



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ

PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

José Adauto da Cruz

**ESTUDO DO EFEITO DA COMPOSIÇÃO E DA TEMPERATURA DE
SINTERIZAÇÃO NAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS DO COMPÓSITO
HAp/Nb₂O₅ E DA EVOLUÇÃO DAS FASES DA BIOCERÂMICA HAp/β-TCP
EM OSSOS DE PEIXE CALCINADOS EM FUNÇÃO DA IDADE**

Orientador: Prof. Dr. Antônio Medina Neto
Co-orientadores: Prof. Dr. Wilson Ricardo Weinand e
Prof. Dr. Walter Moreira Lima

Maringá, 29 de maio de 2018

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

JOSÉ ADAUTO DA CRUZ

**ESTUDO DO EFEITO DA COMPOSIÇÃO E DA TEMPERATURA DE
SINTERIZAÇÃO NAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS DO COMPÓSITO
HAp/Nb₂O₅ E DA EVOLUÇÃO DAS FASES DA BIOCERÂMICA HAp/β-TCP
EM OSSOS DE PEIXE CALCINADOS EM FUNÇÃO DA IDADE**

Maringá – PR, 29 de maio de 2018

JOSÉ ADAUTO DA CRUZ

**ESTUDO DO EFEITO DA COMPOSIÇÃO E DA TEMPERATURA DE
SINTERIZAÇÃO NAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS DO COMPÓSITO
HAp/Nb₂O₅ E DA EVOLUÇÃO DAS FASES DA BIOCERÂMICA HAp/β-TCP
EM OSSOS DE PEIXE CALCINADOS EM FUNÇÃO DA IDADE**

Tese apresentada à Universidade Estadual de Maringá, como requisito parcial para a obtenção do título de doutor em física.

Orientador: Prof. Dr. Antônio Medina Neto
Co-orientadores: Prof. Dr. Wilson Ricardo Weinand e
Prof. Dr. Walter Moreira Lima

Maringá – PR.
CATALOGAÇÃO NA PUBLICAÇÃO

Deverá ser impressa no verso da folha de rosto.

Para confecção da ficha catalográfica o aluno deverá levar um exemplar impresso da dissertação ou tese à Biblioteca Central da UEM. Para fazer o agendamento e obter informações, acesse o link: <http://www.bce.uem.br/sib/catalogação.php>

E-mail: bce-pte@uem.br

Fone: (44) 3011- 4387

JOSÉ ADAUTO DA CRUZ

**ESTUDO DO EFEITO DA COMPOSIÇÃO E DA TEMPERATURA DE
SINTERIZAÇÃO NAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS DO COMPÓSITO
HAp/Nb₂O₅ E DA EVOLUÇÃO DAS FASES DA BIOCERÂMICA HAp/β-TCP
EM OSSOS DE PEIXE CALCINADOS EM FUNÇÃO DA IDADE**

Tese apresentada à Universidade Estadual
de Maringá, como requisito parcial para a
obtenção do título de doutor em física.

Aprovado em: 29 de maio de 2018

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. **Antônio Medina Neto**
Universidade Estadual de Maringá – Pr

Prof. Dr. **Wilson Ricardo Weinand**
Universidade Estadual de Maringá – Pr

Prof. Dr. **Walter Moreira Lima**
Uningá – Maringá – Pr

Prof. Dra. **Neide Kazue Kuromoto**
Universidade Federal do Paraná – Pr

Prof. Dr. **Ivair Aparecido dos Santos**
Universidade Estadual de Maringá – Pr

**Dedico este trabalho a nossa família:
Sueli (esposa), Thiago (Micheli e neto Miguel Antônio) e Renan (filhos).**

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao meu orientador Medina não só pela constante orientação neste trabalho, mas, sobretudo, pela sua amizade e compreensão;

Ao Professor Wilson pela sua grandiosa colaboração, acompanhamento e participação efetiva em todo o desenrolar da tese;

Ao Professor Walter por me proporcionar o início de tudo e sempre com suas ótimas ideias relativo ao futuro das coisas;

Aos meus grandes amigos Professores Evangelista e Palangana pelo apoio incontestado e incentivo sempre;

Aos Profs. Ivair, Luiz Cótica e Gustavo por estarem sempre dispostos a colaborar e pelas suas valorosas contribuições;

Aos colegas de laboratório da equipe dos Profs. Ivair e Luiz Cótica;

Aos colegas do laboratório de FTIR e Raman em especial ao Fernando (técnico) e ao Pablo (pós-graduando);

Aos colegas de laboratório da equipe do Prof. Andrea;

Aos colegas que de uma forma ou de outra contribuíram;

Gostaria de agradecer também a Mônica da secretaria da Pós Graduação em física que sempre esteve disposta em nos atender;

A todo o pessoal da Comcap/UEM;

A todos os amigos da UEM em Floriano e Diamante do Norte;

Às colegas estudantes de Engenharia Química do Laboratório de Biomateriais Raissa, Carol, Natália e Laura;

À Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM) por ceder o Nióbio e o Óxido de Nióbio.

À CAPES, ao CNPq, à Fundação Araucária e ao FINEP pelo suporte financeiro deste trabalho.

Ao meu querido “pai do céu” por proporcionar e me permitir adentrar nessa natureza fantástica na tentativa de entender essa parte de Sua criação.

**Não sabendo que era impossível, ele foi lá e fez.
Jean Cocteau.**

Sumário

| | |
|---|-----------|
| CAPA DA TESE..... | 0 |
| Sumário | 5 |
| RESUMO | 7 |
| ABSTRACT..... | 8 |
| 1. INTRODUÇÃO | 9 |
| 2. OBJETIVOS | 14 |
| 2.1. OBJETIVO GERAL | 14 |
| 2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS | 14 |
| 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA..... | 15 |
| 3.1. INTRODUÇÃO..... | 15 |
| 3.2. TECIDOS ÓSSEOS..... | 16 |
| 3.3. BREVE ESTUDO SOBRE O OSSO DE PEIXE..... | 17 |
| 3.3.1. Introdução..... | 17 |
| 3.3.2. Alguns comentários sobre o peixe escolhido..... | 18 |
| 3.4. BIOMATERIAIS..... | 21 |
| 3.4.1. Introdução..... | 21 |
| 3.4.2. Biomateriais cerâmicos a base de fosfato de cálcio..... | 25 |
| 3.4.2.1. Hidroxiapatita HAp, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$..... | 27 |
| 3.4.2.2. O β-fosfato tricálcio β-TCP, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$..... | 28 |
| 3.4.3. Biomateriais compósitos..... | 30 |
| 3.4.3.1. Compósitos bifásicos HAp/β-TCP, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2+\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$..... | 31 |
| 3.4.3.2. Compósitos bifásicos HAp/Nb_2O_5, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2+\text{Nb}_2\text{O}_5$..... | 31 |
| 3.4.4. Biomateriais metálicos..... | 33 |
| 3.5. ALGUNS TRABALHOS DA LITERATURA E OS DESENVOLVIDOS PELO GRUPO-DFI/UEM EM MATERIAIS COMPÓSITOS E BIOMATERIAIS..... | 36 |
| 4. MATERIAIS E MÉTODOS..... | 43 |
| 4.1. INTRODUÇÃO..... | 43 |
| 4.2. MATERIAIS PRECURSORES..... | 45 |
| 4.2.1. Hidroxiapatita HAp, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$..... | 45 |
| 4.2.2. Pentóxido de nióbio, Nb_2O_5..... | 45 |
| 4.2.3. Material precursor para a obtenção da cerâmica bifásica HAp/β-TCP... .. | 45 |
| 4.2.4. Processo de moagem..... | 46 |
| 4.3. ANÁLISE GRANULOMÉTRICA..... | 46 |
| 4.4. COMPÓSITO HIDROXIAPATITA COM PENTÓXIDO DE NIÓBIO..... | 47 |
| 4.4.1. Mistura, homogeneização e conformação..... | 47 |
| 4.4.2. Sinterização..... | 47 |
| 4.5. PROPRIEDADES FÍSICAS..... | 48 |
| 4.5.1. Variação dimensional..... | 48 |
| 4.5.2. Densidade..... | 48 |
| 4.5.3. Porosidade..... | 49 |
| 4.6. PROPRIEDADE MECÂNICA..... | 50 |
| 4.7. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X..... | 50 |
| 4.8. REFINAMENTO PELO MÉTODO DE RIETVELD..... | 51 |
| 4.9. ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER COM DETECÇÃO FOTOACÚSTICA (FTIR-PAS)..... | 52 |
| 4.10. ESPECTROSCOPIA RAMAN..... | 54 |
| 4.11. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) E ENERGIA DISPERSIVA DE RAIOS -X (EDS)..... | 55 |
| 4.12. DILATOMETRIA..... | 56 |
| 4.13. TERMOGRAVIMETRIA (TG) E ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL (DTA)..... | 58 |
| 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO..... | 60 |
| 5.1. INTRODUÇÃO..... | 60 |

| | |
|---|-----|
| 5.2. CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS PRECURSORES HAp e Nb ₂ O ₅ e DOS COMPÓSITOS EM PÓ (100-x)HAp+(x)Nb ₂ O ₅ APÓS A MOAGEM..... | 60 |
| 5.2.1. Distribuição granulométrica e morfologia do pó da HAp e do Nb ₂ O ₅ | 60 |
| 5.2.2. Distribuição granulométrica e morfologia dos compósitos em pó (100-x)HAp+(x)Nb ₂ O ₅ | 61 |
| 5.2.3. Análise por difração de raios-X e refinamento pelo método de Rietveld do pó de HAp e do Nb ₂ O ₅ | 65 |
| 5.2.4. Análise por difração de raios-X dos compósitos em pó (100-x)HAp+(x)Nb ₂ O ₅ | 67 |
| 5.2.5. Análise por espectroscopia no infravermelho (FTIR) do pó de HAp e Nb ₂ O ₅ e do pó dos compósitos após a mistura e moagem..... | 68 |
| 5.2.6. Análise por espectroscopia Raman do pó de HAp e Nb ₂ O ₅ e do pó dos compósitos após a mistura e moagem..... | 70 |
| 5.2.7. Análise por termogravimetria (TG) do pó de HAp e Nb ₂ O ₅ e do pó dos compósitos após a mistura e moagem..... | 72 |
| 5.2.8. Análise térmica diferencial (DTA)..... | 73 |
| 5.2.9. Dilatometria..... | 75 |
| 5.3. ANÁLISE DOS COMPÓSITOS (100-x)HAp+(x)Nb ₂ O ₅ SINTERIZADOS..... | 76 |
| 5.3.1. Análise das propriedades físicas variação dimensional, densidade e porosidade..... | 76 |
| 5.3.1.1. Variação dimensional..... | 76 |
| 5.3.1.2. Densidade..... | 78 |
| 5.3.1.3. Porosidade..... | 80 |
| 5.3.2. Observações finais sobre as propriedades físicas..... | 81 |
| 5.3.3. Análise por difração de raios-X dos compósitos sinterizados..... | 82 |
| 5.4. ANÁLISE DOS COMPÓSITOS COM MÁXIMA DENSIFICAÇÃO..... | 85 |
| 5.4.1. Introdução..... | 85 |
| 5.4.2. Análise por difração de raios-X dos compósitos selecionados..... | 86 |
| 5.4.3. Refinamento estrutural pelo método de Rietveld dos compósitos selecionados..... | 87 |
| 5.4.4. Análise por espectroscopia no infravermelho (FTIR)..... | 94 |
| 5.4.5. Análise por espectroscopia Raman..... | 96 |
| 5.4.6. Análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV)..... | 97 |
| 5.4.7. Análise química semiquantitativa por energia dispersiva de raios-X (EDS)..... | 101 |
| 5.4.8. Equações estequiométricas das reações químicas..... | 104 |
| 5.4.9. Microdureza Vickers..... | 105 |
| 5.5. CERÂMICA BIFÁSICA (BCP) HIDROXIAPATITA+β-FOSFATO TRICÁLCICO (HAp+β-TCP)..... | 107 |
| 5.5.1. Introdução..... | 107 |
| 5.5.2. Origem e preparação dos ossos de peixes..... | 107 |
| 5.5.3. Análises térmicas: Termogravimetria (TG) e Análise Térmica Diferencial (DTA)..... | 108 |
| 5.5.4. Análise por difração de raios-X..... | 111 |
| 5.5.4.1. Refinamento pelo método de Rietveld..... | 113 |
| 5.5.5. Espectroscopia no infravermelho – FTIR..... | 120 |
| 5.5.6. Espectroscopia Raman..... | 121 |
| 5.5.6.1. Concentração relativa das fases HAp e β-TCP por espectroscopia Raman..... | 125 |
| 6. CONCLUSÕES..... | 128 |
| 7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS..... | 130 |
| 8. BIBLIOGRAFIA..... | 131 |

RESUMO

Os fosfatos de cálcio bifásico (BCP) que consistem da biocerâmica HAp/ β -TCP possui melhor resorbabilidade e osteointegração biológica que seus componentes individuais, fazendo que as pesquisas se encaminhem no sentido de otimizar seu desempenho. As aplicações biomédicas de materiais cerâmicos aparecem no final dos anos 60 tornando-se relevante o estudo e o desenvolvimento de biomateriais compósitos. Os compósitos produzidos foram obtidos via metalurgia do pó e a biocerâmica precursora processada via calcinação que após sua trituração e adição do pentóxido de nióbio foram moídos em moinho de alta energia. O biocompósito é constituído de hidroxiapatita, material de grande interesse na indústria biomédica uma vez que apresenta um elevado grau de bioatividade e biocompatibilidade. A estequiometria dos compósitos se baseia na equação $(100-x)\text{HAp}+(x)\text{Nb}_2\text{O}_5$, com x de 10 em 10 % (vol.%). Este procedimento teve por finalidade encontrar um compósito com propriedades físicas e mecânicas melhores do que as da biocerâmica precursora. Os compósitos assim produzidos foram analisados com relação à distribuição granulométrica e MEV/EDS com o propósito de verificar a distribuição dos tamanhos de partículas, a morfologia, e a análise química semiquantitativa dos elementos constituintes. O estudo da influência da composição, temperatura de sinterização para uma pressão de compactação de 3 TONs (prensa metalPEN), foi realizado empregando diversas técnicas de análise. Os compósitos compactados foram sinterizados em diferentes temperaturas e as análises térmicas, tais como, TG/DTA e dilatométrica, usadas para observar as mudanças de fase, a perda de massa, além de evidenciar uma fusão prematura dos compósitos nas composições intermediárias, principalmente nas que apresentaram as melhores propriedades físico-mecânicas. Os resultados da microdureza Vickers mostram haver uma direta correlação com os de variação dimensional, densidade e porosidade. Por outro lado, as análises por difração de raios-X (DRX) utilizada para analisar a estrutura cristalina, permitiram detectar a evolução das fases formadas durante o processo de obtenção dos compósitos e o refinamento pelo método de Rietveld o de avaliar a fração em massa (%) (*weight fraction*) e os parâmetros estruturais, além de técnicas de espectroscopia vibracional (FTIR-PAS e Raman). O refinamento dos dados de raios-X dos compósitos analisados, evidenciaram a presença de novas fases (beta fosfato tricálcico, óxido diniobato dicálcio, fersmita e óxido de fósforo nióbio) a partir da decomposição completa dos precursores HAp e Nb_2O_5 . A análise quantitativa da fração em massa (%) das fases na biocerâmica (BCP), obtida pelo refinamento de Rietveld, mostrou um aumento da fase HAp e uma diminuição da fase β -TCP com o avanço da idade dos peixes, evolução esta também observada por técnicas complementares de espectroscopia vibracional. A comparação dos resultados obtidos por difração de raios-X e por refinamento de Rietveld com os de espectroscopia Raman, apresentam excelente concordância, permitindo identificar e estimar as fases HAp e β -TCP em cerâmicas bifásicas.

Palavras chave: peixe, beta-fosfato tricálcico, hidroxiapatita, pentóxido de nióbio, biomateriais, compósitos, calcinação, sinterização.

