nb. Por outro lado, esta tendência de comportamento não é observada para a fase da HAp. A figura 25 demonstra estes resultados, de modo que as linhas contínuas e tracejadas são apenas guias visuais. Observa-se que a HAp possui tamanhos do cristalito consideravelmente superiores aos do Nb, chegando a tamanhos do cristalito da ordem de 4 vezes maior, consequentemente, o valor de FWHM apresentou resultados significativamente inferior para a HAp em comparação com o do Nb. Com relação ao processo de mistura e homogeneização para a produção dos compósitos, verifica-se que não houve alterações significativas no tamanho de cristalito nem no FWHM do nióbio. Entretanto, o cálculo da microdeformação destes compósitos ficou comprometido, devido à alta heterogeneidade das partículas dos materiais utilizados, impossibilitando obter dados confiáveis que possam determinar uma coerência satisfatória para os fatores propostos nesta análise.



Fig. 25: Tamanho de partícula para os compósitos à base de nióbio puro.

4.1.3 – O efeito da sinterização a vácuo no surgimento de novas fases.

Após a realização do processo de sinterização, as técnicas de raios-X associada ao programa X'Pert HighScore permitiu observar a formação de novas fases que correspondiam a fosfatos de cálcio (JCPDS n° 09-0169, 09-0346, 09-0348 e 09-0363), fosfato de nióbio (JCPDS n° 86-0790), óxido de nióbio (JCPDS n°85-0379) e óxido de cálcio nióbio (JCPDS n° 49-0911). Contudo, a aplicação destes compósitos como material de implante, tanto os fosfatos quanto os óxidos observados, não devem causar reações adversas e, além disso, devem manter suas características e propriedades como biomaterial. Pois, os fosfatos de cálcio ósseo ^(4, 5). Além disso, conforme descrito na literatura ^(6, 7), os fosfatos de nióbio juntamente com os óxidos de nióbio e de cálcio nióbio apresentam boa biocompatibilidade quando postos em contato com um meio biológico.

Entretanto, os resultados pertinentes a esta análise ficaram prejudicados pelo fato de que o experimento de raios-X foi realizado com baixas contagens, consequentemente, impossibilitando produzir dados confiáveis que possam determinar uma coerência satisfatória para os fatores propostos em análise.

4.1.4 – Propriedades físicas.

4.1.4.1 – Variação dimensional.

As amostras em verde foram obtidas na forma cilíndrica de 10,0 mm de diâmetro e 2,0 mm de espessura. Após o processo de sinterização, tanto o diâmetro como a espessura foram medidos para se verificar a variação dimensional e estes resultados estão mostrados na figura 26. Conhecer esta propriedade possibilita estimar como deve ser produzida uma série de componentes empregando a metalurgia do pó, além de se demonstrar a influência da composição e da pressão de compactação nesta propriedade após o tratamento térmico. Nos resultados da figura 26 verifica-se que para todas as pressões de compactação a variação dimensional se comporta da mesma forma, ou seja, conforme maior a concentração de nióbio menor é a variação dimensional. Além disso, observa-se que a pressão de compactação produz pequena diminuição da variação dimensional. Por outro lado, este parâmetro apresenta em média um valor da ordem de 7,6 % e a maior variação ocorre entre 10 e 30 % de hidroxiapatita.



Fig. 26: Variação dimensional linear do compósito x*HAp + (1-x)*Nb.

4.1.4.2 – Densidade e porosidade.

A densidade das amostras sinterizadas foi determinada pelo método de Arquimedes, conforme a norma Standard MPIF 42⁽⁸⁾. A figura 27 representa a densidade dos compósitos produzidos em função da composição e da pressão de compactação, de modo que as linhas contínuas e tracejadas são apenas guias visuais para efeito de orientação. Pode-se observar nestes resultados que após o processo de sinterização o aumento na quantidade de nióbio produz um aumento na densidade do material para todas as pressões de compactação. Observa-se ainda que quanto maior a pressão de compactação maior é a densidade do mesmo. Além disso, para o intervalo entre 50 a 90 % de nióbio, observa-se que para todas as pressões de compactação a variação da densidade é bem similar, com um aumento em média de 77 %. Porém, para uma mesma composição, a variação da densidade em decorrência da pressão de compactação é de aproximadamente 16 %. Assim, tanto a pressão de compactação como a concentração de HAp contribuem para a densificação das amostras, mas esta variação é mais acentuada quando se varia a composição.



Fig. 27: Densidade dos compósitos à base de nióbio puro.

A porosidade das amostras sinterizadas foi avaliada comparando-se a densidade do material sinterizado (ρ_s) com a densidade teórica do compósito obtida conforme a lei das misturas ⁽⁹⁾, em que a densidade teórica da HAp é dada por 3,156 g/cm ⁽¹⁰⁾ e do Nb puro por 8,56 g/cm ⁽¹¹⁾. Os resultados mostrados na figura 28 estão em bom acordo com os observados para a densidade, pois, quanto maior a concentração de nióbio e maior a pressão de compactação, menor é a porosidade. Além disso, observa-se um decréscimo da porosidade de aproximadamente 36 % para o intervalo de concentrações considerado, com exceção para a pressão de 350 MPa, onde o decréscimo é de 27 %. Já para uma mesma composição, a variação da pressão de compactação produz um decréscimo na porosidade de aproximadamente 20 %. Este comportamento pode ser explicado pelo aumento da pressão de compactação que produz uma redução da distância entre as partículas produzindo uma maior área de contato, o que acarreta a diminuição do valor da porosidade.



Fig. 28: Porosidade dos compósitos à base de nióbio puro.

4.1.5 – Propriedades mecânicas.

4.1.5.1 – Microdureza.

Os resultados das medidas de microdureza estão mostrados na figura 29. Pode-se observar que para as pressões de 350 e 450 MPa esta propriedade não apresenta uma variação significativa com o aumento da concentração de Nb. Por outro lado, observa-se que para a pressões a partir de 550 MPa ocorre um acréscimo da microdureza, o que foi mais acentuado para concentrações de nióbio acima de 70 %. A partir deste resultado verifica-se que a microdureza desta amostra é da ordem de 4 vezes maior no compósito compactado a 650 MPa em relação às outras amostras.



Fig. 29: Microdureza dos compósitos à base de nióbio puro.

4.1.6 – Estudo microestrutural dos compósitos à base de nióbio puro.

A evolução morfológica da porosidade dos compósitos à base de nióbio puro sinterizados a vácuo está mostrada nas figuras 30, 31, 32 e 33 e foram avaliadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV). As microfotografías foram organizadas por composição, variando-se a pressão de compactação. Nestas microfotografías observa-se que para cada composição o efeito da pressão de compactação é similar, ou seja, quanto maior a pressão, maior a densificação e, consequentemente, menor a porosidade. Entretanto, este comportamento é mais acentuado para a composição 0,1*HAp + 0,9*Nb, principalmente nos compósitos compactados a 650 MPa, enquanto que para a composição 0,6*HAp + 0,4*Nb, observa-se que a densificação é menor, conforme mostram os dados de densidade e de porosidade das figuras 27 e 28, respectivamente. Além disso, o decréscimo da quantidade de nióbio produz uma distribuição mais homogênea da porosidade, provavelmente devido à formação de maior quantidade de óxidos que ocorre na sinterização dos compósitos. Apesar de usar uma única temperatura de sinterização é possível ver o efeito da difusão e este poderá ser melhor explicado ao se analisar as linhas de difusão dos diversos elementos que constituem os compósitos.



Fig. 30: Microestrutura e porosidade para a composição 0,1* HAp + 0,9*Nb nas pressões de compactação: (a) 350 MPa; (b) 450 MPa; (c) 550 MPa; (d) 650 MPa.