ABSTRACT

Two-phase calcium phosphates (BCP) consisting of the HAp/ β -TCP bioceramics have better biological resorbability and osseointegration than their individual components, leading research to optimize its performance. The biomedical applications of ceramic materials appear in the late 60's making the study and development of composite biomaterials relevant. The composites produced were obtained via powder metallurgy and the precursor bioceramics processed by calcination that after grinding and addition of niobium pentoxide were ground in a high energy mill. The biocomposite consists of hydroxyapatite, a material of great interest in the biomedical industry since it presents a high degree of bioactivity and biocompatibility. The composite stoichiometry is based on the equation $(100-x)\text{HAp}+(x)\text{Nb}_2\text{O}_5$, with x of 10 in 10% (vol.%). This procedure aimed to find a composite with better physical and mechanical properties than the precursor bioceramics. The composites thus produced were analyzed in relation to the particle size distribution and MEV/EDS in order to verify the particle size distribution, morphology, and semiquantitative chemical analysis of the constituent elements. The study of the influence of the composition, sintering temperature to a compression pressure of 3 TONs (metalPEN press), was carried out using several techniques of analysis. The compacted composites were sintered at different temperatures and the thermal analyzes, such as TG/DTA and dilatometry, were used to observe the phase changes, the loss of mass, as well as a premature melting of the composites in the intermediary compositions, presented the best physico-mechanical properties. The Vickers microhardness results show a direct correlation with those of dimensional variation, density and porosity. On the other hand, the X-ray diffraction (XRD) analyzes used to analyze the crystalline structure allowed to detect the evolution of the phases formed during the process of obtaining the composites and the refinement by the method of Rietveld to evaluate the mass fraction (%) (weight fraction) and structural parameters, as well as vibrational spectroscopy techniques (FTIR-PAS and Raman). The refinement of X-ray data of the composites analyzed showed the presence of new phases (beta-tricalcium phosphate, dicalcium diniobate oxide, fersmite and niobium phosphorus oxide) from the complete decomposition of the HAp and Nb_2O_5 precursors. The quantitative analysis of the mass fraction (%) of the phases in the bioceramics (BCP), obtained by the Rietveld refinement, showed an increase of the HAp phase and a decrease of the β -TCP phase with the advancement of the fish age, evolution was also observed by complementary techniques of vibrational spectroscopy. The comparison of the results obtained by X-ray diffraction and Rietveld's refinement with Raman spectroscopy showed excellent agreement, allowing the identification and estimation of HAp and β -TCP phases in biphasic ceramics.

Key words: fish, beta-tricalcium phosphate, hydroxyapatite, niobium pentoxide, biomaterials, composites, calcination, sintering.

1. INTRODUÇÃO

Na vida, o homem está sempre procurando estudar e observar tudo ao seu redor com a finalidade de melhorar sua qualidade na sobrevivência seja ela na saúde, na estética, locomoção, boa estada, entre outros. É de conhecimento sobre as descobertas por arqueólogos das mais diversas nacionalidades, que no século XX, confirmam essa preocupação incessante e permanente do homem em substituir algum órgão ou parte de tecido ósseo, seja em função de fraturas, neoplasias ósseas ou enfermidades ortopédicas junto ao corpo humano. Como exemplos destes fatos, na África foram encontrados as mais diversas substituições dentárias em torno de 1000 anos a.C., onde utilizavam diferentes tipos de materiais seja de origem animal, humana ou até mineral. Cada vez mais a humanidade da atualidade vem buscando o fator estético, principalmente na odontologia em restaurações, bem como por pacientes mais exigentes nas substituições dentárias, etc. Isso tem levado a ciência em intensificarem-se as pesquisas no desenvolvimento de novos materiais (os biomateriais), além de procedimentos e técnicas mais modernas com a finalidade de se adequar melhor a essas exigências.

Sabe-se que os biomateriais são definidos como toda substância ou combinação de substâncias de origens naturais ou sintéticas, que não sejam drogas ou fármacos e durante um intervalo de tempo indeterminado, sejam empregados como um todo ou parte integrante de um sistema para tratamento, ampliação ou substituição de quaisquer tecidos, órgãos ou funções corporais [1]. Desta forma, um biomaterial deve ser não tóxico e usado como auxiliar médico com a característica de interagir fortemente com todos os sistemas biológicos. Park [1] sugere que os biomateriais podem ser entendidos como tudo aquilo que de modo contínuo ou intermitente, entra em contato com fluidos corpóreos, mesmo estando localizado fora do organismo. Portanto, um biomaterial deve ser biocompatível, biofuncional, além de bioativo [2, 3].

Com o advento recente da nanotecnologia [4-6], que tem por objetivo o tratamento e o conhecimento da matéria mais profundamente a nível atômico-molecular, inúmeras pesquisas vêm se encaminhando nesse sentido [7-10]. Para isso temos que ter em mãos o material a ser empregado, e a partir daí adaptá-lo com a finalidade de utilizar as mais variadas observações experimentais como as técnicas da metalurgia do pó [11-13] e aplicação na ortopedia médica e na odontologia.

A necessidade de acompanhar a evolução tanto na medicina como na odontologia moderna, fez com que a área de ciências dos materiais aparecesse

auxiliando na solução dos problemas minimizando assim os sofrimentos ao paciente. Para tanto vários estudos vem sendo desenvolvidos envolvendo diversos tipos de materiais, sempre no intuito de melhorar suas propriedades físicas, mecânicas, etc., proporcionando conseqüentemente, uma maior eficiência quando da sua utilização para determinado fim [14-16], dentre estes materiais destacam-se as cerâmicas.

As aplicações biomédicas de materiais cerâmicos aparecem no final dos anos 60 como sendo algo de grande interesse. Sendo assim, as biocerâmicas surgem como uma alternativa de junção aos metais aumentando a sua biocompatibilidade. Aparece então uma diversidade de classes de biomateriais, mas destacam-se os bioinertes, os bioativos e os bioreabsorvíveis. Os fosfatos de cálcio bifásicos (BCP), consistem em hidroxiapatita biocompatível (HAp) e o beta fosfato tricálcico (β -TCP) que possuem melhor resorbabilidade e osteointegração biológica do que os componentes individuais de HAp ou β -TCP devido aos seus diferentes comportamentos de dissolução sob condições biológicas. Assim, o ideal é que as pesquisas se encaminhem no sentido de otimizar o desempenho biológico da biocerâmica HAp/ β -TCP. Cabe salientar que as formas da estrutura cristalina se diferem consideravelmente. Isso pode ser tratado com as propriedades biológicas relacionando-as com a taxa de biodegradação e dissolução.

As biocerâmicas a base de fosfatos de cálcio podem ser ajustadas através de um controle estrutural e composicional, surgindo aí as mais diferentes aplicações como substituições artificiais para quadris, joelhos, dentes, tendões, ligamentos, reparo para doenças, reconstrução maxilo-facial, aumento e estabilização da mandíbula, função espinhal, preenchimento ósseo após cirurgia de tumor, etc. Do ponto de vista mecânico os fosfatos de cálcio são materiais policristalinos frágeis onde suas propriedades são governadas pela cristalinidade, tamanho de grão, contornos, porosidade e composição, mas apresentam pobres propriedades mecânicas não permitindo a sua utilização diretamente em locais que solicitem cargas como em dentes artificiais ou ossos. Devido a este inconveniente, faz-se a junção de diferentes materiais, produzindo um único, mas com propriedades superiores às dos seus componentes em separados que é denominado de compósito.

Com o propósito de se obter novos materiais a serem empregados principalmente para substituição de partes do corpo humano destruídas por motivos diversos ou sem o seu funcionamento adequado, tem-se levado as pesquisas nas mais diferentes áreas de investigação [17-21]. Sabe-se do exaustivo estudo nas últimas décadas, sobre os fosfatos de cálcio como materiais para aplicações de reparo ósseo

[22]. Dentre esses materiais, destaca-se a hidroxiapatita como um dos que se apresenta maior biocompatibilidade, bioatividade, osteocondutividade, e osseointegrabilidade, mas com a desvantagem de não apresentar resistência à pressão, ou seja, baixas propriedades físicas e mecânicas, para aplicação direta ou destinados a implantes, diante dos esforços pontuais, repetitivos e repentinos.

Observa-se, para melhorar esse inconveniente, a incorporação de materiais, como por exemplo, o silício (Si) em substituição aos íons fosfato (PO_4^{3-}), aumentando a bioatividade dessa nova apatita bem como induzindo o aumento da taxa de dissolução. Essa deficiência também pode ser melhorada introduzindo a ela metais como o Titânio, Nióbio, Ouro, Platina, aço inox, etc., por serem mais resistentes, formando assim para cada caso um novo biocompósito, controlados e melhorados, finalizando sua adaptação para cada necessidade. Esses materiais para uso em seres vivos, deve apresentar baixa densidade, baixo módulo de elasticidade, ótima resistência mecânica, grande resistência à corrosão, inexistência de elementos tóxicos, boa conformabilidade de acordo com a função mecânica a que se destina [23, 24], etc.

Tanto o nióbio puro quanto o óxido de nióbio são materiais que apresentam boa biocompatibilidade e resistência à corrosão. Pelo fato do nióbio metálico ser dúctil, um material refratário altamente reativo e com alto ponto de fusão ($2477\text{ }^\circ\text{C}$), exige que as técnicas convencionais de produção sejam acompanhadas de sistemas sofisticados para altas temperaturas, controle de atmosfera e outras como desidratação [25], o que eleva o custo de produção. Por outro lado o seu óxido (pentóxido de nióbio- Nb_2O_5) pode ser sinterizado em atmosfera livre e também em menores temperaturas, devido ao seu ponto de fusão ($1512\text{ }^\circ\text{C}$) ser mais baixo. Daí o interesse em se estudar a viabilidade da produção de biocompósitos HAp/ Nb_2O_5 com propriedades intermediárias. O pentóxido de nióbio é um material menos reativo e possui um ponto de fusão menor do que o nióbio metálico, sendo um material frágil o que possibilita o seu processamento por ação mecânica (moagem de alta energia) com outros materiais como, por exemplo, a hidroxiapatita.

Neste trabalho com a utilização das técnicas da metalurgia do pó, pretende-se obter e dispor de materiais compósitos para uma gama relativamente grande de aplicações [26-30]. O pentóxido de nióbio pode ser utilizado como material de reforço na hidroxiapatita, como é o caso deste trabalho, com a finalidade de além de melhorar suas propriedades físicas, químicas, mecânicas, etc., as propriedades biomédicas do compósito. Por ser o nióbio um material abundante no Brasil (onde se tem a maior

reserva mundial, mais de 95% do total), isso pode tornar um dos fatores incentivadores importantes e que justificam a intensificação das pesquisas, principalmente em nosso país [31]. Muitos estudos com nióbio e seus compostos vem sendo amplamente difundidos nos últimos tempos [32-35]. Dentre vários, citamos o uso do nióbio para avaliação citotóxica [36, 37], como catalisador [38-41], impactos ambientais [42], aplicações eletrocromicas [43-47], eletroquímicas [48-50], eletrônicas [51], energia solar (células solares) [52], etc.

Duas empresas são responsáveis pela produção do minério nióbio no Brasil a CBMM (Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração) e a DNPN (Departamento Nacional de Produção Mineral). O nióbio juntamente com o titânio e o vanádio, são elementos bastante utilizados na indústria do petróleo, principalmente devido às suas características anti-corrosivas, além de estar presente na indústria aeroespacial em propulsores, diamantes sintéticos, plataformas marítimas, sendo parte integrada aos materiais quando da operação do avião francês Concorde, indústria farmacêutica, na iluminação pública, etc. A liga nióbio-titânio, é utilizada na odontologia, por mineradoras, e na constituição de magnetos no maior acelerador de partículas do mundo, o LHC [53]. Utiliza-se ainda o óxido de nióbio na produção de cerâmicas finas [54, 55] destacando-se os capacitores e as lentes ópticas além de ferramentas, biovidros [56], eletrodos [57, 58], plásticos inteligentes [59], peças de motor, elementos estruturais resistentes à abrasão e ao calor, etc.

Como exemplos de materiais, que podem ser utilizados como reforços, na produção de compósitos, destacam-se os metais e suas ligas, pelas suas excelentes propriedades mecânicas, os óxidos metálicos como o pentóxido de nióbio, que possui grande resistência a corrosão e excelente biocompatibilidade sendo assim, um material promissor para ser utilizado como reforço no desenvolvimento de biocompósitos.

Um dos objetivos deste trabalho foi estudar o comportamento dos biocompósitos $(100-x)\text{HAp}+(x)\text{Nb}_2\text{O}_5$, em função da composição (vol.%) e da temperatura de sinterização, pelas técnicas da metalurgia do pó. O outro objetivo, consiste em se avaliar o percentual das fases hidroxiapatita e β -fosfato tricálcico, na cerâmica bifásica (HAp/ β -TCP), remanescentes do processo de calcinação de ossos de peixe em função da idade. Em ambos os casos utiliza-se a técnica de difração de raios-X (DRX), para se analisar a estrutura cristalina e, refinamento estrutural pelo método Rietveld além de técnicas de espectroscopia vibracional (FTIR-PAS e Raman). Aparecem feitas também as análises térmicas como TG/DTA e dilatométrica a fim de detectar as mudanças de fase onde se

observou a convencional perda de massa, enfatizando a fusão prematura dos compósitos nas composições intermediárias relacionada à mistura e à temperatura. Também foram observados os precursores e os compósitos por granulometria e MEV/EDS, verificando a distribuição dos tamanhos de partículas, a morfologia dos materiais, a análise semiquantitativa dos elementos constituintes e os resultados obtidos por microdureza Vickers apareceram em acordo com as propriedades físicas: variação dimensional, densidade e porosidade. O refinamento pelo método de Rietveld permitiu avaliar os parâmetros de rede, os fatores de ajuste, fração em massa %, densidade e o percentual quantitativo das fases nas amostras analisadas nos dois casos.

Dos compósitos, foi possível observar a formação de novas fases (o β -fosfato tricálcico, o óxido diniobato dicálcio, a fersmita e o óxido de fósforo nióbio) a partir da decomposição completa dos precursores HAp e Nb_2O_5 . Chegou-se finalmente a um material compósito nanoestruturado, apresentando-se ótimas propriedades físicas e mecânicas na proporção de mistura entre 30 e 70% de Nb_2O_5 , ou seja, os compósitos H7N3, H6N4, H5N5, N4N6 e o H3N7. Por exemplo, a composição H4N6, na temperatura de sinterização de 1100 °C foi o que apresentou as melhores propriedades físicas. Já a H7N3 (70% de HAp mais 30% de Nb_2O_5) a temperatura decresce para 1040 °C, portanto nessa escolha tem-se um aumento na quantidade de HAp, diminuindo a de Nb_2O_5 fração em massa % e ainda minimizando os custos com gastos de energia. Em resumo, deve ser observado que a proporção de materiais juntamente com a temperatura faz esta mistura favorecer a diminuição com gastos de energia (temperatura entre 1040 e 1150 °C) e de materiais, pois é por aí que acontece a fusão, aumentando a densidade, e um melhor ganho nas propriedades físicas e mecânicas. Torna-se oportuno mencionar que quando se aproxima mais da proporção de cada material em volume %, necessita-se de mais temperatura, portanto mais gastos de energia, para se chegar ao desejado.

Dos materiais analisados da cerâmica bifásica, oriundos de ossos de peixe calcinados, pode-se observar que a fase HAp tornou-se mais evidente com a idade dos peixes, enquanto a fase β -TCP diminui. Além da técnica de difração de raios-X, utilizou-se técnicas de espectroscopia vibracional como complementares, para analisar e caracterizar os materiais obtidos, as quais tornaram mais evidentes o surgimento de novas fases nos compósitos, decorrente da temperatura de sinterização, bem como o desaparecimento da fase β -TCP com o aumento da idade dos peixes.

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

Estudar os efeitos da composição e da temperatura de sinterização nas propriedades físicas, mecânicas e estruturais do compósito hidroxiapatita-pentóxido de nióbio e o estudo sistemático da evolução das fases e grupos funcionais da biocerâmica HAp/ β -TCP em ossos de peixes calcinados em função da idade.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- 1- Obter tanto a hidroxiapatita como o pentóxido de nióbio na forma de pó, utilizando as técnicas da metalurgia do pó;
- 2- Produzir compósitos a partir da fórmula estequiométrica $(100-x)\text{HAp}+(x)\text{Nb}_2\text{O}_5$ e pelas técnicas da metalurgia do pó;
- 3- Estudar a influência do pentóxido de nióbio na hidroxiapatita;
- 4- Estudar a evolução das fases e grupos funcionais da biocerâmica HAp/ β -TCP em função da idade de peixes tilápia.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. INTRODUÇÃO

A humanidade, juntamente com a ciência, vem sempre buscando uma melhor qualidade de vida principalmente com o objetivo de proporcionar uma sobrevivência mais confortável para todos os seres humanos. Nesse sentido além da substituição de outros órgãos e/ou tecidos, destacam-se principalmente com relação à estética, as substituições ou restaurações dentárias.