(b)



Fig. 31: Microestrutura e porosidade para a composição 0,2*HAp + 0,8*Nb nas pressões de compactação: (a) 350 MPa; (b) 450 MPa; (c) 550 MPa; (d) 650 MPa.



(a)





Fig. 32: Microestrutura e porosidade para a composição 0,3*HAp + 0,7*Nb nas pressões de compactação: (a) 350 MPa; (b) 450 MPa; (c) 550 MPa; (d) 650 MPa.



Fig. 33: Microestrutura e porosidade para a composição 0,4*HAp+ 0,6*Nb nas pressões de compactação: (a) 350 MPa; (b) 450 MPa; (c) 550 MPa; (d) 650 MPa.

A figura 34 mostra os resultados da análise química semiquantitativa empregando-se energia dispersiva de raios – x (EDS), realizado nas amostras sinterizadas a vácuo. Esta análise serve para mostrar de forma qualitativa a presença dos diferentes elementos que fazem parte dos diferentes compósitos produzidos. Observa-se nesta figura apenas os picos preferenciais dos elementos característicos da hidroxiapatita $(Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2)$ e do nióbio puro. Este tipo de análise não permite quantificar de forma exata a porcentagem de cada elemento que fazem parte da composição de cada compósito. Contudo, é possível ver que não há nenhum outro elemento que não sejam os esperados (Ca, P, O, Nb, H). Deve-se esclarecer que o pico preferencial do hidrogênio não é visível, pois o equipamento utilizado não possui resolução suficiente para identificar baixas energias. As análises para os outros compósitos apresentam um comportamento similar e a diferença observada está na intensidade dos picos preferenciais.



Fig. 34: Elementos dos compósitos à base de nióbio puro e hidroxiapatita.

4.1.6.1 – Análise do comportamento de difusão dos diversos elementos dos compósitos à base de nióbio puro.

Uma análise mais detalhada da microestrutura permite avaliar a distribuição dos elementos que constituem os diferentes compósitos. Com esse propósito procurou-se estudar o fenômeno de difusão para os diferentes elementos que formam os materiais em estudo. O tratamento térmico a que foram submetidos os compósitos produz uma melhor homogeneização, tanto da porosidade como dos elementos envolvidos. Para este estudo selecionou-se o compósito 0,1*HAp + 0,9*Nb. Neste material é possível observar a formação de reações entre HAp e o Nb. O fenômeno de difusão foi avaliado numa dada região da amostra e cada elemento analisado foi representado por uma linha que define como este elemento se distribui na região analisada da amostra.

A figura 35 mostra a variação de cada elemento para a composição selecionada. Nas microfotografias a linha amarela indica a região onde foi feita a análise. As análises para todos os elementos foram realizadas na mesma região. As linhas tracejadas indicam o limite superior e inferior da variação de cada elemento. Fica claro que o elemento que aparece de maneira mais homogênea é o oxigênio, conforme mostra a figura 35d. Observa-se também que na região porosa se encontra a maior concentração de nióbio e fósforo. O Cálcio possui maior intensidade na região de maior densificação, porém verificam-se regiões porosas com alta intensidade deste elemento. Este comportamento, provavelmente se deve principalmente ao processo de mistura e homogeneização dos elementos e não ao fenômeno de difusão em

questão. O fenômeno de difusão poderia ser melhor analisado se fosse possível analisar cada partícula de cada elemento e seu entorno, observando a sua interfase que provavelmente pode ser formada durante o processo do tratamento térmico. Além disso, esta análise foi realizada com o propósito de observar regiões que abrangem uma maior área da amostra, justificando assim, a não utilização de maiores magnificações.





(b)



(c) (d) Fig. 35: Análise microestrutural de linha do compósito 0,1*HAp + 0,9*Nb para os elementos: (a) Linha do Nb; (b) Linha do Ca; (c) Linha do P; (d) Linha do O.

4.1.7 – Propriedades térmicas.

4.1.7.1 – Difusividade térmica.

A difusividade térmica do compósito à base de nióbio puro foi obtida com o uso da técnica fotoacústica de célula aberta (descrita no apêndice B). Para cada amostra as medidas foram repetidas por três vezes, obtendo-se um valor final para a difusividade térmica representado pela média destas três medidas. A figura 36 mostra um exemplo do comportamento do sinal fotoacústico em função da frequência de modulação da luz. Observa-

se que o sinal decresce e apresenta diversas regiões com diferentes tendências. Estudos anteriores ⁽¹²⁾ demonstraram que este comportamento, em especial em amostras porosas, ocorre em razão da existência de pelo menos dois mecanismos de geração do sinal fotoacústico, conhecidos como mecanismos de difusão térmica e de efeito termoelástico. Em geral o de difusão é dominante para baixas frequências de modulação, enquanto que o efeito termoelástico predomina em altas frequências. ⁽¹²⁾



Fig. 36: Sinal fotoacústico em função da frequência de modulação da luz.

Nota-se que a escala log-log forneceu um comportamento linear entre o sinal e a frequência de modulação da luz para a região até 30 Hz. Conforme estudos anteriores ⁽¹²⁾, este comportamento pode ser atribuído ao mecanismo de difusão do calor na amostra, ou seja, o de difusão térmica. Para frequências entre 30 e 50 Hz nota-se outra tendência, provavelmente devida ao efeito termoelástico ou expansão térmica, ocorridos em razão da alta porosidade das amostras que podem causar fuga de pressão na célula fotoacústica. Desta forma, para a região a partir de 30 Hz não é possível obter parâmetros confiáveis. Portanto, só utilizaram-se os resultados obtidos para frequências abaixo de 30 Hz para determinar os valores da difusividade térmica das amostras. A tabela 12 mostra um resumo da dependência do sinal fotoacústico (v) em função da frequência, com a dependência de f^{-v} , em que f representa a frequência de modulação da luz e l_s a espessura das amostras. Os valores de v confirmam ⁽¹⁰⁾

que as equações correspondentes ao mecanismo de difusão térmica descrevem o sinal fotoacústico para o método de célula aberta.

	Tabela	i 12: Dep	bendencia do s	sinai ioto	bacustico coi	n <i>j</i> .			
Composição	v	l_s	v	l_s	v	l_s	v	l_s	
x*HAp-(1-x)*Nb	350 MPa	(µm)	450 MPa	(µm)	550 MPa	(µm)	650 MPa	(µm)	
x = 0, 1	-2,57877	450	-2,31067	420	-1,76190	480	-2,40439	500	
x = 0,2	-2,60205	470	-2,28125	450	-2,10442	470	-2,36704	430	
x = 0.3	-2,35219	500	-1,50251	410	-3,03774	450	-2,98121	460	
x = 0.4	-3,14918	450	-2,83591	425	-2,66042	450	-4,51276	480	
x = 0.5	-2,99211	500	-3,38777	390	-3,81972	560	-3,50354	430	
,	,		,		,		,		

Tabela 12: Dependência do sinal fotoacústico com $f^{-\nu}$.

Após todas as amostras serem medidas, os dados foram ajustados com o objetivo de se obter a difusividade térmica. A figura 37 mostra os resultados obtidos. Nota-se que para o intervalo entre 50 e 90 % de Nb e para pressões de compactação entre 550 e 650 MPa, a difusividade térmica teve um aumento da ordem de duas vezes, enquanto que para 350 e 450 MPa esta variação foi inferior. Este comportamento pode ser comparado com a análise microestrutural, que permite correlacionar esta variação com aquelas observadas para a densidade e a porosidade destas amostras. Portanto, os resultados indicam haver correlação entre o comportamento da difusividade térmica e a variação da área superficial de contato entre as partículas que constituem o material poroso.