As descobertas realizadas pelos arqueólogos no século XX, confirmam essa preocupação permanente do homem em substituir os dentes perdidos, por exemplo. Foram encontradas na África, diversas substituições dentárias datadas de aproximadamente 4000 a 2000 anos a.C. [60], onde eles utilizavam diferentes tipos de materiais de origem animal, humana ou mineral. Os Maias foram, provavelmente, os primeiros povos a utilizarem os implantes aloplásticos em vida. Também na Europa, antigos soldados romanos foram encontrados com implantes de ferro. Somente após a Segunda Guerra Mundial é que acontece um avanço significativo na área de ciências de materiais. Nota-se na literatura que nos últimos 50 anos, tem-se tornado comum a utilização de materiais cerâmicos, metálicos e mais recentemente os polímeros, destinados a substituição total ou parcial do tecido ósseo [60].

Na atualidade e com o aumento da expectativa de vida do homem em decorrência dos grandes avanços da nutrição, do condicionamento físico e da medicina, vem resultando no aumento da população de idosos. Daí o aparecimento com mais frequência de doenças metabólicas ósseas relacionadas a osteoporose elevando os problemas de saúde pública e conseqüentemente os casos de morbidez e mortalidade, sem contar o elevado número de acidentes automobilístico, no trabalho e no dia a dia, provocando uma demanda suplementar de materiais substitutivos. Entre 1940 e 1975, foram instalados aproximadamente 100 milhões de implantes cirúrgicos metálicos em seres humanos, sendo que em 1990 o mercado de biomateriais em ortopedia nos EUA estava estimado em 2,2 bilhões de dólares. Por volta de 2005 extrapolava-se 800 mil pacientes com implantes de joelho e 500 mil de quadril [61, 62].

O período entre 2000 e 2010 foi denominada a década do osso e da junta pelas Nações Unidas [3] e, estima-se que mais de 500.000 procedimentos cirúrgicos de enxertos ósseos, são realizados anualmente nos Estados Unidos e o dobro disso no resto do mundo. Devido a falta frequente de doadores de órgãos e tecidos, que vem sendo

obviamente menor que a demanda, surge o desenvolvimento de pesquisas nas mais diversas áreas, sempre na busca por novos materiais, e/ou com o intuito de suprir essa necessidade constante. As aplicações financeiras na produção de materiais e novos materiais destinados às substituições de órgãos e tecidos, giram em torno de bilhões de dólares em todo o mundo, sendo que só nos Estados Unidos são utilizados em torno de US\$ 20 bilhões e no Brasil cerca de US\$ 100 milhões [61, 62]. Assim esses materiais comercializados destinados a essas substituições, não conseguem atender completamente as demandas bem como as exigências relacionadas às propriedades físicas, químicas e mecânicas quando das suas solicitações nas áreas da medicina e da odontologia, levando conseqüentemente a necessidade de mais pesquisas para o desenvolvimento desses novos biomateriais.

3.2. TECIDOS ÓSSEOS

O osso se constitui de uma massa mineralizada de matriz orgânica, minerais e células onde se encontra em média 99% do cálcio contido no corpo humano. A regulação do cálcio é controlada pela ação de células que exercem funções diferentes como osteoblastos, osteócitos e os osteoclastos. Na figura 1 tem-se, para fins de ilustração, a estrutura de um osso longo e a sua organização estrutural e interna.

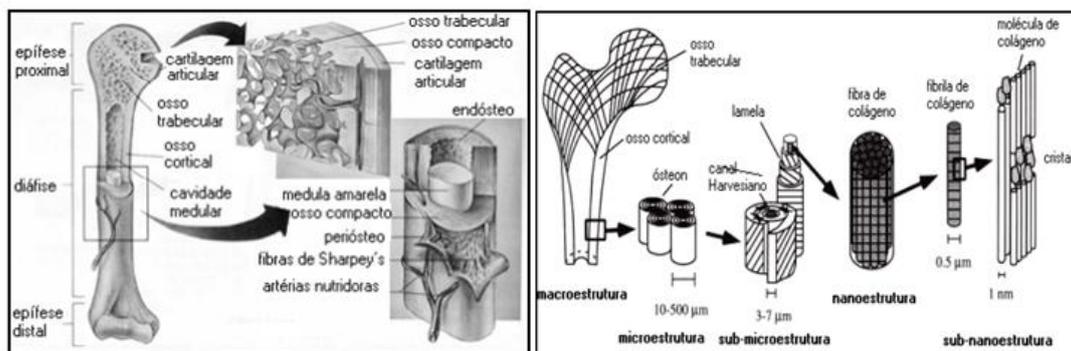


Figura 1. Estrutura do osso longo com ampliação do osso cortical, organização estrutural e interna.

O corpo humano possui 206 tipos de ossos: 26 na coluna vertebral, 22 na cabeça, 1 osso hióide, 25 nas costelas e esterno, 64 nos membros superiores, 62 nos membros inferiores e 6 são ossículos do ouvido. Eles são classificados, por exemplo, da seguinte forma: longos, curtos, chatos e irregulares. Na tabela 1, observam-se os valores percentuais aproximados em peso das fases orgânicas e inorgânicas da estrutura óssea dos seres humanos [63, 64].

Tabela 1. Valores percentuais em peso das fases orgânicas e inorgânicas da estrutura óssea humana.

| Fase inorgânica | Valor aproximado da % em peso | Fase orgânica | Valor aproximado da % em peso |
|-----------------|-------------------------------|---------------|-------------------------------|
| Hidroxiapatita | 60 | Colágeno | 20 |
| Carbonato | 4 | Água | 9 |
| Citrato | 0,9 | Proteínas | 3 |
| Sódio | 0,7 | | - |
| Magnésio | 0,5 | | - |

O corpo humano é constituído basicamente por água, colágeno e hidroxiapatita que representa a fase mineral de tecidos duros do corpo. O tecido duro é composto por uma matriz orgânica e depósitos de sais. Estes sais são compostos principalmente de cálcio e fósforo, tendo como elemento predominante a hidroxiapatita. Inicialmente os sais depositados em tecidos duros não são cristais de HAp, mas compostos amorfos de apatitas que mediante a processos de substituição e adição de átomos ou reabsorção e precipitação, são convertidos em hidroxiapatita. A parte inorgânica dos tecidos ósseos consiste em uma fase amorfa e uma fase cristalina, sendo que a primeira corresponde ao beta fosfato tricálcico (β -TCP), enquanto a última é a HAp [17]. A fase amorfa predomina nos tecidos ósseos novos sendo parcialmente transformada em fase cristalina com o envelhecimento [18]. Os fosfatos tricálcicos $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (α , α' e β -TCP) são parcialmente reabsorvíveis num período de 5 a 15 meses, enquanto a HAp em cerca de 4 a 5 anos [19], portanto mais lentamente. A velocidade de dissolução do β -TCP, é de 3 a 12 vezes maior que a da HAp estequiométrica [65].

Além das aplicações em áreas biomédicas, a HAp pode ser usada em cromatografia líquida, na linha de controle ambiental, como catalisador na decomposição de compostos orgânicos clorados e de outros poluentes como metais pesados provenientes da indústria, etc., [2, 65]. As técnicas mais utilizadas para a identificação das estruturas e fases dos fosfatos de cálcio são as de difração de raios X e espectroscopia no infravermelho e Raman [2, 65, 66].

3.3. BREVE ESTUDO SOBRE O OSSO DE PEIXE

3.3.1. Introdução

Torna-se interessante o surgimento praticamente necessário do cultivo de peixes em todo o mundo por fatores diversos, principalmente em nosso país. Assim, surge a necessidade de intensificar os estudos relativos ao conhecimento mais abrangente em

torno dessa área. Sabe-se da enorme produção de pescados em todo o mundo com cerca de 100 milhões de toneladas capturadas por ano, e destes, 40 a 50% são considerados resíduos de subprodutos muito das vezes tidos como inútil, impraticável e descartados, sendo isso obviamente, um desperdício [67]. Desses subprodutos, existem vários estudos que reconhecem um grande número de utilidades como os compostos bioativos a base de fosfatos de cálcio. Considerando, sem sombra de dúvidas, que a parte mais procurada da tilápia é o filé, entretanto, ele em si representa apenas uma pequena porcentagem (cerca de 30%), e o restante são resíduos (escamas, carcaças, pele e vísceras). Com o objetivo de minimizar os problemas ambientais e de sanidade causados pelos resíduos e ainda aumentar a receita, novas técnicas e maquinários foram criados para o processamento e aproveitamento de todo o peixe. Máquinas estas, capazes de retirarem as escamas, a pele e até extrair a carne que fica presa aos ossos. São várias as possibilidades para essas partes reaproveitadas. O couro que pode ser usado na confecção de sapatos e bolsas, e em tratamento de queimaduras ou as vísceras que são utilizadas pela indústria de rações. A carne que vem dos resíduos da filetagem dá origem à empanados, hambúrgueres e lingüiças, enquanto os ossos são usados na farinha de peixe e na produção da biocerâmica HAp/ β -TCP para uso clínico, como é o caso deste trabalho.

3.3.2. Alguns comentários sobre o peixe escolhido

Para a produção comercial de tilápias, observa-se algumas características importantes que as colocaram no topo das principais espécies de peixes mais cultivadas em todo o mundo: 1) a facilidade de reprodução e obtenção de alevinos; 2) a possibilidade de manipulação hormonal do sexo para obtenção de populações masculinas; 3) a boa aceitação de diversos tipos de alimentos; 4) a grande capacidade de aproveitar alimentos naturais em viveiros; 5) conversão alimentar entre 1 a 1,8; 6) bom crescimento em cultivo intensivo (5 a 500 g em até 4 a 5 meses); 7) grande rusticidade, suportando bem o manuseio intenso e os baixos níveis de oxigênio e, sobretudo, sua grande resistência às doenças; 8) a carne branca, de textura firme, sem espinhos, de sabor pouco acentuado e de boa aceitação. Dentre mais de 70 espécies de tilápias, a maioria delas oriundas da África, quatro conquistaram destaque na aquicultura mundial: a tilápia de Moçambique (*Oreochromis mossambicus*), a tilápia-do-Nilo (*Oreochromis niloticus*) a tilápia azul ou tilápia áurea (*Oreochromis aureus*) e a tilápia de Zanzibar

(*Oreochromis urolepishornorum*). Na tabela 2 são resumidas as principais características destas espécies [68-70]. Combinações entre estas espécies foram usadas para obtenção de tilápias híbridas, em particular as tilápias vermelhas. As características destes híbridos são intermediárias, dependendo do grau de contribuição das espécies que lhe deram origem.

Tabela 2. Comparação das principais características entre 4 espécies de tilápia [68]

| comentário | <i>Oreochromis niloticus</i> | <i>Oreochromis aureus</i> | <i>Oreochromis mossambicus</i> | <i>Oreochromis u.hornorum</i> |
|---|------------------------------|---------------------------|--------------------------------|-------------------------------|
| Crescimento | ***** | ***** | *** | *** |
| Tolerância à baixa temperatura | *** | ***** | *** | *** |
| Tolerância à alta salinidade | *** | **** | ***** | ***** |
| Idade de maturação sexual | 5-6 meses | 4 meses | 3 meses | 3-4 meses |
| Produção/alevinos(profilicidade) | ***** | **** | *** | *** |

Sabe-se que a temperatura da água é um dos fatores decisivos na fisiologia dos peixes e a evolução no crescimento animal depende muito do ambiente. Os peixes são conhecidos como animais de sangue frio (poiquilotérmicos). Testes realizados por pesquisadores mostraram o quanto a temperatura da água representa na biologia e no desempenho físico dos peixes, pois para uma colheita de tilápias com 400 g, por exemplo, se deu a 23 °C em 133 dias, enquanto para 29 °C em 84 dias, notando-se aí, a enorme influência deste parâmetro [71]. Tilápias são peixes tropicais que precisam de conforto térmico entre 27 a 32 °C (figura 2). O manuseio e o transporte sob baixas temperaturas (<22 °C), principalmente no inverno, resultam em grande mortalidade. Tilápias bem nutridas e que não sofreram estresse por má qualidade da água, toleram melhor o manuseio sob baixas temperaturas. Temperaturas acima de 32 °C e abaixo de 27 °C reduzem o apetite e o seu crescimento [72]. Abaixo de 20 °C o apetite fica extremamente reduzido e aumenta os riscos de doenças. Temperaturas abaixo de 14 °C geralmente são letais para as tilápias. A uma dada temperatura, as necessidades de energia de manutenção (diferença entre a energia absorvida e a depositada nos tecidos) são maiores em peixes adultos que nos jovens. Se a temperatura varia, as necessidades de manutenção são proporcionais ao aumento daquela, como resultado da maior atividade dos indivíduos. O incremento das necessidades energéticas, em decorrência do aumento da temperatura, faz com que o apetite dos peixes aumente proporcionalmente. Por exemplo, a tilápia consome até 10% de seu peso vivo em alimentos, quando mantida em temperaturas entre 24 a 26 °C, porém deixa de se alimentar quando aquela baixa para 13 a 15 °C. Isto pode dever-se às atividades das enzimas digestivas, que variam

diretamente com a temperatura da água onde se encontram os peixes. O estudo feito por Alaor [73] mostrou que a faixa de temperatura mais adequada às tilápias (*Oreochromis niloticus*) na linhagem tailandesa, na fase juvenil, é entre 28,0 e 32,0 °C, com melhoria no desempenho produtivo e na composição corporal.

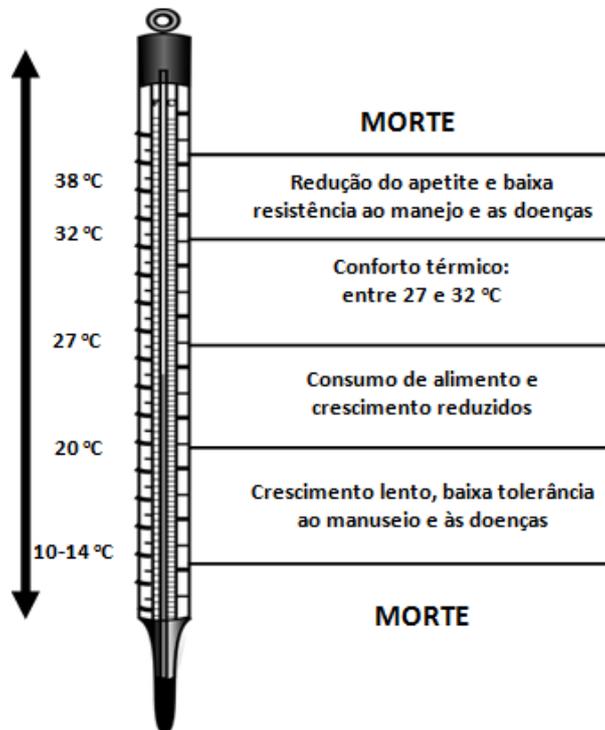


Figura 2. Ilustração sobre o conforto térmico dos peixes tilápias.

Outras observações importantes são aquelas em que os peixes, como todos os organismos vivos, necessitam de energia, atividades físicas, processos digestivos, reprodução, regeneração dos tecidos, dentre outros durante o crescimento. A atividade metabólica, que é a taxa de utilização de energia, é influenciada pela temperatura, pela espécie, idade ou tamanho do corpo, parâmetros químicos da água, dentre outros. De maneira geral, as exigências energéticas dos peixes dependem dos seguintes fatores: espécie, tamanho, idade, atividade fisiológica, temperatura da água, tipo de alimento, exposição à luz, fatores ambientais, condições químicas da água, composição da dieta, manuseio, etc.

3.4. BIOMATERIAIS

3.4.1. Introdução

Historicamente a evolução dos biomateriais pode ser dividida em 5 fases ou gerações, conforme aparece mostrado na figura 3 (salienta-se, no entanto, que esta divisão pode variar dependendo do investigador, não se sabendo a mais acertada [74]).