A difusividade térmica é também dependente da pressão de compactação utilizada. Consequentemente, como a diminuição da porosidade produz uma maior interação entre as partículas que constituem o material, ou seja, aumenta o grau e o número de contato entre as mesmas e estes resultados reforçam mais uma vez que a difusividade térmica é influenciada pela variação da área de contato entre as partículas.

Nota-se que para as demais composições ocorrem tendências lineares de comportamento (representado por retas). Porém, ao se comparar o valor da difusividade térmica encontrada para o compósito à base de nióbio puro com o valor da difusividade da HAp pura ⁽¹³⁾ ($2 * 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$), observa-se que este aumento é decorrência da alta difusividade térmica do nióbio.



Fig. 37: Difusividade térmica das amostras à base de nióbio puro.

4.1.7.2 – Calor específico.

O comportamento do calor específico das amostras à base de nióbio puro foi obtido com o emprego da técnica de calorimetria de relaxação térmica não-adiabática (descrita no apêndice C). A figura 38 mostra os resultados encontrados em função da composição e da pressão de compactação. Observa-se que a pressão de compactação não interfere significativamente no calor específico em uma mesma composição, de forma que a variação está dentro da barra de erro. Porém, variando-se a composição verifica-se que quanto maior a concentração de hidroxiapatita maior o calor específico, com uma variação em torno de 83% em média, para uma mesma pressão. Este comportamento já era esperado, devido ao valor encontrado na literatura para o calor específico da hidroxiapatita e nióbio, conforme mostra a tabela 7. Entretanto, os valores medidos para o calor específico destes compósitos devem ser influenciados pelos diferentes processos que ocorrem na sinterização, podendo haver a formação de novas fases, as quais devem produzir compósitos com propriedades térmicas diferentes dos elementos que compõem os compósitos. Uma melhor interpretação destes resultados deve ser objeto de estudos futuros.



Fig. 38: Calor específico das amostras à base de nióbio puro.

4.1.7.3 – Condutividade térmica.

Com os valores da difusividade térmica (figura 37), da densidade (figura 27) e ainda tendo os valores médios do calor especifico, é possível realizar o calculo da condutividade térmica através da equação $K = \alpha_s \rho C_p$. Observa-se na figura 39 um comportamento similar ao da difusividade térmica em função da concentração de nióbio. Verifica-se que a condutividade térmica devido à porosidade intrínseca é de difícil análise, por falta de modelos específicos para o transporte térmico em um meio poroso, o qual é constituído de pelo menos duas fases, uma de alta densidade e uma porosa ⁽¹⁴⁾. O sistema de duas fases pode produzir uma grande dispersão nos valores da difusividade e da condutividade térmica. A dificuldade experimental se deve ao fato das amostras possuírem poros interligados, causando variações nos parâmetros determinados e até mesmo impossibilitando a realização de algumas medidas.



Fig. 39: Condutividade térmica das amostras à base de nióbio puro.

4.2 – Materiais à base de pentóxido de nióbio (Nb2O5).

4.2.1 – Pentóxido de nióbio (Nb₂O₅) na forma de pó.

Conforme descrito anteriormente, tanto o nióbio puro quanto o óxido de nióbio são materiais que apresentam boa biocompatibilidade e resistência à corrosão. Devido ao fato de que o nióbio puro é um material muito reativo e com alto ponto de fusão, tornou-se conveniente e necessário analisar as características físico-químicas do pentóxido de nióbio, com o propósito de verificar se este material torna mais viável o processo de produção de compósitos. O pentóxido de nióbio é um material menos reativo, possui ponto de fusão menor e por ser mais frágil, pode ser moído junto com o hidroxiapatita. Este processo facilita a formação de reações de estado sólido permitindo a formação de compósitos em vez de produzir apenas mistura e homogeneização dos elementos que compõem o material em estudo.

A figura 40 mostra o DRX do pentóxido de nióbio obtido após tratamento térmico do nióbio puro a 1000°C, com uma taxa de aquecimento e resfriamento de 6°C/min. A utilização do programa computacional X'Pert HighScore possibilitou a identificação, por comparação com as fichas padrão do JCPDS, a presença de uma única fase (JCPDS n° 37-1468), a do

pentóxido de nióbio (Nb₂O₅). Entre os principais óxidos formados pelo nióbio esta fase é a mais estável. Contudo, ao se analisar a ficha do JCPDS n° 37-1468 observa-se que a melhor forma de se obter Nb₂O₅ é aquecendo o nióbio puro a 1300 °C por 3 horas ou a 950 °C de um dia para o outro. Porém, mesmo sem ter seguido esta indicação obteve-se um material puro sem fases adicionais conforme se observa na figura 40. Além disso, a figura 40 mostra ainda os planos cristalográficos que estão identificados índices de Miller, que ajudam a identificar o material. Estes planos cristalográficos foram obtidos por comparação entre a posição 20 do padrão obtido com os da ficha padrão do JCPDS n° 37-1468.



Fig. 40: Nb₂O₅ de partida com tamanho de partículas menores que 37 µm.

Na figura 41 são mostrados os perfis experimental e calculado dos raios-X e refinamento estrutural para o pó de Nb₂O₅ obtidos a partir do refinamento de estrutura. Os critérios de ajuste do refinamento R_p , R_{wp} , $R_{exp} e \chi^2$, parâmetros de rede, além do tamanho de cristalito e microdeformação estão mostrados na tabela 13.



Fig. 41: Padrão de raio-X do Nb₂O₅ após refinamento.

	Pentóxido de nióbio				
Parâmetros	Nb ₂ O ₅				
	Monoclínico - P 2/M				
a (Å)	21,18453 (0,00200)				
b (Å)	3,82548 (0,00032)				
c (Å)	19,37671 (0,00189)				
Vol. (Å ³)	1361.965 (0,216)				
D _{DRX} (nm)	40,1683 (0,000144)				
3	0,01347				
FWHM	0.22538				
$R_p(\%)$	14,7				
R_{wp} (%)	19,4				
R_{exp} (%)	8,03				
χ^{2} (%)	5,84				

Tabela 13: Resultados dos parâmetros refinados para o Nb₂O₅.

Parâmetros Fixos:

 $\alpha = \gamma = 90.00^{\circ}; \beta = 119,85^{\circ}$

Na figura 41 observa-se que o pico representado pelos planos cristalográficos {110}, conforme figura 40, apresenta-se maior que o calculado. Entretanto, este não é o único, como se pode observar a partir da linha que representa a diferença entre os valores experimentais e calculados. Isto justifica o alto valor observado para o R_{wp} contido na tabela 13. Porém, ao se analisar os parâmetros de ajuste do refinamento observa-se que o R_{wp} está abaixo dos 20 % e acima do erro esperado R_{exp} , juntamente com o valor de R_p . Assim, pode-se concluir que o padrão calculado teve uma boa aproximação ao padrão observado. Observa-se também através do parâmetro de rede "a" que o cristal sofre uma pequena expansão, (ao se comparar com a ficha padrão do JCPDS n° 37-1468) enquanto que os demais parâmetros de rede se mantêm praticamente constantes. Consequentemente há um pequeno aumento no volume da célula unitária. Além disso, com relação ao tamanho do cristalito e microdeformação, observam-se valores de cristalito da ordem de duas vezes maiores que os observados para o nióbio puro, com microdeformação chegando a valor da ordem de sete vezes superior ao obtido para o nióbio desidretado. Esta alta microdeformação observada para o Nb₂O₅ pode ser devido este material ser cerâmico, consequentemente, mais frágil que o Nb metálico.

4.2.2 – Caracterização do compósito em pó à base de Nb₂O₅.

Os compósitos de Nb₂O₅ e HAp foram obtidos utilizando-se moagem em moinho de alta energia. A verificação da composição na obtenção do compósito em pó à base de Nb₂O₅ com hidroxiapatita foram feitas por análise de DRX, onde se verificou a diferença de intensidade dos picos preferenciais com a variação da concentração de cada material. Este comportamento está ilustrado na figura 42. Porém, os picos $\{312\}$, $\{411\}$ e $\{-315\}$ do pó de Nb₂O₅, representados na figura 40, se sobrepõe aos picos $\{121\}$, $\{112\}$ e $\{030\}$ da hidroxiapatita, representados na figura 19. O emprego do programa X-Pert High Score possibilita verificar que somente ocorre a presença das fases Nb₂O₅ (JCPDS n° 37-1468) e HAp (JCPDS n° 09-0432). Assim, o material utilizado como matéria prima para a produção do compósito apresenta uma qualidade aceitável para a sua utilização.



Fig. 42: DRX do pó de partida do compósito Nb₂O₅-HAp em que: x*HAp + (1-x)*Nb₂O₅ com x = 0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 1.

O tamanho do cristalito para os compósitos à base de Nb_2O_5 foi obtido a partir da largura a meia altura do pico mais intenso do perfil de DRX para cada fase do compósito, através da equação de Scherrer. Entretanto, a largura a meia altura do pico mais intenso foi obtida através de um aplicativo (Peak Fitting) do programa Origin[®]. Para a fase do pentóxido de nióbio e da hidroxiapatita a análise procedeu-se sobre os planos {110} e {121}, respectivamente. A figura 43 representa estes resultados, de modo que as linhas contínuas e tracejadas são apenas guias visuais. Observa-se para a fase da HAp uma tendência de aumento do cristalito com o aumento da concentração de Nb₂O₅, com uma leve queda entre as composições 60 e 70 % de pentóxido de nióbio. Por outro lado, para a fase do Nb₂O₅ observase que o tamanho de cristalito apresenta um comportamento similar para todas as concentrações. Dentro do intervalo de concentrações considerado, a variação do tamanho do cristalito da HAp chega a ordem de 75% enquanto que para o pentóxido de nióbio esta variação não ultrapassa 3%, ou seja, o Nb₂O₅ possui tamanhos de cristalito bem homogêneos enquanto que a HAp apresenta tamanhos de cristalito de forma bem heterogênea. Este comportamento é bem observado também através da largura a meia altura dos picos preferenciais de cada fase, conforme tabela 14. Observa-se que para o Nb₂O₅ o valor da largura a meia altura do pico mais intenso, FWHM, apresenta pouca variação, ao contrário do que se observa para a HAp. Além disso, novamente se observa que o aumento no tamanho do cristalito tem como consequência à diminuição da largura a meia altura do pico de maior intensidade. Com relação ao cálculo da microdeformação destes compósitos, esta análise foi comprometida, devido à alta heterogeneidade do tamanho de cristalitos da HAp e do Nb₂O₅, impossibilitando obter dados confiáveis que possam determinar uma coerência satisfatória para os fatores propostos nesta análise.



Fig. 43: Tamanho de partícula para os compósitos à base de Nb₂O₅.

$x*HAp + (1-x)*Nb_2O_5$	D _{DRX}	D _{DRX}	FWHM	FWHM	
	Nb ₂ O ₅	НАр	Nb ₂ O ₅	HAP	
$\mathbf{x} = 1$	43,163 (0,00144)	25,799 (0,00231)	0,2129	0,3338	
$\mathbf{x} = 2$	42,815 (0,00143)	32,951 (0,00232)	0,2142	0,2681	
$\mathbf{x} = 3$	41,260 (0,00143)	32,209 (0,00232)	0,2206	0,2739	
$\mathbf{x} = 4$	41,792 (0,00151)	37,538 (0,00231)	0,2184	0,2397	
x = 5	42,218 (0,00146)	45,208 (0,00230)	0,2166	0,2059	

Tabela 14: FWHM e tamanho de partícula para os compósitos à base de Nb₂O

4.2.3 – Propriedades físicas.

4.2.3.1 – Variação dimensional.

A variação dimensional das amostras sinterizadas em atmosfera a ar está mostrada na figura 44. Ao contrário do que se observou para as amostras produzidas à base de nióbio puro e sinterizadas a vácuo, as amostras à base de Nb₂O₅ tiveram contração após sinterização. Isto se justifica, pois o Nb₂O₅ apresenta menor ponto de fusão, consequentemente foi possível

realizar a sinterização das amostras em temperatura próxima a 2/3 da temperatura de fusão do Nb₂O₅, região na qual a sinterização apresenta uma melhor característica. Na figura 44 observa-se que para todas as pressões de compactação a variação dimensional se comporta da mesma forma, ou seja, quanto maior a concentração de Nb₂O₅ menor a variação. Contudo, para 90% de Nb₂O₅ verifica-se que a contração não excede a 1,0%, enquanto que para 50% de Nb₂O₅ a contração pode ultrapassar 5,5%, principalmente na pressão de compactação de 550MPa. Com relação à pressão de compactação, observa-se que este parâmetro não produz uma variação sensível, fato que deixa claro que o efeito da contração se observa com a variação da composição.



Fig. 44: Variação dimensional dos compósitos à base de Nb₂O₅.

4.2.3.2 – Densidade e porosidade dos compósitos à base de Nb₂O₅.

A figura 45 mostra a densidade dos compósitos produzidos à base de Nb₂O₅ e sinterizados a 1000°C. Observa-se que após a sinterização, a densidade das amostras aumenta com a pressão de compactação para todas as composições. Para uma única pressão de compactação, a variação da densidade é pequena. Ainda assim, tanto em função da composição como em função da pressão, a variação não ultrapassa 7%. O valor máximo da densidade ocorre no compósito contendo 70% Nb₂O₅ e compactado a 650 MPa. Acima desta

concentração o efeito da compactação tende a reduzir, proporcionando uma região de estabilização. Por outro lado, vê-se que para os compósitos à base de Nb_2O_5 a densidade é menor que o observado para os compósitos à base de nióbio puro. Isto se justifica, pois o Nb (material metálico) puro possui quase o dobro da densidade do Nb_2O_5 (material cerâmico).



Fig. 45: Densidade dos compósitos à base de Nb₂O₅.

Os resultados apresentados para a porosidade estão mostrados na figura 46. Observase que quanto maior a pressão de compactação, menor é a porosidade. A maior porosidade é observada para as amostras com 90% de Nb₂O₅. Este comportamento é exatamente o oposto ao dos compósitos à base de Nb puro. Contudo, a variação da porosidade também é mínima e para uma mesma pressão de compactação não ultrapassa 8%. Verifica-se também, ao realizar uma comparação entre os compósitos à base de nióbio puro com os compósitos à base pentóxido de nióbio, que os valores máximos encontrados para a porosidade dos compósitos à base de Nb₂O₅ (da ordem de 22 %) são menores que os valores mínimos observados para os compósitos à base de Nb (da ordem de 26 %), consequência de o material ter sido processado via moagem mecânica de alta energia, o que deve reduzir o tamanho de partícula, diminuindo consideravelmente a porosidade e obtendo-se uma melhor sinterização.



Fig. 46: Porosidade dos compósitos à base de Nb₂O₅.

4.2.4 – Propriedades mecânicas.

4.2.4.1 – Microdureza.