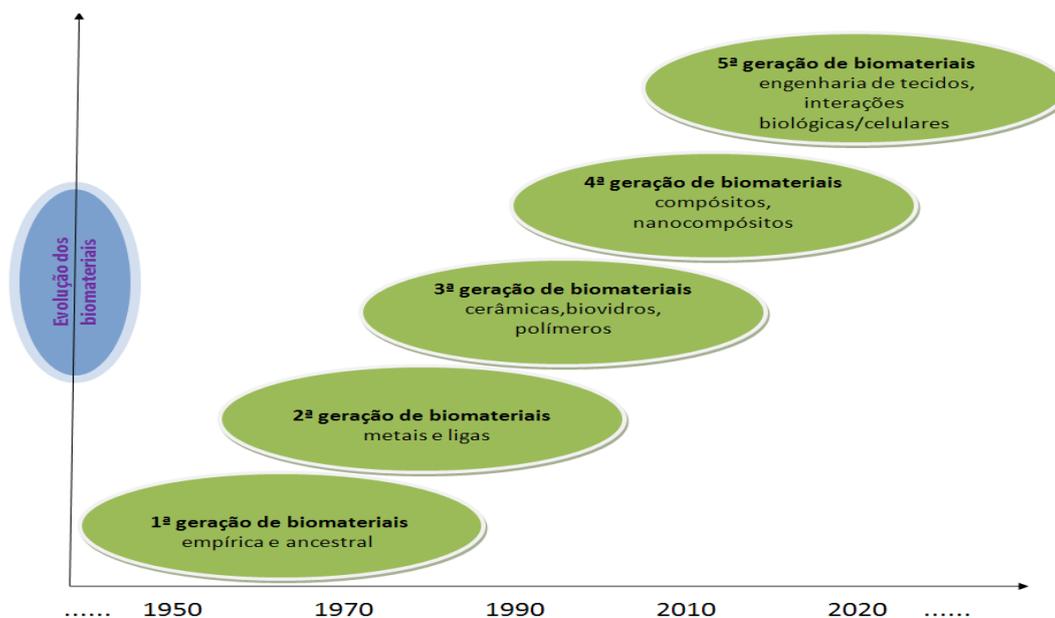


Figura 3. Fluxograma esquemático da evolução dos biomateriais em função do tempo.

A primeira aparece como empírica e ancestral, onde se preocupava mais com a necessidade, utilizando-se de materiais majoritariamente naturais. As segunda e terceira gerações aparecem até meados e final do século XX onde se inclui os metais e suas ligas como titânio, aço, cobalto-cromo-molibdênio, polímeros, válvulas cardíacas, pacemakers, etc., aplicando-se mais a engenharia, a partir de experiências das gerações anteriores, e a predominância em observar os materiais inertes. A quarta geração, já no final do século XX, aparecem os compósitos e os nanocompósitos tendo como base a hidroxiapatita HAp, bem como os metais destinados a este fim, mas sempre com o objetivo de se encontrar o mais eficiente possível e o que dure muito mais tempo, além de melhores adaptações à vida prolongada no ambiente do corpo humano. A quinta e última geração se inicia a partir do século XXI com a engenharia de tecidos, nanocompósitos, interações biológico-celulares (apesar de poucos exemplos no mercado devido ao seu desenvolvimento estarem bem no início), implantes regeneradores, pele artificial, cartilagens, cimentos ósseos reabsorvíveis, componentes biológicos

geneticamente modificados, cerâmicas de fosfato de cálcio, colágeno, superfícies com revestimentos metálicos (titânio, nióbio, silício, etc.), etc.

Iniciando com as definições de Willians D.F. [75 - 77] sobre biomateriais a partir da década de 70, pode-se dizer que a biocompatibilidade é “a capacidade que um material possui, numa situação específica, de proporcionar uma resposta adequada e satisfatória ao paciente”, ou “O Biomaterial é um material viável usado em dispositivos médicos e odontológicos projetados para interagir com sistemas biológicos”. Outras definições surgiram na “Conferência para um Consenso da Definição de Biomateriais da European Society for Biomaterials”, realizada em Chester-Inglaterra em março de 1986: “Biomaterial é qualquer substância ou combinação de substâncias, que não sejam drogas, de origem animal ou sintético que podem ser usadas por um período de tempo, como parte ou como um todo, de sistemas que tratam, aumentam ou substituem quaisquer tecidos, órgãos ou funções do corpo”. Posteriormente em setembro de 1991: “São materiais com o propósito de interagir com sistemas biológicos para avaliar, tratar, aumentar ou repor qualquer tecido, órgão ou função do corpo”. Nos anos 90, com a maior interação entre os cientistas da área de materiais com os das áreas biológicas e médicas, uma grande mudança de paradigma ocorreu, e o termo engenharia de tecidos foi introduzido como: “Uma disciplina científica dedicada à geração de novos tecidos utilizando os princípios de engenharia em combinação com um entendimento e aplicação das ciências biológicas” [2].

A interdisciplinaridade exigida para o estudo e desenvolvimento de biomateriais estabeleceu vínculos entre áreas do conhecimento anteriormente não existentes. No final do século XX, um terceiro e grande passo no desenvolvimento de biomateriais foi a convergência das pesquisas de células tronco com a engenharia de tecidos, resultando num campo mais extenso da medicina regenerativa, conforme definido por Mason e Dunnill: “Medicina regenerativa substitui ou regenera células, tecidos ou órgãos humanos, para restaurar ou estabelecer funcionalidade normal” [2].

Com a finalidade de um melhor esclarecimento e visualização, apresenta-se na figura 4 o fluxograma para os biomateriais onde se nota as formas de como eles reagem em relação ao tecido hospedeiro além dos seus vários tipos [78].

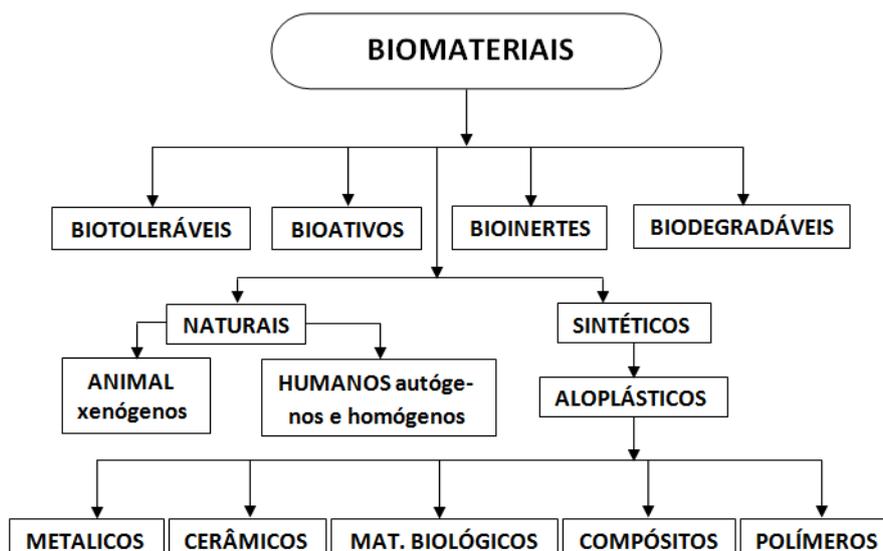


Figura 4. Fluxograma da forma de como reagem em relação ao tecido hospedeiro e os tipos de biomateriais. Adaptado de [78].

Os biomateriais podem ser classificados atualmente em cinco tipos mais utilizados nas aplicações biomédicas: metais, cerâmicas, materiais biológicos, compósitos e polímeros, apresentando-se em cada caso, suas características físicas, químicas e mecânicas onde deve ser observado certo critério quanto às suas vantagens e/ou desvantagens quando da sua aplicação e/ou utilização.

Eles também se classificam: quanto à sua origem (os autógenos, os alógenos, os xenógenos e os aloplásticos; seu mecanismo de ação biológica e formação óssea (a osteogênese, a osteoindução, a osteocondução e a osteopromoção) e ao seu comportamento fisiológico (os biotoleráveis, bioinertes, os bioativos e os biodegradáveis). Seu desempenho e eficiência dependem, e muito, da composição química, da morfologia e da porosidade. As propriedades mais importantes são a cristalinidade, propriedades elásticas, a hidrofobicidade, a resistência a corrosão e ao desgaste, a cor, a resistência térmica e as propriedades reológicas. Observam-se nas biocerâmicas algumas de suas principais características e de manipulação, tais como monolítica, compósitos, alta e baixa densidade [79-82]), na odontologia como biocerâmicas bioinertes, bioativas e bioabsorvíveis.

Uma alta porosidade e dimensões adequadas dos poros são muito importantes para permitir a migração celular (vascularização), bem como uma difusão de nutrientes. Essa estrutura (os scaffolds) deve ter uma rede de poros interconectados onde mais de em torno de 60% dos poros devem ter um tamanho variando de aproximadamente entre 150 a 400 μm e pelo menos por volta de 20% deve ser menor que em torno de 20 μm .

Sua distribuição hierárquica com relação ao seu funcionamento e relação com o meio aparece como: interação com proteínas e bioatividade $< 1 \mu\text{m}$, desenvolvimento celular de 1 a $20 \mu\text{m}$, crescimento celular e ósseo de 100 a $1000 \mu\text{m}$ e funcionalidade, estética e forma do implante $> 1000 \mu\text{m}$ [60, 82]. Assim, para que um material seja enquadrado na categoria de biomaterial, ele deve ser biocompatível e biofuncional.

O Prof. Rubens Caram da Unicamp, responsável pelas pesquisas de novas tecnologias para o processamento do titânio onde vem desenvolvendo estudos variados de ligas em torno desse metal, pretende chegar a um material que apresente as seguintes propriedades: biocompatibilidade, alta resistência mecânica e baixo módulo de elasticidade, ou seja, a prótese produzida a partir desse material precisa se integrar bem ao organismo, resistir aos esforços do corpo e não ser extremamente rígida, a ponto de não acompanhar a resistência natural do osso [83]. Ele diz: “quando uma pessoa recebe uma prótese total de quadril, por exemplo, uma haste metálica é inserida no seu fêmur. Se essa haste tem uma rigidez muito elevada, ou seja, apresenta um módulo de elasticidade elevado, ela limita as deformações naturais do fêmur, o que pode causar degeneração óssea”. Além dos ensaios de sua equipe, as ligas desenvolvidas são também submetidas a testes *in-vitro* e *in-vivo*. Um material em especial, composto por titânio, nióbio e estanho, forneceu excelente biocompatibilidade depois de implantado em ratos [83]. Na figura 5 aparecem mostrados os quatro tipos de biomateriais mais utilizados: os metálicos, os biocerâmicos, os compósitos e os polímeros, respectivamente, da esquerda para a direita.



Figura 5. Os quatro tipos de biomateriais: os metálicos, os biocerâmicos, os compósitos e os poliméricos, respectivamente, da esquerda para a direita.

As biocerâmicas [60] possuem as características mais importantes associadas a um material que deverá substituir um tecido ósseo: porosidade e a capacidade do material implantado de promover íons para o ambiente vizinho. Como já mencionado, as biocerâmicas que mais se destacam neste contexto, são a hidroxiapatita HAp, os fosfatos tricálcicos α e β -TCP, e as cerâmicas bifásicas (HAp/ β -TCP).

3.4.2. Biomateriais cerâmicos à base de fosfato de cálcio

A utilização de cerâmicas como biomateriais remonta a 1894, quando Dreesman relatou o uso de gesso $\text{CaSO}_4(1/2)\text{H}_2\text{O}$ como um possível substituto para os ossos. Mas este material apresenta uma resistência mecânica muito baixa além de ser completamente reabsorvido pelo organismo, resultando em uma rápida fragmentação e degradação. Tais propriedades pouco atrativas praticamente excluíram a utilização do gesso como biocerâmica implantável [2]. A década de 70 marcou o início do uso mais intenso de materiais cerâmicos com propriedades que possibilitam a sua classificação como biocerâmicas. A primeira biocerâmica com uso muito difundido neste período foi a alumina densa ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), que se apresenta como bioinerte. Este material, devido a sua boa biocompatibilidade e elevada resistência mecânica, vem sendo usado com frequência até hoje em próteses ortopédicas que substituam ossos ou parte deles e que são submetidos, na sua atividade funcional, a esforços elevados além de repetitivos e repentinos. Exemplos típicos do emprego de alumina são as próteses para a substituição da cabeça do fêmur que faz a articulação com o íliaco e a substituição de dentes pelos artificiais implantáveis. Além da alumina densa, outras cerâmicas como a zircônia (ZrO_2), o dióxido de titânio (TiO_2), os fosfatos de cálcio e as vitrocerâmicas de sílica/fosfato de cálcio, apresentam-se uso muito difundido, utilizado e estudado no momento atual.

Atualmente as cerâmicas bifásicas compostas de HAp e β -TCP nas proporções 50/50, 60/40, e 70/30 tem-se apresentado promissores em aplicações biomédicas em todo mundo, principalmente em enxertos ósseos, reconstituição de tecido ósseo e como elemento matricial, destinado a depósito de material para liberação controlada de medicamentos, por exemplo. O uso das biocerâmicas tem se estendido desde o emprego isolado do material até outras formas de utilização, como por exemplo, no revestimento de próteses metálicas ou na associação com materiais poliméricos [84, 85].

Como exemplos destas últimas destacam-se a hidroxiapatita $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, o fosfato tricálcico $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ e os biovidros. Outra classificação corrente é a estabelecida por L. Hench [86], na qual as cerâmicas são agrupadas de acordo com a resposta desenvolvida na interface tecido vivo/implante, conforme apresentado na tabela 3.

Uma das desvantagens apresentadas pelas biocerâmicas é a sua reduzida resistência mecânica, que restringe seu uso à regiões que requeiram sustentação. Uma forma de contornar tal restrição é a utilização de metais revestidos com cerâmicas por técnicas como o Plasma Spray, que permitem aliar as vantagens intrínsecas das biocerâmicas com a resistência do metal. As biocerâmicas têm sido empregadas na forma densa e na forma porosa, como indicado na tabela 3. Apesar do aumento da porosidade diminuir a resistência mecânica do material isoladamente, a existência de poros com dimensões adequadas pode favorecer o crescimento de tecido através deles, fazendo com que ocorra um forte entrelaçamento do tecido com o implante, aumentando, por conseguinte, a resistência do material *in vivo*.

Tabela 3. Classificação das Biocerâmicas [87].

| Tipo de biocerâmicas | Interações com os tecidos | Exemplos |
|----------------------|------------------------------------|---------------------------------|
| Inertes | Sem interação química ou biológica | Alumina |
| Porosas | Crescimento interno dos tecidos | Aluminatos e HAp |
| Bioativas | Ligação forte na interface | Biovidros, HAp e vitrocerâmicas |
| Reabsorvíveis | Degradação das biocerâmicas | Gesso e fosfato tricálcico |

Com relação à dimensão dos poros, em 1970 foi demonstrado que poros maiores que 100 μm favorecem o crescimento do osso através do material [79, 87]. Este tamanho de poro, que define a porosidade ótima das biocerâmicas, está relacionada à necessidade de fornecer um suprimento sanguíneo ao tecido conectivo em crescimento, fator que só ocorre em materiais com poros maiores que 100 μm , os quais permitem o desenvolvimento de um sistema de vasos capilares entremeado com a cerâmica porosa [89]. Segundo o subcomitê para a caracterização de sólidos porosos da IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), materiais macroporosos apresentam poros com dimensões maiores que 50 nm (mesoporos entre 2 a 50 nm e microporos < 2 nm). Contudo, para que um biomaterial seja considerado macroporoso é necessário que ele apresente poros com diâmetros da ordem do diâmetro Harvesiano, ou seja, de 50 a 250 μm [88].

A reabsorção, a solubilidade e a funcionalidade, são características desejadas para um biomaterial e em alguns tipos de implantes, nos quais o processo de degradação está co-relacionado com a reposição do osso em formação. As biocerâmicas de fosfato de cálcio se degradam, ou seja, se solubilizam a uma velocidade na seguinte ordem:



Outros fatores que aumentam a velocidade de reabsorção são: a) o aumento da área superficial (pó > elemento poroso > elemento denso), b) decréscimo da cristalinidade e c) no caso da hidroxiapatita por substituições do tipo B (são aquelas que ocorrem no sítio do fosfato) nos sítios de PO_4^{3-} e por Mg^{2+} e Sr^{2+} nos sítios do cálcio. As duas cerâmicas de fosfato de cálcio, largamente utilizadas em aplicações biomédicas são o fosfato tricálcico (TCP) e a hidroxiapatita (HAp) [89]. Apenas dois fosfatos de cálcio são estáveis quando estão em contato com o meio aquoso como o sangue: o fosfato dicálcico dihidratado $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ estável em $\text{pH} < 4,2$ e a hidroxiapatita $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ estável em $\text{pH} > 4,2$. Em altas temperaturas, outras fases como o α e o β -TCP ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) são estáveis. Vários pesquisadores que se envolvem no estudo de biomateriais propõem que quando amostras de TCPs (fosfatos tricálcicos) são postas em contato com fluidos corpóreos, pode ocorrer a formação de HAp na superfície delas pela sua reação com H_2O [65, 86, 90, 91], conforme é apresentado pela equação (2):



3.4.2.1. A Hidroxiapatita HAp, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$

Com o propósito de se obter novos materiais a serem empregados principalmente para substituição de partes do corpo humano destruídas por motivos diversos ou sem o seu funcionamento adequado, tem-se levado as pesquisas nas mais diferentes áreas de investigação [1, 90-93]. Dentre as cerâmicas de fosfato de cálcio, a hidroxiapatita com razão Ca/P igual a 1,67, por ser o principal componente presente na fase mineral dos ossos sendo, sem dúvida, a mais estudada e a mais utilizada para as finalidades clínicas. O uso clínico da hidroxiapatita, por outro lado, é limitado devido a sua lenta biodegradação. A reabsorção é uma característica desejada para um

biomaterial em alguns tipos de implantes, nos quais o processo de degradação é concomitante com a reposição do osso em formação.