Os resultados relativos à microdureza estão mostrados na figura 47. Observa-se a menor dureza para a composição com 90% de Nb₂O₅. Pode-se observar que a pressão de compactação interfere significativamente na microdureza independente da composição, pois quanto maior a pressão de compactação maior a dureza do material. Estes resultados estão de acordo com o observado na porosidade. Além disso, os compósitos produzidos à base de Nb₂O₅ possuem uma microdureza consideravelmente superior aos compósitos à base de nióbio puro, consequência de uma melhor sinterização. Deve-se ressaltar que a melhor resposta a microdureza ocorre para a composição de 50% e este efeito é bem visível com exceção para o compósito compactado a 350MPa, onde a microdureza é mais pronunciada para a concentração de 70%. Nesta concentração observa-se que todos os compósitos apresentam um comportamento diferenciado, ou seja, as curvas dos dados experimentais que correspondem à microdureza apresentam uma ligeira tendência de crescimento, embora menores do que os valores obtidos para a composição $0,5^*HAp + 0,5^*Nb_2O_5$. Outro aspecto que deve ser levado em consideração é a diferença significativa entre os valores obtidos desta

propriedade para os diferentes compósitos: $x^{*}HAp + (1-x)^{*}Nb e x^{*}HAp + (1-x)^{*}Nb_{2}O_{5}$. Uma análise comparativa permite verificar que a utilização do pentóxido de nióbio produz melhora na microdureza, podendo atingir valores da ordem de três vezes para os máximos medidos e da ordem de dezoito vezes para os mínimos. Provavelmente esta diferença se deva a formação de um compósito cerâmico com uma estrutura mais homogênea à medida que aumenta a adição de HAp. Este comportamento é evidente na análise da microestrutura do compósito.



Fig. 47: Microdureza dos compósitos à base de Nb₂O₅.

4.2.4.2 – Análise de fratura dos compósitos à base de Nb₂O₅.

No desenvolvimento de componentes ou estruturas para qualquer aplicação exige-se, com frequência, que as falhas sejam minimizadas. Dessa forma, torna-se importante compreender a mecânica das diferentes modalidades de falhas e dentre estas, a fratura corresponde a um parâmetro importante que deve se levar em consideração na fabricação de peças utilizadas em implante. As microfotografias da fig. 48 representam os compósitos que foram compactados a uma pressão de 650 MPa. Estas microfotografias mostram que o material estudado é frágil, e em todos os compósitos observa-se que a fratura ocorre de forma intergranular. Ou seja, a fratura ocorre ao longo dos contornos de grão indicando que as forças de coesão que mantêm ligados os átomos superficiais de cada partícula em contato formando os pescoços, não são totalmente efetivas.

Esta analise pode ser utilizada para avaliar a porosidade interconectada das amostras sinterizadas. Observa-se que para a pressão de compactação de 650 MPa os compósitos apresentam uma porosidade interconectada bem definida. Entretanto, esta não foi quantificada, mas observa-se que algumas composições apresentam porosidades interconectadas mais pronunciadas do que as outras. Por exemplo, os compósitos: $0,5*HAp + 0,5*Nb_2O_5 e 0,1*HAp + 0,9*Nb_2O_5$ apresentam poros interconectados com tamanho que variam entre 2 a 4 µm.





(d) (e) Fig. 48 Análise microestrutural de fratura do compósito x*HAp + (1-x)*Nb₂O₅ na pressão de 650 MPa com: (a) x = 0,5; (b) x = 0,4; (c) x = 0,3 ; (d) x = 0,2; (e) x = 0,1.

4.2.5 – Estudo microestrutural dos compósitos à base de Nb₂O₅.

As figuras de 49 a 53, obtida com a técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV), mostram a evolução morfológica da porosidade dos compósitos à base de Nb₂O₅ sinterizados em atmosfera de ar. Estas microfotografias mostram que para cada composição o efeito da pressão de compactação é similar, ou seja, quanto maior a pressão, maior é a tendência a densificação e, consequentemente, menor é a porosidade. Uma observação interessante é a redução da porosidade, talvez devida ao fato de que este compósito foi obtido pelo processo de moagem em um moinho de alta energia. Este procedimento pode reduzir o tamanho das partículas e aumentar a área de contato entre elas, além de possibilitar a

ocorrência de reações de estado sólido ou químico, que podem acelerar o processo de difusão, condição que é apropriada para a formação dos compósitos.



Fig. 49: Microestrutura e porosidade para a composição 0,1*HAp – 0,9*Nb₂O₅ nas pressões de compactação: (a) 350 MPa; (b) 450 MPa; (c) 550 MPa; (d) 650 MPa.



Fig. 50: Microestrutura e porosidade para a composição 0,2*HAp – 0,8*Nb₂O₅ nas pressões de compactação: (a) 350 MPa; (b) 450 MPa; (c) 550 MPa; (d) 650 MPa.





(c) (d) Fig. 51: Microestrutura e porosidade para a composição 0,3*HAp – 0,7*Nb₂O₅ nas pressões de compactação: (a) 350 MPa; (b) 450 MPa; (c) 550 MPa; (d) 650 MPa.



Fig. 52: Microestrutura e porosidade para a composição 0,4*HAp + 0,6* Nb2O5 nas pressões de compactação: (a) 350 MPa; (b) 450 MPa; (c) 550 MPa; (d) 650 MPa.



Fig. 53: Microestrutura e porosidade para a composição 0,5*HAp – 0,5*Nb₂O₅ nas pressões de compactação: (a) 350 MPa; (b) 450 MPa; (c) 550 MPa; (d) 650 MPa.

A figura 54 mostra os resultados obtidos via análise química semiquantitativa das amostras sinterizadas em atmosfera a ar. Todos os compósitos analisados apresentam o mesmo comportamento. Os picos que não foram identificados se referem à camada de ouro depositada via "sputtering" sobre as amostra. Esta camada foi depositada para se obter a condutividade elétrica necessária para permitir a análise via microscopia eletrônica de varredura (MEV) e a análise química via energia dispersiva de raios X (EDS).



Fig. 54: Elementos dos compósitos à base de Nb_2O_5 e hidroxiapatita.

4.2.5.1 – Análise do comportamento de difusão dos diversos elementos dos compósitos à base de Nb₂O₅.

Uma análise mais detalhada da microestrutura permite avaliar a distribuição dos elementos que constituem os compósitos à base de Nb₂O₅. O estudo do fenômeno de difusão que ocorre tanto nos processos de moagem como no de sinterização foi realizado no compósito de composição $0,1*HAp + 0,9*Nb_2O_5$. Este fenômeno foi avaliado numa dada região da amostra e cada elemento analisado foi representado por uma linha que define como este elemento se distribui na região analisada. A região escolhida para este tipo de análise é constituída de áreas altamente densas e áreas com porosidade bem definida.

A figura 55 mostra a variação de cada elemento para a composição selecionada. Nas microfotografias a linha amarela indica a região onde foi feita a análise. A região escolhida para esta análise é a mesma para todos os elementos dos compósitos. As linhas tracejadas representam o limite superior e inferior da variação de cada elemento. Nota-se a partir destes resultados que as técnicas utilizadas na produção dos compósitos em estudo induzem uma distribuição bem homogênea de todos os elementos e este comportamento é observado, tanto na área porosa como na altamente densa.



Fig. 55: Análise microestrutural de linha do compósito 0,1*HAp + 0,9*Nb₂O₅ para os elementos: (a) Nb; (b) P; (c) Ca ; (d) O.

4.2.6 – Propriedades térmicas

4.2.6.1 – Difusividade térmica

A difusividade térmica para os compósitos à base de Nb₂O₅ está mostrada na figura 56. Observa-se que a variação nos seus valores é da ordem de duas vezes para os compósitos compactados a 650 MPa e tende a diminuir à medida que reduz a pressão de compactação. Este comportamento também é observado ao se realizar ajuste linear (representado pelas retas) da difusividade térmica para todas as composições. Observa-se uma flutuação no comportamento ao considerar todas as composições, mas com menor intensidade em comparação com os compósitos à base de nióbio puro. Isto se deve provavelmente a porosidade das amostras que são menores para os compósitos à base de Nb₂O₅.



Fig. 56: Difusividade térmica das amostras à base de Nb₂O₅.

4.2.6.2 – Calor específico.

Os valores do calor específico das amostras à base de Nb₂O₅ estão mostrados na figura 57. Observa-se que a pressão de compactação não interfere de maneira significativa em uma mesma composição, como observado anteriormente para os compósitos à base de nióbio puro. Além disso, o calor específico para as composições com 30, 40 e 50 de HAp apresenta uma pequena mudança. A variação observada não é influenciada pela quantidade adicionada de Nb₂O₅ e nem pela pressão de compactação. Observa-se que nos outros compósitos estudados, o calor específico muda em função dos parâmetros citados anteriormente, sendo da ordem de 25 % para os compósitos com Nb₂O₅ e de 83 % para os com nióbio puro. As diferenças observadas para este parâmetro, nos compósitos estudados, em comparação aos dados encontrados na literatura, são devidas a vários efeitos e dentre estes se destacam o processo de moagem, o tratamento térmico, a formação de novos compósitos com propriedades térmicos diferenciadas e que ao aplicar a lei das misturas, provavelmente proporcionam a obtenção de um compósito com calor específico um pouco superior aos dos elementos envolvidos na obtenção do compósito.



Fig. 57: Calor específico das amostras com Nb₂O₅.

4.2.6.3 – Condutividade térmica.

A condutividade térmica das amostras com Nb₂O₅ foram obtidas da mesma forma que para os compósitos com nióbio puro e apresentam um comportamento similar ao da difusividade térmica.



Fig. 58: Condutividade térmica dos compósitos à base de Nb₂O₅.

Do ponto de vista do comportamento térmico, o pentóxido de nióbio (Nb₂O₅) produz um efeito interessante, principalmente nos compósitos compactados a uma pressão superior a 350 MPa, onde se observa uma certa tendência de crescimento, tanto com a composição como com a pressão de compactação. Era de se esperar que uma maior pressão de compactação acarretasse uma resposta significativa nas propriedades térmicas, mas isto só ocorreu nos compósitos à base de pentóxido de nióbio. Para estes compósitos, o melhor comportamento ocorre no compósito compactado a 650 MPa e de forma geral, estes compósitos atingem um valor máximo na composição de $0,2*HAp+0,8*Nb_2O_5$.

4.3 – Bibliografia.

- Schober, T., Wenzl, H., "Hydrogen in Metals I. Topics in Applied Physics", 29, Springer-Verlag, Berlin, 64-65, 1978.
- 2. Klung, H. & Alexander, L., X-ray diffraction procedures, New York, EUA, Wiley Ed., 1974.
- 3. Williamson, G.H., Hall, W.H., "X-ray line broadening from filed aluminium and wolfram", *Acta metallurgica*, 1, 1953.
- Prado da Silva, M.H., et al., "Recobrimentos de titânio com fosfatos de cálcio de relevância biológica pelo processo de deposição eletrolítica", *Revista Matéria*, 7, n.2, 1-4, 2002.

- 5. Arinzeh, T.L., et al., "A comparative study of biphasic phosphate ceramics for human mesenchymal stem-cell-induced bone formation", *Biomaterials*, 26, 3631-3638, 2005.
- Alfanas, C. S., et al., "Teste de biocompatibilidade, aplicação e obtenção de novos materiais a partir do Nióbio", 25° Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química – SBQ.
- 7. Souza, L.A., "Fosfatos de cálcio aditivados com fosfatos de nióbio(V): Análise por difração de raios-X e de biocompatibilidade com eritrócitos humanos", Dissertação de mestrado apresentada ao programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais da Universidade Estadual de Ponta Grossa, 2008.
- Determination of density of Compacted or Sintered metal Powders. MPIF Standard, n°42, 1986.
- 9. Ranganath, S., "A Review on Particulate-Reinforced Titanium Matrix Composites", *Journal of Materials Science*, 32, 1-16, 1997.
- Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDF), International Centre for Diffraction Data (ICDD). PCPDFW in Data Base, 1997).
- 11. hppt://www.wikipedia.org/wiki/nióbio, acessado em 10/01/2009.
- Astrath, F.B.G., "Determinação de propriedades térmicas de materiais odontológicos utilizando a técnica fotoacústica com célula aberta", Dissertação de mestrado apresentada ao Departamento de Física da Universidade Estadual de Maringá – PR. 2007.
- 13. Coelho, T.M., et al., "Thermal properties of natural nanostructured hydroxyapatite extracted from fish bone waste", *J. Appl. Phys.* 101, 084701, 2007.
- 14. Silva, E.N., "Aplicação de métodos fototérmicos para análise de propriedades ópticas e térmicas de polímeros impregnados, pastilhas metálicas e de revestimentos acrílicos", Tese de doutorado apresentada ao Departamento de Física da Universidade Estadual de Maringá PR. 2005.

5 – CONCLUSÕES.

Em conclusão, as técnicas de produção e de caracterização utilizadas permitiram realizar correlação entre as propriedades físico-mecânica, microestrutural e térmicas das amostras, além de sugerir um novo procedimento de sintetização que pode minimizar os custos de produção dos compósitos propostos.

Os resultados mostraram que:

- A pressão de compactação, tanto para o compósito à base de nióbio puro como para o compósito à base de pentóxido de nióbio, induz aumento na densificação e na microdureza;
- A variação dimensional dos compósitos produzidos não sofre variação significativa devido à pressão de compactação, que só ocorre em função da composição dos compósitos;
- A adição tanto de nióbio puro como de pentóxido de nióbio nos compósitos compactados e sinterizados resulta em materiais frágeis e como consequência a presença de fraturas do tipo intergranular;
- As análises de raios X do compósito em pó e do sinterizado mostram não haver formação de fases espúrias nos compósitos produzidos;
- O refinamento via método de Rietveld evidencia que as características básicas de simetria não se alteram após mistura e homogeneização dos pós.
- As linhas de difusão dos compósitos sinterizados indicam uma distribuição bem homogênea de todos os elementos que os compõem;

Com relação à melhoria das propriedades físico-mecânica, microestrutural e térmicas obteve-se que:

- A composição e a pressão de compactação influenciam as propriedades físicas e mecânicas, bem como, a microestrutura dos compósitos.
- A adição de nióbio puro não resulta em melhora significativa das propriedades físico-mecânicas e a utilização de vácuo na sinterização exige altas temperaturas de sinterização, devido ao alto ponto de fusão do nióbio.
- As amostras à base de pentóxido de nióbio sofrem contração após a sinterização, ao contrário do que se observa para as amostras produzidas à base de nióbio puro e sinterizadas a vácuo.
- 4. Os compósitos à base de Nb₂O₅ apresentam densidades menores do que o observado para os compósitos à base de nióbio puro, fato que pode permitir a produção de peças de implantes mais leves, ainda que a porosidade não ultrapassa 22 %, enquanto que para os compósitos à base de nióbio puro atinge 50 %.
- 5. Os compósitos à base de Nb₂O₅ apresentaram microdurezas consideravelmente maiores do que os à base de nióbio puro, consequência da maior facilidade de sinterização. Esta propriedade pode atingir valores da ordem de três vezes para os máximos medidos e da ordem de dezoito vezes para os mínimos em comparação com os valores medidos para os compósitos à base de nióbio puro.
- Ocorre pequeno aumento da difusividade térmica à medida que se diminui a concentração de HAp;
- 7. A pressão de compactação não interfere significativamente no calor específico para uma mesma composição. Porém, quanto maior a concentração de hidroxiapatita maior o calor específico. Nos compósitos à base de Nb₂O₅, a partir de 30 % de HAp, o calor específico não apresenta variação significativa;
- 8. A condutividade térmica das amostras produzidas apresentou comportamento similar ao observado na difusividade.