O fosfato de cálcio quando cristalizado na forma de hidroxiapatita (HAp) estequiométrica e composição química $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, apresenta-se como uma cerâmica bioativa e biocompatível [2] com razão molar Ca/P de 1,67 encontrado principalmente nos tecidos ósseos mineralizados sendo praticamente similar ao tecido ósseo e dentes. A hidroxiapatita pertence ao sistema hexagonal com os seguintes parâmetros de rede da célula unitária: $a = b = 9,418 \text{ \AA}$ e $c = 6,884 \text{ \AA}$, (JCPDS 09.0432). Ela foi identificada pela primeira vez em 1926 como sendo um componente mineral do osso [94]. Observa-se uma quantidade de hidroxiapatita em torno de 98% no esmalte dos dentes, na dentina 77% e nos ossos entre 60 e 70%. Este material, seria uma ótima aplicação a estas áreas, entretanto suas características apresentam fragilidade proporcionando baixas propriedades física e mecânica quando se compara ao osso natural. Essa sua característica seria um obstáculo ou uma catástrofe quanto da sua aplicação para os seus mais variados fins. Mas isso pode ser superado fazendo a junção (adicionamento, mistura) de outro(s) material(s) com a finalidade de corrigir esse efeito, melhorando assim o seu desempenho e a sua eficiência ao que se destina. O resultado disso seria o aparecimento de um novo material com o seu entendimento, conhecimento prévio e perspectivas nas mais variadas aplicações, o qual se denomina de compósito.

3.4.2.2. O β -Fosfato Tricálcico β -TCP, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$

Sabe-se do exaustivo estudo nas últimas décadas, sobre os fosfatos de cálcio como materiais para aplicações de reparos ósseos [95] e implantes dentários [96]. As cerâmicas de fosfato de cálcio têm merecido lugar de destaque entre as denominadas biocerâmicas por apresentarem ausência de toxicidade local ou sistêmica, ausência de respostas a corpo estranho ou inflamações, e aparente habilidade em se ligar rapidamente ao tecido hospedeiro [97]. Tais características positivas podem ser explicadas pela natureza química destes materiais que por serem formados basicamente por íons cálcio e fosfato, participam ativamente do equilíbrio iônico entre o fluido biológico e a cerâmica.

Uma forma conveniente de classificar os vários fosfatos de cálcio é através de sua razão molar Ca/P, conforme se vê na tabela 4. Estes fosfatos podem ser sintetizados por precipitação a partir de soluções contendo íons cálcio e fosfato, sob condições

alcalinas ou ácidas, e serem transformados em cerâmicas biocompatíveis e osteocondutoras, isto é, com capacidade para fazer com que o crescimento ósseo ocorra sobre a superfície e através dos poros do material.

Tabela 4. Mostra dos fosfatos de cálcio, fórmulas químicas e razão molar Ca/P.

| Base Fosfato de Cálcio | Fórmula química | Razão Ca/P |
|---|--|------------|
| Fosfato tetracálcico (TeCP) | $\text{Ca}_4\text{O}(\text{PO}_4)_2$ | 2,00 |
| Hidroxiapatita (HAp) | $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ | 1,67 |
| Fosfato de cálcio amorfo (ACP) | $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ | 1,50 |
| Fosfato tricálcico ($\alpha, \alpha', \beta, \gamma$) (TCP) | $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ | 1,50 |
| Fosfato octacálcico (OCP) | $\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ | 1,33 |
| Mono-hidrogênio fosfato de cálcio di-hidratado (DCPD) | $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | 1,00 |
| Mono-hidrogênio fosfato de cálcio (DCP) | CaHPO_4 | 1,00 |
| Pirofosfato de cálcio (CPP) | $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ | 1,00 |
| Pirofosfato de cálcio di-hidratado (CPPD) | $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | 1,00 |
| Fosfato heptacálcico (HCP) | $\text{Ca}_7(\text{P}_5\text{O}_{16})_2$ | 0,70 |
| Di-hidrogênio fosfato tetracálcico (TDHP) | $\text{Ca}_4\text{H}_2\text{P}_6\text{O}_{20}$ | 0,67 |
| Fosfato monocálcico mono-hidratado (MCMP) | $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | 0,50 |
| Metafosfato de cálcio (α, β, γ) (CMP) | $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ | 0,50 |

As biocerâmicas de fosfato tricálcico (TCP) apresentam maior solubilidade do que a hidroxiapatita, sendo assim elas são mais rapidamente reabsorvidas pelo corpo vivo. Esses materiais quando isolados, podem promover a formação do osso novo, só que de maneira diferente. Essa combinação entre a HAp e o β -TCP, se encerra em uma cerâmica bifásica de fosfato de cálcio (BCP), proporcionando uma melhor e mais rápida reabsorção bem como a certeza de uma fixação bioativa na interface tecido-implante. Desta forma, essa nova cerâmica funciona como um arcabouço que pode ser reabsorvido *in vivo*, liberando íons de cálcio e fosfato neste microambiente, para o crescimento do osso em um processo de reabsorção e formação [2, 62, 95, 97-99].

Torna-se interessante ressaltar que existem três formas polifórmicas de fosfato tricálcico, ou seja, entre as temperaturas de 800 até 1180 °C e se encontra na forma alotrópica estável β -TCP, de 1180 a 1430 °C na fase estável α -TCP e para temperaturas acima de 1430 °C na fase α' -TCP. Suas estruturas cristalinas são a romboédrica para a fase β -TCP e monoclinica para as α e α' -TCP [96, 97]. Dentre as cerâmicas de fosfato de cálcio a que mais se destaca é o beta fosfato tricálcico β -TCP se justificando pelas boas características de bioatividade, biocompatibilidade e dissolução em meios biológicos, além da similaridade química dos ossos [98, 99]. O β -TCP se cristaliza no sistema romboedral com parâmetros de rede $a = b = 10,439 \text{ \AA}$ e para o eixo $c = 37,375 \text{ \AA}$, (JCPDS 09.0169). Os processos de obtenção de pós biocerâmicos de fosfato de

cálcio, se dá por métodos térmicos, processo sol-gel, micro-emulsão, precipitações em solução aquosa e reações de estado sólido.

Inúmeras pesquisas vêm sendo desenvolvidas em torno de pós e de biomateriais nanoestruturados de fosfato de cálcio, destinados a produção de nanocompósitos, visando atingir uma maior área superficial, microporosidade interconectada, e macroporosidade adequada para uso clínico [2, 19, 25, 50].

3.4.3. Biomateriais compósitos

O termo compósito é empregado para designar a combinação de dois ou mais materiais com o objetivo de se obter um produto de maior qualidade. Essa combinação tem por objetivo a junção de diferentes materiais, produzindo um único, mas com propriedades superiores às dos seus componentes em separados. A combinação entre cerâmicas e alguns outros materiais como metais, óxidos metálicos, polímeros e cerâmicas, tem sido usada para produzir compósitos de alto desempenho. O principal objetivo é fazer uso de propriedades características de cada fase unindo-as num único material. Os materiais componentes do compósito são chamados de matriz e reforço. A matriz confere a estrutura ao compósito, enquanto os reforços realçam as propriedades física, química e mecânica [100]. A figura 6 mostra um arranjo das diferentes classes de materiais que podem formar um material compósito [101].

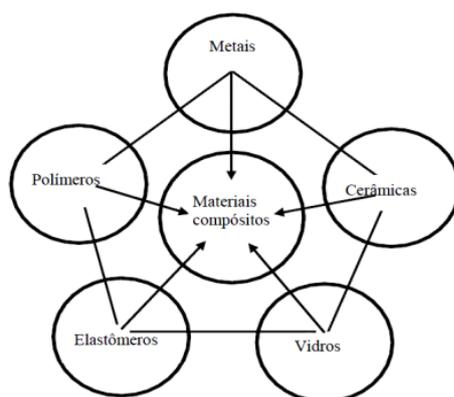


Figura 6. Classes de materiais a partir dos quais se pode obter um material compósito.

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 a tração moderada. Além disso, são extremamente versáteis e, dentro de certos limites, podem ser modificados para adaptar-se segundo necessidades específicas.

3.4.3.1. Compósitos bifásicos (HAp/ β -TCP), $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 + \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$

As cerâmicas bioativas de fosfato de cálcio (BCP), tais como a HAp e o β -TCP, são de grande interesse no uso de biomateriais, entretanto, elas possuem baixas propriedades mecânicas. Uma alternativa para melhorar essas propriedades é o desenvolvimento de materiais compósitos pela adição de uma fase de reforço, referente a um material com melhores propriedades mecânicas como, por exemplo, a alumina, dióxido de titânio, zircônia, pentóxido de nióbio, entre outros [101, 102]. O interesse na elaboração de composições bifásicas se encontra na obtenção de composições características diferenciadas dos biomateriais convencionais, em nível microestrutural. As cerâmicas bifásicas formadas pela composição HAp/ β -TCP vem sendo desenvolvidas com o interesse de melhorar o controle de dissolução de íons Ca^{++} e P dentro dos processos biológicos de reconstituição de tecidos ósseos. Estudos mostraram que ao usarem esta biocerâmica, apareceram melhor bioatividade para as composições bifásicas do que para a HAp pura [102]. A presença da fase fosfato tricálcico na composição bifásica vem contribuir com a bioatividade do novo material e também com sua solubilidade, estratégia que pode contribuir nos fenômenos de formação de tecido ósseo precoce. A grande expectativa das composições bifásicas está relacionada a bioatividade e a porosidade interconectada, elevada área superficial e micro poros destas novas composições que muito tem contribuído com os processos de reconstituição óssea em razão da capacidade superior de neoformação óssea comparada aos biomateriais convencionais autógenos, alógenos e exógenos [2].

3.4.3.2. Compósitos bifásicos (HAp/ Nb_2O_5), $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 + \text{Nb}_2\text{O}_5$

Como foi comentado anteriormente sobre a HAp, será dado ênfase ao pentóxido de nióbio, (Nb_2O_5), também conhecido como óxido de nióbio ou ainda nióbia, sendo de aparência branca amarelo claro, apresentando-se na natureza no estado sólido, é estável, insolúvel em água e inerte. Ele apresenta uma característica anforética (comportando como ácido em meio básico ou como básico em meio ácido). É muito utilizado em processos de catálise como desidratação, hidratação, esterificação, hidrólise, condensação, alquilação e desidrogenação e em reações de oxidação, sendo utilizado puro ou como promotor e suporte, classificando-se segundo a condutividade em condutores, dielétricos ou semicondutores com alguma controvérsia [103].

Com relação à sua estrutura física, as pesquisas na literatura mostram que ela é complicada e que este óxido apresenta um considerável polimorfismo. Trabalhando com base na metalografia que, além da identificação das distintas fases, permite o conhecimento da microestrutura do material, ou seja, suas propriedades física, mecânica e química e ainda a indicação para o qual determinado fim. Sabe-se que o pentóxido de nióbio cristaliza-se polimorficamente, e as fases cristalinas em sua estrutura dependem das condições experimentais utilizadas, dentre elas a temperatura e a pressão. Consideravam-se a existência de três fases cristalinas distintas do pentóxido de nióbio e viam a possibilidade de duas delas ser a mesma até que em 1990, Ko e Weissman [104], consideraram a existência de até doze possíveis formas polimórficas, também comentado em 2001 por Aegerter [52].

Constatando as características principais das fases mais comuns do Nb_2O_5 onde as mais frequentes que aparecem, dependendo do método de preparação como também em função da temperatura de tratamento térmico, são conhecidas como amorfo (até 400 °C), TT (entre 400 e 600 °C), T (entre 600 e 800 °C), M e B (entre 800 e 850 °C) e H (entre 850 e 1100 °C ou mais), ver figura 7. A primeira cristalização, ocorre em torno de 400 °C e nem sempre aparece como um componente puro, sugerindo uma fase menos cristalina e com impurezas. Essas impurezas vão se precipitando e aumentando a sua cristalinidade, chegando a 930 °C com um pentóxido de nióbio de alta pureza. A fase TT é pseudo-hexagonal, a T é ortorrômbica e a M- Nb_2O_5 é monoclinica. A estrutura termodinamicamente mais estável é a H, enquanto que a T é a menos estável. As letras TT, T, M, B e H que aparecem na figura 7 são de abreviações da literatura Alemã significando respectivamente, (TT: tief-tief) muito baixo, (T: tief) baixo, (M: mittel) médio, (B: Blatter) em forma de folha/esfoliado/placas e (H: hoch) mais alto.

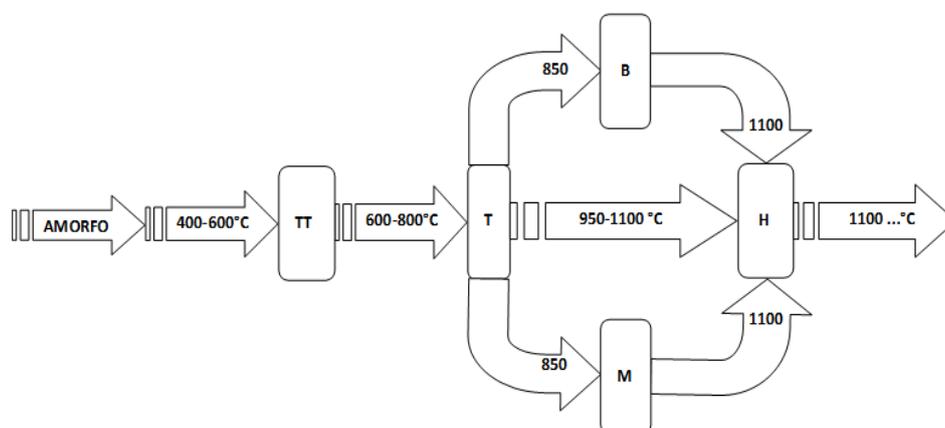


Figura 7. Evolução da temperatura para as fases mais importantes do pentóxido de nióbio.

O nióbio sofre transformações alotrópicas quando varia a sua temperatura observando-se, por exemplo, que sua estrutura cristalina passa de ccc (cúbica de corpo centrado) para o pentóxido de nióbio monoclínico. Observa-se nas análises dos difratogramas de raios-X mais utilizados, que o óxido de nióbio apresenta predominantemente as fases ortorrômbricas em primeiro caso e monoclínicas em segundo, mas de acordo com um trabalho bem recente (2016) de Nico et al., [105] dentre todas as fases polimorfas dos óxidos de nióbio, em geral a fase monoclínica é mais comum e a mais usada atualmente, principalmente por sua estabilidade termodinâmica.

Atualmente as três maiores reservas exploradas de nióbio do mundo, estão localizadas no Brasil e no Canadá. Duas empresas são responsáveis pela produção do minério nióbio no Brasil a CBMM (Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração) em Araxá (MG) e a Mineração Catalão de Goiás Ltda, controlada pelo grupo Anglo American do Brasil de capital britânico e no Canadá a Cambior em Saint Honoré. A CBMM possui postos de distribuição estratégicos em todos os continentes, com a finalidade de garantir o fornecimento do material.

3.4.4. Biomateriais metálicos

Os materiais de origem metálica são bastante utilizados tanto na medicina como na odontologia devidas principalmente, às suas ótimas propriedades mecânicas quando requeridas como: resistência à (tração, compressão, flexão, fadiga, torção, cisalhamento), elasticidade, resiliência, ductibilidade, fratura e dureza, como se observa em alguns exemplos na figura 8.

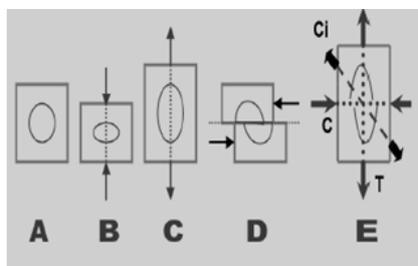


Figura 8. Alterações na estrutura de um corpo **A** quando submetido a forças: **B** – de compressão **C**; **C** – de tração **T**, **D** – cisalhamento **Ci** e **E** – ilustrativo.