Com relação à diminuição de custos de produção do compósito proposto, observou-se que:

- A técnica de moagem em moinho de alta energia utilizada para produzir o compósito à base de pentóxido de nióbio não altera a estrutura cristalina dos elementos que compõem os compósitos e possibilita melhorar as propriedades físico-mecânicas e a microestrutura;
- A utilização do pentóxido de nióbio possibilita a sinterização em temperaturas em torno de 1000°C e em atmosfera de ar. Isto ocorre devido à baixa temperatura de fusão do pentóxido de nióbio.
- 3. A baixa temperatura de sinterização e a utilização de um forno sem controle de atmosfera reduzem o custo de produção dos compósitos, indicando que com um mínimo de infra-estrutura e baixo consumo de energia é possível produzir peças de implantes que apresentem características de um material biocompatível.

5.1 – Perspectivas de trabalhos futuros.

A necessidade de uma completa caracterização destes materiais compósitos abre um grande número de possibilidades de estudos. Com relação à microestrutura dos compósitos produzidos, temos:

- Análise química quantitativa dos compósitos à base de pentóxido de nióbio, antes e após processo de sinterização;
- Determinação da microdeformação destes materiais compósitos;

Com relação à caracterização de propriedades biomecânicas:

- Estudo das propriedades mecânicas, tais como: resistência à tração; módulo elástico;
- Estudo quantitativo de fratura;

Com relação à biocompatibilidade destes materiais, torna-se necessário um estudo relativo ao crescimento da hidroxiapatita sobre as peças de implantes:

- In vitro;
- In vivo

6 – APÊNDICES.

A - Processo de hidretação e desidretação.

Existem vários métodos para a produção de metais em pó $^{(1,2)}$. Entretanto, para materiais constituintes de partículas na forma de pó com alta ductilidade e tamanhos de partículas superiores a 37 µm, como o nióbio puro utilizado, os métodos convencionais não são adequados. Assim, antes de realizar o processo de moagem, é necessário tornar o material mais frágil.

Evidências experimentais têm demonstrado, no decorrer dos últimos 25 anos, que absorção de hidrogênio por materiais dúcteis produz a sua fragilização, fato que facilita a sua redução à forma de pó ⁽³⁾. Assim, metais como o nióbio, titânio, etc., podem absorver uma quantidade apreciável de hidrogênio em condições adequadas, tornando-os frágeis e quebradiços ⁽⁴⁾.

O material pré-selecionado é submetido ao processo de hidretação com o propósito de obter partículas com tamanhos menores do que 37 μ m. O processo de hidretação é realizado sistematicamente e devido à capacidade do reator empregado, cada hidretação permitia a utilização de 20 gramas do material pré-selecionado. O reator é constituído de um tubo de aço inoxidável de 316L⁽²⁾.

O método consiste em criar uma atmosfera de vácuo com pressão em torno de 370 torr por 12 horas para remover possíveis resíduos, impurezas e para verificar vazamentos no sistema. Após uma primeira verificação, o sistema é aquecido a 400°C para dar início a hidretação. Estando estabilizada a pressão de vácuo, injeta-se hidrogênio no sistema até a pressão atingir próximo de 6000 torr. Em seguida, fecha-se a entrada de hidrogênio e aguardam-se alguns minutos para que a queda de pressão comece. A pressão então decai drasticamente e estabiliza-se próximo de 400 torr. Este processo é repetido algumas vezes até se observar que a taxa de decaimento da pressão diminui e estabiliza.

O sistema experimental onde é realizada a hidretação do material está mostrado na figura 59.



Fig. 59: Esquema do sistema experimental utilizado⁽²⁾.

Após a hidretação do material procede-se a moagem do mesmo em moinho de alta energia, com o intuito de diminuir o tamanho das partículas e, quando necessário, deve-se realizar a desidretação do mesmo. O processo de desidretação é similar ao processo de hidretação. Após estabilizar a pressão dentro do sistema em 370 torr e elevar a temperatura a 400°C a pressão começa a aumentar, pois o nióbio libera hidrogênio. Neste momento é necessário estabilizar novamente a pressão em torno de 370 torr e aguardar a pressão aumentar novamente. Repete-se o processo até a pressão estabilizar e não aumentar mais.

B - Célula fotoacústica aberta (OPC).

Nesta técnica o sinal fotoacústico é detectado por um microfone de eletrodo de volume mínimo, proposto por da Silva e outros ⁽⁵⁾, sendo que uma de suas principais vantagens está no baixo custo do microfone. A amostra a ser analisada é fixada diretamente sobre um microfone comercial de eletrodo formando a célula fotoacústica ⁽⁶⁾. Quando a luz modulada incide sobre a amostra e gera calor na sua superfície, a flutuação periódica da temperatura faz variar a pressão na câmara de ar e esta pressão é detectada pelo microfone. A figura 60 ilustra a célula utilizada.



Fig. 60: (a) Esquema da célula fotoacústica aberta (OPC); (b) Esquema do microfone de eletreto ⁽⁷⁾.

A luz modulada pode ser tanto um laser He-Ne como também uma lâmpada de tungstênio entre outras fontes de radiação, uma vez que esta técnica é baseada na absorção superficial de luz na condição em que o coeficiente de absorção óptica é representado por uma função delta denominado βs. Consequentemente, um sinal PA é induzido pelo calor gerado na superfície da amostra que, ou se propaga através da mesma até atingir e aquecer o gás via mecanismo de difusão térmica, ou induz flexão termoelástica em razão das bordas estarem presas no suporte.

O modelo teórico para o mecanismo de difusão térmica para esta célula aberta é o mesmo descrito por Rosencwaig-Gersho^(8,9) para a determinação de flutuações periódicas da pressão na célula fotoacústica. Resolvendo-se o conjunto de equações de difusão térmica acopladas, a expressão geral para o sinal fotoacústico no modelo RG, na configuração de iluminação traseira, em que a absorção ocorre na superfície da amostra, resulta em:

$$\delta P = \frac{\gamma P_0 I_0(\alpha_s \alpha_g)^{1/2}}{2\pi l_g T_0 K_s f} \frac{e^{j(\omega t - \frac{\pi}{2})}}{senh(\sigma_s l_s)} \tag{A.1}$$

Para uma amostra termicamente fina (TF), μ s >> *l*, a equação se reduz a:

$$\delta P = \frac{\gamma P_0 I_0(\alpha_g)^{1/2} \alpha_s}{(2\pi)^{3/2} l_g T_0 l K_s f^{3/2}} e^{j(\omega t - \frac{3\pi}{4})}$$
 A.2

Em que µs é o comprimento de difusão térmica da amostra.

Isto implica que a amplitude do sinal fotoacústico decresce com $f^{-3/2}$ quando se aumenta a freqüência de modulação. Para o caso termicamente grosso (TG), μ s << l, a amplitude de oscilação da temperatura na interface amostra-gás se reduz à equação:

$$\delta P = \frac{\gamma P_0 I_0(\alpha_s \alpha_g)^{1/2}}{\pi l_g T_0 K_s f} exp\left[-l\left(\frac{\pi f}{\alpha_s}\right)\right] e^{j(\omega t - \frac{\pi}{2} - l\alpha_s)} \qquad A.3$$

Na equação A.3 observa-se que para uma amostra termicamente grossa, a amplitude do sinal fotoacústico decresce exponencialmente com $f^{1/2}$. Desta forma:

$$S = \frac{A}{f} \exp(-b\sqrt{f}) \qquad A.4$$

$$b = \sqrt{\frac{\pi l^2}{\alpha_s}} \qquad A.5$$

Neste caso, a difusividade térmica α_s pode ser obtida do ajuste do sinal fotoacústico pelo coeficiente *b* na equação *A.5*.

A partir da dependência do sinal fotoacústico com a freqüência de modulação pode-se perceber o mecanismo predominante na geração do sinal fotoacústico e, ajustando a expressão teórica aos dados experimentais com a expressão teórica referente a este mecanismo, determinar a difusividade térmica do material.

C - Calor específico (_{Cp}).

As medidas de calor específico foram realizadas em um calorímetro baseado no método de relaxação térmica. Este método consiste em analisar a variação da temperatura na amostra, em função do tempo, após a aplicação de um pulso de calor no substrato, onde a amostra é fixada ⁽¹⁰⁾. O substrato está fixado ao reservatório térmico por meio fios de cobre. Um esquema de montagem é mostrado na figura 61.



Fig. 61: Montagem experimental para medidas de Cp com detalhes do calorímetro⁽¹¹⁾.

Nesta montagem, um laser de diodo (Coherent, modelo 31-1050, 635 nm, potência de até 6mW) é utilizado para gerar uma diferença de temperatura entre o sistema (substrato + amostra) e o reservatório térmico. Essa diferença de temperatura é medida utilizando-se um termopar diferencial conectado a um nanovoltímetro da marca Keithley, modelo 2182. Um controlador de temperatura (Lakeshore, modelo 340) é responsável pela leitura da temperatura do reservatório térmico e pelo controle de temperatura deste. Todo o processo é controlado pelo microcomputador através de uma interface do tipo GPIB. A partir do ajuste das curvas de relaxação térmica pode-se obter o valor da capacidade térmica do sistema, e assim obter o valor do calor específico da amostra.

Para realizarmos a análise dos dados, consideremos o sistema (reservatório térmico + substrato) a uma temperatura T_0 . Se fornecermos potência ao substrato através do laser de diodo, parte desta energia será absorvida pelo substrato, aquecendo-o, ocasionando uma diferença de temperatura entre este e o sistema. Além disso, parte desta energia será transferida para o reservatório através dos fios que sustenta o substrato, do ar que envolve o mesmo e através da radiação térmica. Assim teremos:

$$P = C \frac{d\Delta T}{dt} + K \Delta T \qquad A.6$$

Em que:

P é a potência total absorvida.

C é a capacidade térmica do sistema.

K é a condutância efetiva total do sistema.

 ΔT é a diferença de temperatura entre o substrato e o reservatório térmico.

Conforme o substrato absorve energia, há também um aumento do ΔT e, conseqüentemente um aumento da quantidade de energia térmica transferida para o reservatório térmico. Após um longo período de tempo, o sistema entra em regime estacionário, no qual a energia fornecida ao substrato é transferida ao reservatório. A partir deste instante a diferença de temperatura ficará estável, assim temos:

$$P = K \varDelta T_{\max} \qquad A.7$$

Se neste instante interrompermos a potência do laser, os fios conduziram apenas a energia que ficou acumulada ($C\Delta T$) no substrato. Considerando P = 0 na equação A.6 temos:

$$C\frac{d\Delta T}{dt} + K\,\Delta T = 0 \tag{A.8}$$

Conforme os fios conduzem calor a diferença de temperatura entre o substrato e o reservatório diminui gradativamente, até chegar a $T(t)=T_0$ seguindo a equação:

$$\Delta T = \Delta T_{\max} \exp(-t/\tau) \tag{A.9}$$

Definindo o tempo de relaxação como $\tau = C/K$, conhecendo a potência absorvida pelo substrato e medindo a diferença de temperatura máxima ΔT_{max} , obtemos a condutância térmica (K) usando A.7. Pelo ajuste da curva de decaimento e pelo ajuste da curva de decaimento $\Delta T(t) \times t$ podemos determinar o valor do tempo τ . Desta forma, usando as equações A.7 e o tempo de relaxação determina-se a capacidade térmica (C) do substrato, dada por:

$$C = \tau K = \frac{\tau P}{\Delta T \max} \qquad A.10$$

Fixando a amostra no substrato (com pasta térmica), a capacidade térmica do sistema e consequentemente o tempo de relaxação aumentarão. A partir do ajuste numérico da curva do

decaimento de temperatura do sistema (amostra – substrato) é possível obter os parâmetros $\Delta T_{\text{sistema}}$ e τ_{sistema} . Com esses parâmetros e conhecendo a capacidade térmica do substrato determina-se o calor específico da amostra, dado por:

$$c_{amostra} = \frac{C_{sistema} - C_{substrato}}{Massa_{amostra}} = \frac{\frac{P\tau_{sistema} - P\tau_{substrato}}{\Delta T_{sistema} - P\tau_{substrato}}}{Massa_{amostra}} \qquad A.11$$

A potência absorvida é determinada via medida de uma amostra padrão de alumínio, através da equação *A.10*, de modo que:

$$P = \frac{C_{padrão}}{\left(\frac{\tau_{total}}{\Delta T_{total}} - \frac{\tau_{subs}}{\Delta T_{subs}}\right)} \qquad A.12$$

Portanto, conhecendo a potência absorvida pelo substrato a partir das curvas de decaimento e de posse da capacidade térmica do sistema e do substrato, determina-se o calor específico por meio da equação *A.11*.

D - Revisão bibliográfica.

- 1. Lenel, F.V., "Power Metallurgy. Principles and Applications", Metal Powder Industries Federation, Princeton, New jersey, 1980.
- Lima, W.M., Colucci, C.C., Weinand, W.R., AMPT01, New Developments on Powder Technology, 3, 1243-1249, 2001.
- 3. Liang, Y., et al., "Effect of hydrogen trapping on void growth and coalescence in metals and alloys", *Mechanics of Materials*, 40, 115–132, 2008.
- 4. Maeland, A.J., "Survey of the different types of hydrides", Proceedings of an International Symposium, held in Geilo, Norway, 1977.
- 5. Da Silva, M.D., Bandeira, I.N., Miranda, L.C., "Open-cell photoacoustic radiation detector", J. Phys. E: Sci. Instrum, 20, 1476-1478, 1987.
- 6. Perondi, L.F., Miranda. L.C., "Potoacoustic measurement of thermaldiffusivity of polymer foils", *Journal of applied physics*, 62 (7), 2955-2959, 1987.
- Velasco, D.S., "Modelo teórico para a técnica de dois feixes aplicado a amostra de duas camadas", Dissertação de mestrado apresentada ao Departamento de Física de Maringá – PR, 2005.

- Rosencwaig, A., Gersho, A., "Photoacoustic Effect with Solids: A Theoretical Treatment", Science, 190, 556, 1975.
- 9. Rosencwaig, A., Gersho A., "Theory of the photoacoustic effect with solids", *Journal of Applied Physics*, 47 (1), 64, 1976.
- Medina, A.N., Caldeira, A.M.F., Bento, A.C., Baesso, M.L., Sampaio, J.A., Catunda, T., Gandra, F.G., "Thermal relaxation method to determine the specific heat of optical glasses", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1-3, 299-305, 2002.
- Steimacher, A., "Desenvolvimento e caracterização de vidrosaluminosilicatos de cálcio dopados com Nb3+", Tese de doutorado apresentada ao Departamento de Física de Maringá –PR, 2008.