Geralmente são utilizados nos biomateriais a partir da segunda geração, como visto na figura 3, o aço inoxidável 316L, ligas de Co-Cr-Mo, mais recentemente o nióbio e seus derivados, bem como, o titânio e suas ligas, muito solicitadas em cirurgias

de implantes ortopédicos, implantes cardiovasculares e cardíacos, etc. Os biomateriais metálicos podem apresentar problemas de corrosão no meio fisiológico e ainda problemas com a adaptação ao uso, devido aos elevados valores tanto de densidade quanto do módulo de elasticidade (10 a 20 vezes superiores) quando comparado com o tecido ósseo. Algumas preocupações relacionadas ao uso desses metais são a atrofia óssea, a palpabilidade, o afrouxamento do dispositivo, a sensibilidade pela temperatura e interferência com terapia de radiação e quando do uso de diagnóstico por imagens. A permanente palpabilidade é frequentemente indesejada pelos pacientes, e em alguns casos a remoção dos implantes se faz necessária. As razões para esse procedimento ocorrem por irritação da pele ou dor crônica na região do implante [106, 107].

Biomateriais também podem ser considerados substâncias ou misturas, de origem sintética ou natural, utilizados em sistemas biológicos para restaurar funções comprometidas por processos degenerativos ou traumatismos, em forma de implantes, aparelhos ou sistemas [108]. Assim, o conhecimento dos materiais e suas propriedades são fundamentais para direcionar a aplicação de um determinado biomaterial, considerando sua compatibilidade física, química, mecânica e biológica. Torna-se importante ressaltar que independente da aplicação específica, sejam na área cardiovascular, ortopédica ou em implantes dentários esses materiais, por estarem inseridos no corpo humano, devem ser biocompatíveis, ou seja, não podem ser tóxicos nem promoverem reações alérgicas ou imunológicas.

Em se tratando de substituição de tecidos duros como na cirurgia de artroplastia total de quadril ou na fixação de fraturas ósseas, os metais são os mais indicados. Tal classe de materiais começou a ser utilizado em implantes ortopédicos a partir de 1926, quando foi datado o emprego dos primeiros aços inoxidáveis. Posteriormente foram introduzidas as ligas à base de Co-Cr-Mo e finalmente as ligas de titânio [109]. Apesar do já consolidado mercado de biomateriais, a busca por novos materiais destinados a implantes ortopédicos continuam incessantemente, uma vez que os disponíveis à população ainda apresentam falhas decorrentes das propriedades mecânicas, como elevado módulo de elasticidade, comparado ao osso, além de problemas decorrentes da corrosão e da reduzida biocompatibilidade. Exemplos de dispositivos para implante: prótese de artroplastia total de quadril, placa e parafuso de fixação de fratura óssea. Dentre os biomateriais metálicos mais empregados, as ligas de titânio com composição e condições de processabilidade variadas vêm sendo estudadas por diversos grupos de pesquisa [110 - 115].

As cerâmicas como fosfato de cálcio, porcelanas e vidros bioativos, apresentam excelente biocompatibilidade e são resistentes ao desgaste e a corrosão, porém sua baixa tenacidade à fratura limita o uso desta classe de materiais, utilizada principalmente como enchimento ósseo [116]. Os compósitos, como fibras de carbono, apresentam boa biocompatibilidade, resistência à corrosão e suportam altas tensões, mas são materiais de difícil fabricação e de alto custo, sendo encontrados em válvulas cardíacas e alguns implantes ortopédicos [117]. Segundo Nassab [118], as principais causas de falhas de um biomaterial metálico ortopédico, como, próteses total de quadril, estão comumente relacionadas ao não atendimento às propriedades necessárias para seu bom desempenho, os quais incluem: fratura por fadiga, resistência mecânica, módulo de elasticidade, resistência à corrosão, resistência ao desgaste, biocompatibilidade, etc. As partículas geradas, associadas ou não a liberação de íons metálicos não compatíveis biologicamente, podem gerar uma resposta inflamatória grave levando a destruição do osso saudável que suporta o implante. Considerando-se a haste femoral, como apresentada na figura 9, a adequada integração entre osso e implante requer a combinação de propriedades mecânicas como módulo de elasticidade relativamente baixo e alta resistência mecânica [119], além de biocompatibilidade e resistência a corrosão.

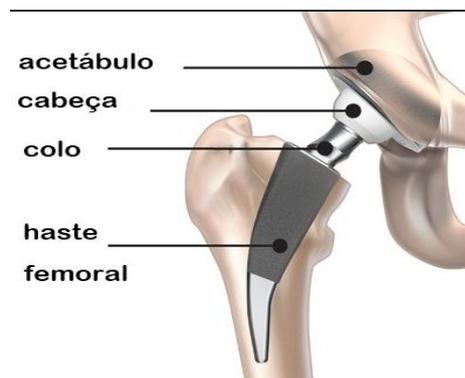


Figura 9. Mostra da colocação de uma haste femoral.

Algumas influências morfológicas ósseas sobre o implante devem ser consideradas, conforme relatado por Novaes-Júnior [120]: “Superfícies mais ásperas estimulam a diferenciação, crescimento e fixação de células ósseas, e aumentam a mineralização”. Além disso, o grau de rugosidade é importante. Os implantes podem ter superfícies “lisas” (usinado) ou ásperas. Os principais métodos que são relatados na literatura para criar rugosidade são condicionamento ácido e jateamento. Também é

utilizado para deposição de titânio, por exemplo, pela técnica de spray de plasma e o revestimento de hidroxiapatita (HAp) por nucleação em SBF. A tendência atual é a fabricação de implantes com micro e submicro (nano) topografia. Além disso, a biofuncionalização das superfícies de implantes, por adição de diferentes substâncias para melhorar as suas características biológicas, recentemente também tem sido investigada. Os implantes são submetidos, via de regra, a condições de trabalho agressivas e suas falhas prematuras podem ser influenciadas por diversos fatores desde a concepção do projeto, na manufatura, no processo de instalação e no uso.

3.5. ALGUNS TRABALHOS DA LITERATURA E OS DESENVOLVIDOS PELO GRUPO-DFI/UEM EM MATERIAIS COMPÓSITOS E BIOMATERIAIS

Comumente são usadas as mais variadas técnicas na preparação de materiais compósitos. Dentre elas, cita-se a moagem de alta energia [121, 122] como método de trabalho, onde Al-Azzawi, et al., [123] fizeram um estudo sobre as questões mecânicas e os equipamentos utilizados. Outro trabalho [124] investigando o efeito da moagem de alta energia sobre a morfologia, tamanho de partícula e compressibilidade do compósito Wc-Ni, concluiu que o tempo de moagem produz a redução do tamanho das partículas seguida de formação de aglomerados. Foi apresentado no 68º congresso anual da ABM que o uso da moagem de alta energia na produção do compósito Co-Cr-Mo, muito utilizado na odontologia, os auxiliaram nos resultados [125]. Cardoso et al., [126] estudaram a influência dos processos de moagem de alta energia, usando (a) o moinho de bolas e (b) o moinho vibratório em amostras de β -TCP, concluindo que o processo (b) foi o mais eficiente. No trabalho de Coelho R. E. et al., [127] eles utilizaram a moagem de alta energia seguida de compactação a quente (300 °C) sob vácuo e extrusão a quente (500 °C) em uma liga Al-Fe-Nb-Si, verificando que o material apresentou elevada resistência mecânica. Carreño et al., [128] usaram a moagem de alta energia em nanocompósitos cerâmicos, confirmando a eficiência da técnica principalmente na amorfização do material.

Existem poucos trabalhos na literatura onde é usado a mistura HAp/Nb₂O₅. Tamai et al., [129] e Fathi et al., [130] comentaram que a adição do óxido de nióbio na HAp pode apresentar-se como material de reforço em reparos ósseos. Dentre outros trabalhos, cita-se o de da Silva et al., [131] que utilizaram o óxido de nióbio para várias aplicações na medicina e no processo de calcificação de osteoblastos humanos. Também

aparecem os trabalhos em que se faz a adição de óxido de nióbio em HAp derivada de ossos bovinos [132], da HAp pura impregnadas com Nb_2O_5 para aplicações em foto catálise [133], estudos como o aço inox 316L SS em testes de corrosão [134, 135] e um biovidro a base de óxido de nióbio em que avalia a sua biocompatibilidade [136].

Um estudo com o intuito de melhorar as propriedades mecânicas da HAp a partir de ossos de carneiro (SHA) com a incorporação de 5 a 10% de óxido de nióbio, formando um material compósito HAp/ Nb_2O_5 , foi concluído que houve melhorias nas propriedades mecânica com o aumento da temperatura [137]. Mais tarde este mesmo grupo fez um estudo comparando as propriedades mecânicas da HAp de osso de carneiro (SHA) e a HAp sintética (CSHA) com MgO concluindo que o aumento do MgO na SHA apresentou melhores propriedades mecânica que na CSHA [138]. Em 2013, eles verificaram a influência do óxido de nióbio sobre as propriedades mecânicas da HAp trabalhando com as temperatura entre 1000 e 1300 °C em passos de 100 °C, observando que para todos os compósitos estudados os valores da densidade e das propriedades mecânica tiveram um acréscimo com o aumento da temperatura de sinterização [139].

Neste contexto, torna-se interessante destacar a evolução científica do grupo de materiais da UEM/DFI que sempre procurou estudar ciências térmicas e, mais recentemente, a cerca da obtenção de biomateriais compósitos. Tudo se inicia com o trabalho apresentado em Águas de Lindóia SP, no 12º Congr. Br. De Eng. e Ciência dos Mat. (1996) sobre porosidade e permeabilidade de filtros de AISI-316L [140] e, mais veementemente a partir do ano de 1999 com a conclusão do doutorado, na Espanha/Madrid, do Prof. Walter M. Lima [134].

A partir dessa etapa até o ano de 2003, surgem 8 (oito) trabalhos com apresentação em encontros e em congressos como na UDESC no SULMAT 2000 versando sobre a correlação da difusividade e da condutividade térmica com a porosidade e a permeabilidade de materiais porosos produzidos via P/M [141], no AMPT1 2001 Spain - produção de pós de nióbio por hidretação e moagem [142], também no UPADI 2001 - Bolívia com o trabalho contatos elétricos de materiais compostos da matriz cobre eletrolítico reforçado por $AlCr_2$ [143], no XII Int. Conference on Photoacoustic and Photothermal Phenomena, 2002, Toronto- Canada [144], também com o trabalho efeitos microestruturais nas propriedades térmicas do aço inox sinterizado, sobre o comportamento de desgaste da liga Cu + C + $AlCr_2$ obtida pelas técnicas de metalurgia do pó, no XV CBECIMAT, 2002, Natal: UFRN [145],

sobre a influência do intermetálico AlCr_2 nas propriedades elétricas de materiais utilizados em contatos elétricos no SULMAT 2002 Joinville: UDESC [146]. Outro trabalho do grupo foi apresentado em 2002 no XXV - Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada que se trata dos efeitos microestruturais nas propriedades térmicas do aço inox sinterizado a vácuo [147] e sobre o efeito do tempo de calcinação em de ossos de peixes na síntese da hidroxiapatita no PTECH 2003, no Guarujá-SP [148]. Ainda neste ano com a publicação no Review of Science Instruments sobre os efeitos da microestrutura nas propriedades térmicas do aço inox AISI 316L sinterizado a vácuo [149].

Continuando nesta direção, foram surgindo naturalmente os resultados sendo dois trabalhos em 2004 sobre o efeito do tempo de moagem um na estrutura da HAp obtida via calcinação de ossos de peixe, no Proceedings do SULMAT, 2004 [150], e o outro no processamento e na microestrutura do compósito Ti-HAp, no XVI Congresso Brasileiro de Engenharia de Materiais, P. Alegre-RS., [151]. No ano de 2005 sobre o efeito do comportamento da temperatura de sinterização no compósito Ti/HAp com apresentação no PTECH 2005 [152] e uma publicação sobre o efeito do tempo de calcinação de ossos de peixes na síntese da hidroxiapatita, Materials Science Forum, Switzerland, também em 2005 [153]. Os efeitos da porosidade nas propriedades térmicas das partículas de aço inox sinterizado foi publicado no Journal of Physics Condensed Matter em 2005 [154]. A correlação entre a microestrutura e as propriedades térmicas da hidroxiapatita natural, efeito do tempo de moagem e calcinação foi no XXVIII Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, 2005, Santos, SP [155], as propriedades térmicas do compósito Nb+H+Cu e submetido a tratamento térmico. no XXVIII Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, 2005, Santos, SP [156] e sobre a dependência das propriedades térmicas da porosidade em aço inoxidável sinterizado no XXV Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, 2005, Santos, SP [157].

A partir de então o Prof. Wilson R. Weinand juntamente com o Prof. Walter, procuraram se inteirar mais sobre o tema, com a finalidade de aplicar na produção de um biomaterial que fosse de baixo custo, abundante, regional, etc. Este foi o “osso de peixe” que, após vários processos de limpeza, preparação, tratamento térmico além de outras técnicas da metalurgia do pó, chegou-se à hidroxiapatita $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ que é uma cerâmica biocompatível e bioativa o qual lhes rendeu uma patente [66].

Já em 2006 teve uma apresentação de trabalho no 17º CBECiMat versando sobre a influência da temperatura de sinterização nas propriedades físico-mecânicas e na microestrutura da hidroxiapatita natural obtida de ossos de peixe [158] e duas publicações, sendo uma no periódico JAP tratando da caracterização da HAp natural nanoestruturada obtida de ossos de peixes de rios brasileiro [5] e a outra no M. Sc. F. sobre o efeito da temperatura de sinterização no comportamento físico e mecânico do compósito Ti/HAp [8]. Em 2007 com a determinação numérica do módulo elástico da hidroxiapatita natural sinterizada no Sixth International Latin-American Conference on Powder Technology-PTECH 2007 [159] e mais dois trabalhos no J. Ap. Physics, um em 2007 sobre as propriedades térmicas da HAp natural nanoestruturada a partir de ossos de peixes [6] e em 2008 sobre a determinação numérica aproximada do módulo elástico da HAp natural sinterizada [160]. Várias apresentações em congressos se sucedem, como em 2008 no VII Encontro da SBPMat, Guarujá-SP sobre a influência do tempo de moagem nos parâmetros estruturais e cristalinos da HAp natural [161].

Com o conhecimento e aperfeiçoamento das técnicas, os estudos se encaminharam na produção de compósitos com materiais a base de titânio e mais tarde nióbio. Pode-se dizer que o primeiro trabalho do grupo de biomateriais do DFI/UEM usando o nióbio e o pentóxido de nióbio foi concluído em 2009 com a dissertação de mestrado do Willian J.N. [25]. Nele foi verificada a preparação e caracterização físico-mecânica, micro estrutural e térmica de compósitos Nb_2O_5 e HAp, bem como as variações da concentração da HAp em volume % (0, 10, 20, 30, 40 e 50%) e de pressões de compactação como também o refinamento pelo método de Rietveld. Foi concluído que, a adição de Nb_2O_5 em hidroxiapatita natural, utilizando-se a técnica de moagem de alta energia, favoreceu a formação de compósitos nano estruturados e, com a sinterabilidade proporcionou uma melhora nas propriedades físicas e mecânicas. Os resultados mostraram que o processo de moagem reduziu as dimensões das partículas sugerindo que a energia, produzindo choques sucessivos, induz a reações químicas e/ou reações de estado sólido, o que pode ter facilitado na formação dos compósitos. O baixo ponto de fusão e reatividade do Nb_2O_5 , facilita a sinterização das amostras em temperaturas por volta de 1000 °C e sob uma atmosfera de ar. Estas condições de sinterização e a utilização de fornos sem o controle de atmosfera são capazes de produzir compósitos com porosidades interligadas e menores densidades do que aqueles resultados obtidos com titânio, nióbio e outros, ainda reduzindo os custos de produção,

indicando que este compósito (um bulk), é um promissor candidato a ser utilizado no desenvolvimento de implantes substituindo tecidos ósseos [162].

Nesta sequência, no mesmo ano e, focado principalmente no entendimento e desenvolvimento dos biomateriais cerâmicos no DFI/UEM, surge o trabalho pioneiro que foi o estudo sobre como obter a hidroxiapatita pura a partir da calcinação de ossos de peixes o que lhes rendeu, além de uma patente, a tese de doutorado do Prof. Wilson R.W. [2, 66]. Em sua tese de doutorado sobre a caracterização da hidroxiapatita natural produzida a partir da calcinação e moagem de ossos de peixe, ele procurou também aplicar no desenvolvimento de um material compósito titânio-hidroxiapatita (Ti-HAp) com características de biocompatibilidade e/ou bioatividade e propriedades físico-mecânicas aceitáveis para o uso como biomateriais para implantes.

Em 2010 foi apresentado no IX SBPMat sobre a caracterização do compósito nanoestruturado $(x)\text{HAp}+(1-x)\text{Nb}_2\text{O}_5$ via método de Rietveld [163] e em 2011 no encontro de física em Foz do Iguaçu-Pr, dissertando sobre a formação da apatita no compósito nanoestruturado HAp/Nb₂O₅ em SBF [164]. Também em 2011 com a dissertação de mestrado da T.Bonadio [165] que versa sobre o desenvolvimento de compósitos bioativos TiO₂-Hidroxiapatita e Nb₂O₅-Hidroxiapatita e testes usando SBF e ainda neste mesmo ano com o trabalho publicado no Materials Chemistry and Physics sobre o compósito nanoestruturado HAp natural/Nb₂O₅ (um bulk) [162].

Não se pode deixar de comentar sobre as três dissertações de mestrado da Pós Graduação em Odontologia Integrada da UEM, trabalhando em conjunto com o Grupo de Biomateriais do Departamento de Física da UEM a partir da HAp/β-TCP e Nb₂O₅ como o biomaterial compósito. A primeira faz um estudo ex-vivo dessa cerâmica bifásica como biomaterial empregado para o reparo ósseo em defeitos de calvária de ratos [166], a segunda com um estímulo à osteointegração [167] e a terceira menciona que o arcabouço induz a regeneração óssea favorecendo a osteogênese e a osseointegração nos defeitos de tamanho crítico em calvária de ratos [168].

Em um trabalho pioneiro do grupo de materiais do Departamento de Física da Universidade Estadual de Maringá (DFI/UEM) foi investigada a bioatividade e as propriedades estruturais do compósito nano estruturado HAp/Nb₂O₅, produzidos por moagem de alta energia e metalurgia do pó. Dados experimentais da difração de raios X e espectroscopia Raman mostraram que o processo de moagem e o aquecimento em forno mufla induziram reações químicas provocando a formação das fases Ca₃(PO₄)₂, Ca₂Nb₂O₆ e PNB₉O₂₅. O refinamento pelo método de Rietveld indicou que o peso

fracionário de cada fase é função da concentração de HAp. Essas variações também foram verificadas em testes com SBF *in-vitro* pela bioatividade do material [169].

Surgem 3 trabalhos em parceria com a Prof. Dra. Luzmarina Hernandez PGO/UEM e apresentação em congressos, um sobre a regeneração óssea usando *scaffold* baseado em HAp/ β -TCP/ Nb_2O_5 no Luso-Brazilian Congress of Experimental Pathology, 2014, Recife [170], outro um compósito baseado na HAp/TCP/ Nb_2O_5 induzindo à osteoindução: estudo usando o compósito na forma de bulk, no IV Luso-Brazilian Congress of Experimental Pathology, 2014, Recife [171] e, sobre a regeneração óssea usando *scaffold* baseado em HAp/ β -TCP/ Nb_2O_5 : estudo histológico no IV Luso-Brazilian Congress of Experimental Pathology, 2014, Recife [172].

Em 2014, a Prof. T. Bonadio conclui seu trabalho de doutorado [173] com biocompósitos de Nb_2O_5 /HAp/ β -TCP estudos *in vivo*, como suportes ósseos densos e porosos (*scaffolds*), e com o compósito C5 (50% de HAp/ β -TCP e 50% de Nb_2O_5 vol.%). Concluiu-se que houve antecipação do ponto de fusão do compósito C5 (relacionado a sinterização com fase líquida e a sistemas eutéticos); melhores propriedades física para o C5 na temperatura de 1080 °C; o uso da lactose como agente espaçador para a formação de poros (*scaffolds*) nos materiais estudados foi eficiente tanto para a cerâmica bifásica como para o compósito C5, os *scaffolds* produzidos para o compósito C5 e para a cerâmica HAp- β com a concentração 50% (em volume %) de lactose são mecanicamente estáveis com porosidade e conectividade de poros adequados para implantes *in-vivo*; os resultados *in-vivo* demonstraram que o compósito C5 e a amostra HAp- β possuem comportamento osteocondutor, osteoindutor e de osteointegração. Além disso, foi comprovado que esses materiais na forma de *scaffolds* possuem uma estrutura tridimensional o que facilita o processo de angiogênese.

Em 2015 uma apresentação do trabalho sobre o estudo do comportamento do sulfato de cálcio: bioatividade e solubilidade em SBF no Dental Press Implantology, 2015 [174].

Outro trabalho utilizando o método fotoacústico para medir a difusividade térmica de amostras em pó a partir de compósitos de HAp juntamente com Nb_2O_5 sem o processo de sinterização, usando a fórmula estequiométrica $(100-x)\text{HAp}+(x)\text{Nb}_2\text{O}_5$, com $0 \leq x \leq 100$ (passos de 10%), concluíram eficiência da técnica [175].

Em 2017 com a publicação em periódico e uma apresentação de trabalho em congresso, o primeiro versando sobre o biocompósito multifuncional de fluoreto de polivinilideno/hidroxiapatita/ β -fosfato tricalcico: potencialidades para a engenharia de

tecidos ósseos no Cur. Ap. Phys. [176], e o segundo mais recentemente em dezembro de 2017, no V EnBraER sobre os resultados de espectroscopia Raman da cerâmica bifásica HAp/ β -TCP provenientes de ossos de peixes em função da idade [177].

Em conclusão à revisão bibliográfica, esta serviu para dar uma boa idéia referente aos principais trabalhos de pesquisa existentes na literatura que, além de outros, forneceu um embasamento teórico e prático para um melhor entendimento e sedimentação de conhecimento com relação aos biomateriais e áreas de aplicação. Todo esse conjunto de informações serviu também para dar esclarecimento da importância em conhecer e entender os mais diferentes materiais utilizados quando da produção dos compósitos principalmente as biocerâmicas por apresentarem uma boa semelhança com os ossos e dentes humanos.

No afã de tudo o que foi mencionado e explorado só resta, além da expectativa, partir para a pesquisa experimental primeiramente na busca e preparo dos materiais precursores e, em adicionar o pentóxido de nióbio à hidroxiapatita em passos de 10% em volume %, formando assim um compósito, para posterior compactação seguida de sinterização em variadas temperaturas, utilizando-se a partir daí as técnicas da metalurgia do pó e os mais diversificados métodos de caracterização possíveis, culminando assim num melhor entendimento e produção de um compósito destinado às inúmeras aplicações médicas e odontológicas, que proporcione finalmente, um melhor conforto aos seres humanos. Segue-se fazendo também todo um estudo sistemático da evolução das fases e grupos funcionais da biocerâmica HAp/ β -TCP, usando procedimentos do tópico anterior, em ossos de peixes calcinados em função da idade.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. INTRODUÇÃO

Um dos objetivos deste trabalho foi estudar o comportamento dos biocompósitos $(100-x)\text{HAp}+(x)\text{Nb}_2\text{O}_5$, em função da composição (vol.%) e da temperatura de sinterização, pelas técnicas da metalurgia do pó. A hidroxiapatita (HAp) utilizada nesta etapa do estudo foi produzida por calcinação de ossos de peixe de acordo com os procedimentos contidos na carta patente no PI 0506242-0 [66]. O pentóxido de nióbio, na forma de pó, foi fornecido pela Companhia Brasileira de Minas e Mineração (CBMM), com teor de pureza de 99,5%.

O outro objetivo, consiste em se avaliar o percentual das fases hidroxiapatita e β -fosfato tricálcico, na cerâmica bifásica (HAp/ β -TCP), remanescentes do processo de calcinação de ossos de peixe em função da sua idade. Os peixes utilizados neste trabalho foram criados em tanques-rede na estação de piscicultura do Rio de Corvo do Campus Regional de Diamante do Norte da Universidade Estadual de Maringá.

Para alcançar esses objetivos se faz necessária a escolha de um procedimento apropriado que possibilite o desenvolvimento dos objetivos propostos. Esta estratégia foi pensada em duas etapas.

A primeira corresponde ao estudo dos precursores e do efeito tanto da composição (vol.%) como da temperatura de sinterização nas propriedades físicas, mecânicas e estruturais dos compósitos produzidos.

A segunda etapa consiste em se estudar na cerâmica bifásica (BCP), o percentual das fases bioativas e biocompatíveis HAp e β -TCP, em ossos de peixes calcinados em função da sua idade.

A metodologia experimental utilizada para atingir tais objetivos está sintetizada no fluxograma apresentado na figura 10.

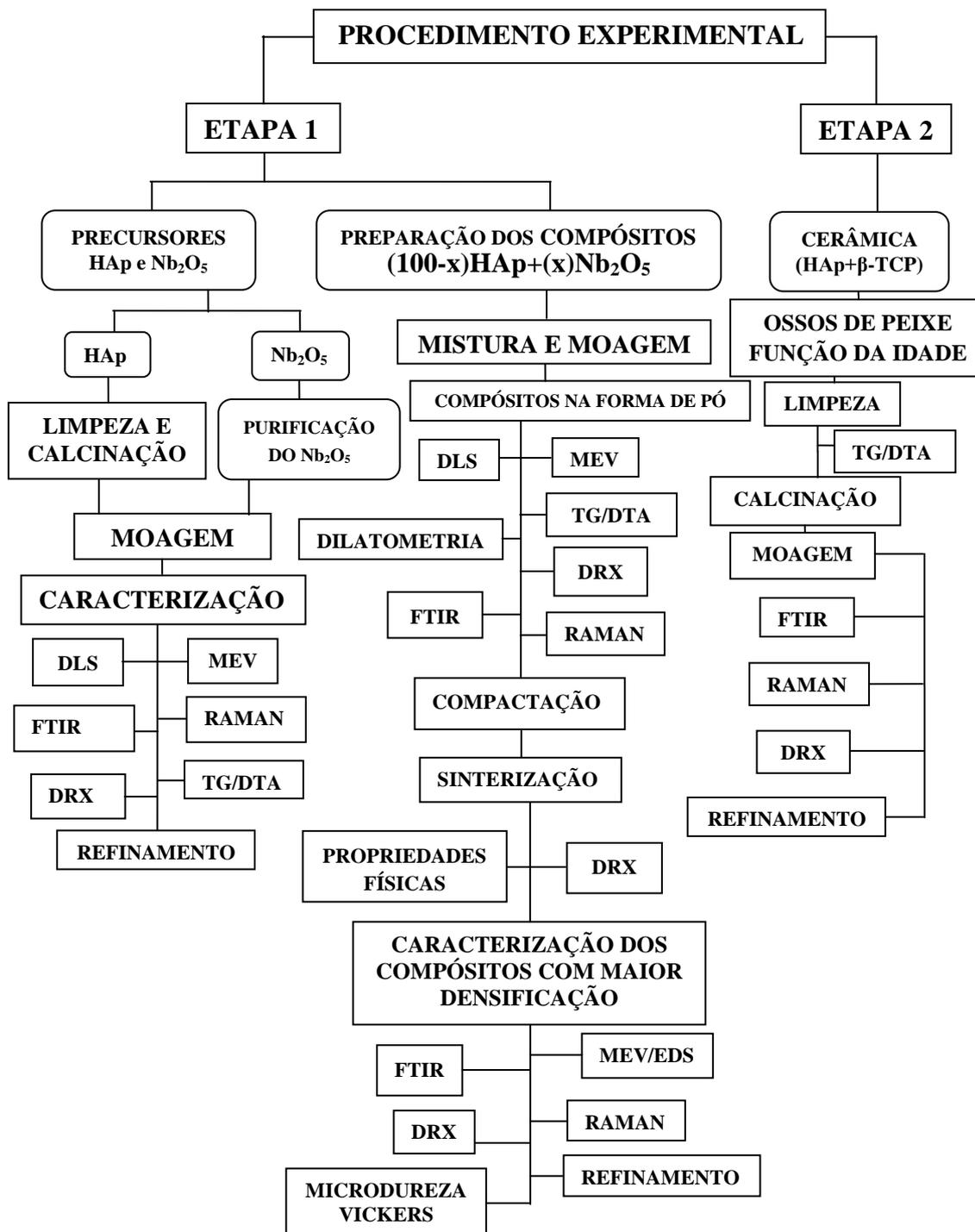


Figura 10. Esquema representativo dos procedimentos experimentais.

4.2. MATERIAIS PRECURSORES

4.2.1. Hidroxiapatita $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$

A hidroxiapatita utilizada na primeira etapa deste trabalho foi obtida nos laboratórios DFI/UEM via calcinação e moagem de ossos de peixes tilápia (*oreochromis niloticus*) conforme procedimentos contidos na Carta Patente PI0506242-0, dos professores W. R. Weinand e W. M. Lima [66]. As carcaças de peixes, ainda com restos de material orgânico foram cedidas pelo Sr. Emiliano Cunha proprietário da Fazenda S. Juliana – Sarandi-Pr.

4.2.2. Pentóxido de Níbio Nb_2O_5

O pentóxido de níbio foi cedido pela CBMM na forma de pó com teor de pureza na ordem de 99,5%. O material, como recebido, após análise por difração de raios-X apresentou formas polimórficas as quais após o tratamento térmico a 1100 °C por 3 h foram eliminadas resultando a fase M- Nb_2O_5 , sistema monoclinico e grupo espacial P2/m (10) em conformidade com a ficha padrão JCPDS 37-1468. Após purificação, o material foi moído em moinho de alta energia por 3 h a 300 rpm com paradas de 10 min a cada 1 h em atmosfera de ar.

4.2.3. Material precursor para a obtenção da cerâmica bifásica HAp/ β -TCP

O material precursor utilizado na segunda etapa deste trabalho, para a síntese da cerâmica bifásica (BCP), foi obtido por calcinação dos ossos de peixes tilápia (*oreochromis niloticus*) em função da idade desses peixes. Os ossos, ainda com certa quantidade de material orgânico foram preparados de acordo com a metodologia descrita na Carta Patente PI 0506242-0 [66]. Os peixes (tilápia) foram cedidos pelo Centro de Piscicultura, localizado no Distrito de Floriano do Departamento de Zootecnia-UEM, criados e alimentados em tanques-rede, de acordo com as metodologias adotadas pela Estação do Rio do Corvo da Universidade Estadual de Maringá no Campus Regional de Diamante do Norte.

4.2.4. Processo de moagem

Na figura 11 aparece mostrado o Moinho Retsch PM 100 - Haan - Alemanha, utilizado em todos os processos de moagem realizados neste trabalho. Para a HAp e a BCP usou-se um tempo de moagem de 8 h enquanto para os compósitos, o tempo foi de 3 h. As moagens foram realizadas a 300 r.p.m. com paradas de 10 min a cada 1 h, em atmosfera de ar, utilizando uma razão bola massa da amostra de 6:1.

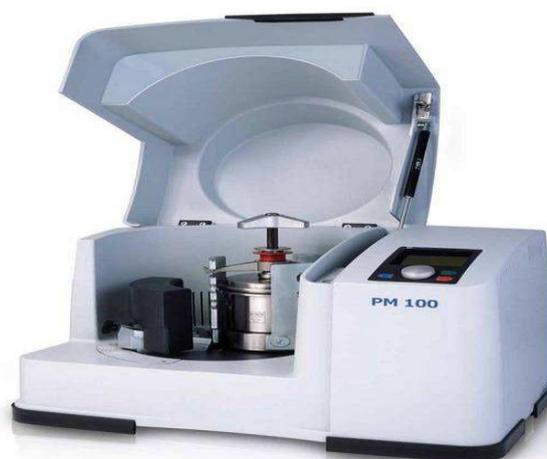


Figura 11. Moinho Retsch PM 100 Haan – Alemanha, utilizado nos processos de moagem.

4.3. ANÁLISE GRANULOMÉTRICA

A granulometria se trata do estudo da distribuição do tamanho de partículas. Assim, ela consiste na determinação das dimensões das partículas do agregado e dos aglomerados e de suas respectivas percentagens. Seu principal objetivo é o de conhecer, através de um tratamento estatístico, a distribuição granulométrica do material e representá-la por meio de uma curva. A análise granulométrica pode ser realizada por: peneiramento, sedimentação (solos argilosos), difração a laser e por imagem. A composição granulométrica de um material ou de um compósito possui grande influência em suas propriedades. O objetivo primordial do ensaio de granulometria é o de obter a curva da análise granulométrica do material na forma de pó, para estimar as percentagens de cada fração em relação à massa total.

A análise granulométrica foi realizada em um equipamento Dynamic Light Scattering - DLS da Malvern Instruments Ltd. Serial Number: MAL 107-8015, do Departamento de Química da UEM. Antes da análise as partículas dos pós foram

depositadas em um recipiente com acetona (meio dispersante) e agitadas em um sistema de ultrassom por 5 minutos para minimizar os efeitos de agregação das partículas.

4.4. COMPÓSITO HIDROXIAPATITA COM PENTÓXIDO DE NIÓBIO

4.4.1. Mistura, homogeneização e conformação

O compósito $(100-x)\text{HAp}+(x)\text{Nb}_2\text{O}_5$, com x variando entre 0 e 100% em intervalos de 10% foi obtido empregando as técnicas da metalurgia do pó [11] e técnicas de moagem de alta energia [121]. Os precursores foram misturados nas proporções selecionadas de acordo com a regra das misturas, homogeneizados manualmente por um período de 15 min seguido de moagem.

Na seqüência os compósitos em pó foram conformados na forma cilíndrica com dimensões aproximadas de 8,91 mm de diâmetro (D) e 2,00 mm de espessura (altura h), em uma matriz rígida construída em aço VC 131 já submetida a uma têmpera para aumentar a sua dureza. As amostras foram produzidas a uma pressão uniaxial de 3 TONs em uma prensa METAL PEM, modelo PHP - 30 TONs, conforme figura 12.



Figura 12. Prensa METAL PEM modelo PHP - 30 t, utilizada na confecção das amostras.

4.4.2. Sinterização

A etapa de sinterização consiste no aquecimento das peças conformadas em temperaturas específicas, sempre abaixo de $2/3$ a $2/4$ do ponto de fusão dos materiais constituintes. Neste trabalho, o processo de sinterização dos compósitos foi realizado em um forno tubular com controle de temperatura e atmosfera mostrado na figura 13. A

sinterização dos compósitos foi realizada nas temperaturas: 700, 800, 900, 950, 1000, 1020, 1040, 1050, 1060, 1070, 1080, 1090, 1100, 1150, 1200, 1250 e 1300 °C, por 2 h em atmosfera de ar e resfriamento por inércia térmica após o desligamento automático do forno.



Figura 13. Forno tipo tubular com faixa de operação de 100 até 1300 °C, com controle de temperatura e de atmosfera.

4.5. PROPRIEDADES FÍSICAS

4.5.1. Variação dimensional

A variação dimensional que compreende a contração ou a expansão linear foi obtida por comparação entre a medida do diâmetro da amostra em verde (D_v) e a medida após a sinterização (D_s). As medidas foram realizadas com um paquímetro digital da marca JOMARCA Ref. 0205509, com resolução de 0,01 mm. O valor da variação dimensional resultante corresponde ao valor médio de seis amostras e foram calculados a partir da equação (3):

$$VDI(\%) = \frac{(D_s - D_v)}{D_v} \cdot 100 \quad (3)$$

na qual:

VDI (%): variação dimensional;
 D_s : dimensão final (diâmetro da peça sinterizada);
 D_v : dimensão inicial (diâmetro da peça em verde).

4.5.2. Densidade

A densidade das amostras sinterizadas foi mensurada pelo método de imersão baseado no princípio de Arquimedes, NORMA ASTM C373-88 [178]. Elas foram secas por 12 horas em uma estufa à temperatura de 110 °C e em seguida as suas massas foram

medidas em uma balança digital Shimadzu AUW220D (Kyoto, Japão), com 5 (cinco) casas decimais com a utilização do acessório Specific Gravity Measurement Kit. Em seguida, foram acomodadas em uma bandeja e colocadas no interior de uma câmara, conforme mostrado na figura 14, onde se fez vácuo a 10^{-2} Torr por 2 horas. Na seqüência, a bandeja foi inundada com água destilada via um funil acoplado à câmara. Para as medidas das massas impregnadas e em imersão, aguardou-se um tempo de termalização de 30 minutos à temperatura ambiente. Os valores tanto da densidade quanto da porosidade também correspondem ao valor médio das medidas realizadas em 6 (seis) amostras.



Figura 14. Conjunto experimental para a imersão e impregnação das amostras com água destilada para as medidas de densidade e porosidade. Em destaque a bandeja, onde as amostras foram acomodadas.

A densidade foi calculada de acordo com a equação (4):

$$\rho_s = \frac{m_s}{m_{imp} - m_e} \rho_{\text{água}} \quad (4)$$

na qual:

ρ_s : densidade da amostra sinterizada;

$\rho_{\text{água}}$: densidade da água na temperatura em que a medida foi realizada;

m_s : massa da amostra sinterizada e seca;

m_{imp} : massa da amostra impregnada com água;

m_e : massa da amostra sob o empuxo da água.

4.5.3. Porosidade

A porosidade dos compósitos sinterizados foi avaliada pela equação (5):

$$\gamma(\%) = \frac{m_{imp} - m_s}{m_{imp} - m_e} \cdot 100 \quad (5)$$

na qual:

$\gamma(\%)$: porosidade aberta e percentual em volume;

m_s : massa da amostra sinterizada e seca;

m_{imp} : massa da amostra impregnada com água;

m_e : massa da amostra sob o empuxo da água.

4.6. PROPRIEDADE MECÂNICA

A propriedade mecânica foi avaliada utilizando somente a técnica da microdureza Vickers. Esta foi medida em um microdurômetro DIGITAL DISPLAY LOW LOAD Vickers, Hardness Tester, Model HVS-5, Serial nº 0040 do Departamento de Química da UEM mostrado na figura 15. As indentações foram realizadas utilizando uma carga de 1000 g por um período de 15 s. O valor da dureza Vickers foi obtido pela média de 12 indentações em cada amostra. Para essas análises, as amostras foram lixadas e polidas em uma politriz Panambra, modelo DP9, com lixas de granulação 400 até 1200 # e polimento final com pasta de diamante de granulação 0,1 a 0,3 μm .



Figura 15. Microdurômetro DIGITAL DISPLAY LOW LOAD, Vickers Hardness Tester, Model HVS-5, Serial nº 0040 localizado no DQI/UEM.

4.7. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

As radiações de raios-X são adequadas para o estudo de cristais, uma vez que são ondas eletromagnéticas apresentando comprimento de onda em torno de Ângstrom (\AA), da mesma ordem de grandeza entre as distâncias interatômicas das estruturas

cristalinas. Para que ocorra a difração produzida pelas ondas de raios-X, é necessário que o comprimento de onda da radiação incidente seja da ordem de grandeza da distância interatômica da estrutura cristalina em análise, as quais interagem com esses átomos, permitindo identificar a composição do material, além de detalhes dos cristais como tamanho, perfeição e orientação.

Para as análises por DRX deste trabalho, foi utilizado um difratômetro Shimadzu XRD – 7000 (Kyoto, Japão) alocado no Departamento de Física da UEM e um difratômetro BRUKER D8 ADVANCE (Alemanha), localizado no Complexo de Centrais de Apoio à Pesquisa (COMCAP-UEM) ambos com radiação Cu K α ($\lambda=0,15418$ nm), geometria Bragg-Brentano operando a 40 kV, 30 mA. Os parâmetros para as medidas variaram de acordo com a análise desejada, com o material na forma de pó para se evitar orientação preferencial. A identificação das fases cristalinas foi realizada pelo processo de comparação utilizando o programa *X-Pert High Score Plus* e os padrões do Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS) e do Inorganic Crystal Structure Data Base (ICSD) [179-181].

4.8. REFINAMENTO PELO MÉTODO DE RIETVELD

Devido a complexidade para se fazer a análise quantitativa de uma ou mais fases cristalinas, são utilizados métodos estatísticos para simular o padrão de difração. Em 1977, o Método Rietveld começou a ser aplicado a difratogramas de raios-X, pois antes disso o mesmo era utilizado apenas para a difração de nêutrons. Para que a utilização do método fosse aplicada à difração de raios-X, o procedimento experimental e os equipamentos foram adaptados, já que os mesmos diferem dos utilizados na difração de nêutrons, o que resulta em picos de formas diferentes. A partir de então, o método é comumente utilizado para a caracterização estrutural de materiais.

O método desenvolvido por Hugo Rietveld para quantificações é realizado por comparação do espectro real de uma amostra com espectros teóricos simulados a partir de misturas hipotéticas de fases, que basicamente consiste na simulação de todo o difractograma em uma comparação ponto a ponto da sua curva teórica com a curva experimental. As diferenças existentes entre as curvas são chamadas de resíduos S_y , que são minimizados através do método dos mínimos quadrados, de acordo com a equação (6) a seguir,

$$S_y = \sum_{i=1}^n w_i (y_i - y_{ci})^2 \quad (6)$$

na qual:

w_i : peso de cada intensidade dado por $w_i = 1/y_i$;

y_i : intensidade observada na i -ésima iteração;

y_{ci} : intensidade calculada na i -ésima iteração.

Para a utilização do método e a correta análise dos picos são necessárias três condições experimentais: o intervalo angular de contagem deve ser suficientemente grande para proporcionar precisão ao determinar os fatores de temperatura em questão; o passo angular deve ser pequeno, pois possibilitará que os perfis dos picos difratados sejam bem definidos, além de proporcionar precisão na determinação de parâmetros que sejam dependentes da forma e posição dos picos difratados; a amostra deve estar bem moída a fim de diminuir os efeitos aleatórios e orientação preferencial. Além disso, o tempo de contagem por passo angular e a utilização de fendas e monocromadores apropriados também influenciam na qualidade de um difractograma, ademais o manuseio da amostra deve ser feito com o devido cuidado pois, caso contrário pode promover orientação preferencial em excesso.

Geralmente os difratogramas obtidos, são comumente identificados por programas computacionais, que são os gráficos de intensidade em função do ângulo de difração. A identificação das fases cristalinas pode ser realizada comparando o padrão de difração obtido com padrões catalogados, como o arquivo internacional de dados JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) e o ICSD (Inorganic Crystal Structure Data Base) [179, 181, 182].

Neste trabalho, a quantificação dos parâmetros estruturais foi realizada através de refinamento utilizando o Método de Rietveld com o uso do programa *fullproff*. O modelo utiliza informações prévias da estrutura cristalina do material como parâmetros de rede, posições atômicas, ocupação de sítio e recria matematicamente o padrão de difração dessa estrutura. Esse padrão é então comparado com o experimental e ajustado até que os padrões de difração, calculado e experimental, se aproximem.

4.9. ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER COM DETECÇÃO FOTOACÚSTICA (FTIR-PAS)

A técnica se baseia na interação eletromagnética com a matéria tendo como base o estudo de vibrações moleculares. Os espectros de absorção, emissão e reflexão no infravermelho de espécies moleculares, podem ser racionalizados assumindo que todos se originam de numerosas vibrações de energia produzidas por transições de moléculas

de um estado de energia vibracional ou rotacional, para outro. Desta forma é possível obter informações estruturais da amostra da ordem da estrutura molecular, com níveis de energia e ligações químicas. As vibrações que promovem uma alteração do momento dipolar da molécula são observadas no infravermelho [182].

A base de funcionamento da técnica FTIR-PAS é o interferômetro de Michelson (ver figura 16), que contém um espelho móvel e outro fixo. O divisor de feixe direciona o feixe para os dois espelhos e à medida que o espelho móvel se desloca, gera uma diferença de caminho óptico para os feixes refletidos em ambos os espelhos, que ao atingirem o detector, estarão em diferença de fase, originando assim um interferograma.

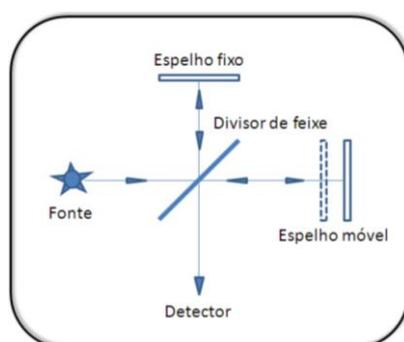


Figura 16. Modelo representativo do interferômetro de Michelson.

Uma transformada de Fourier converte o sinal obtido no domínio do tempo para o domínio de frequências. Como não se usam monocromadores em instrumentos FTIR, a totalidade da faixa de radiação chega simultaneamente na amostra com grande ganho de tempo, permitindo resoluções extremamente altas. O resultado de várias varreduras é combinado para diminuir o ruído, e espectros excelentes podem ser obtidos com pequena quantidade de amostra. Quando as ligações químicas dos componentes da amostra oscilam nas mesmas frequências da radiação IR incidente, uma banda de absorção pode ser detectada.

A espectroscopia FTIR-PAS foi realizada num espectrofotômetro, Bruker, mod. VERTEX 70 V, localizado no Departamento de Física da UEM, com acessório PAS, e amostras em pó.

4.10. ESPECTROSCOPIA RAMAN

As técnicas espectroscópicas têm sido cada vez mais utilizadas para a caracterização de materiais, o que se deve principalmente aos avanços tecnológicos das últimas décadas. Existem três tipos principais de espectroscopias vibracionais, sendo eles: espectroscopia de absorção, espectroscopia de emissão e espectroscopia de espalhamento, podendo este último ser elástico ou inelástico.

Esse espalhamento inelástico pode ocorrer de duas formas: na primeira, a frequência da radiação espalhada é menor que a frequência da radiação incidente, dessa forma o processo de espalhamento absorve energia, a qual é retirada do campo de radiação e transformada no meio espalhador, denominada espalhamento Stokes. A outra forma, conhecida como espalhamento anti-Stokes, ocorre quando a radiação espalhada possui frequência maior que a incidente, ou seja, o processo de espalhamento cedeu energia, a qual foi retirada do meio espalhador e convertida em energia do campo de radiação [183]. A figura 17 mostra a diferença entre esses dois modos, sendo os traços contínuos níveis de energia da substância estudada e os tracejados níveis de transição com $h\nu_0$ a energia da radiação incidente e $h\nu_s$ a da espalhada. Quando um espectro é obtido utilizando essa técnica, o espalhamento Raman é considerado ativo. Para que isso ocorra, a interação da radiação incidente com as moléculas do objeto em estudo deve satisfazer a regra de seleção no efeito Raman. Segundo essa regra, a polarizabilidade molecular deve variar com a vibração da molécula, que causado pela radiação incidente e estando estreitamente ligado ao momento de dipolo da molécula, depende diretamente do campo elétrico da radiação incidente [184 - 186].

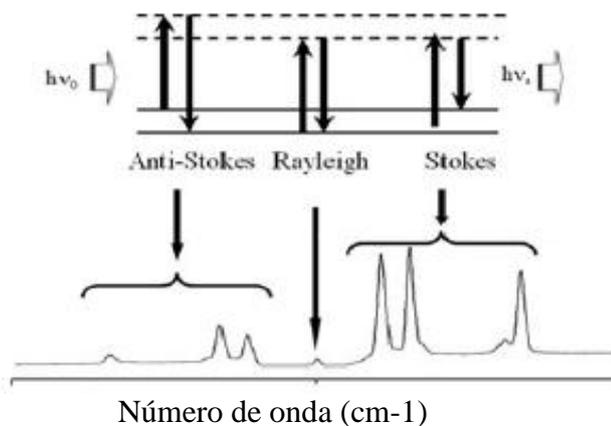


Figura 17. Esquema ilustrativo dos espalhamentos elástico (Rayleigh) e inelástico (Stokes e anti-Stokes)

Para análise das amostras dos precursores HAp, Nb₂O₅, dos compósitos do sistema (100-x)HAp+(x)Nb₂O₅ e da cerâmica bifásica HAp+β-TCP, as medidas foram realizadas em um espectrômetro micro Raman Confocal marca Bruker modelo SENTERRA com ampliação óptica de 20x, utilizando um laser de excitação com comprimento de onda de 532 nm, potência de 20 mW e 20 *scans*, cada uma adquirida durante 3 segundos em cada exposição.

4.11. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) E ENERGIA DISPERSIVA DE RAIOS-X (EDS)

A metalografia é um dos principais ramos da metalurgia física e permite estudar a microestrutura de um material pela identificação e coexistência das suas distintas fases. O conhecimento da microestrutura de um material permitirá a sua relação com as propriedades físicas, mecânicas, químicas e a aplicação ideal de cada material dentro de um limite de tolerância. O ensaio metalográfico consiste basicamente de três etapas: a preparação da superfície, o ataque químico ou térmico e a observação microscópica [187].

A microscopia eletrônica é uma técnica espectroscópica muito comum para a análise de superfícies de sólidos e é baseada na detecção de elétrons emitidos que são produzidos por feixes incidentes. Ela se constitui em uma ferramenta de investigação muito útil, onde a superfície de uma amostra é varrida com um feixe de elétrons. Estes feixes refletidos (ou retroespalhados) são coletados e então exibidos à mesma taxa de varredura sobre um tubo de raios catódicos, onde a imagem formada na tela, que pode ser fotografada, representa as características principais da superfície da amostra que está sendo analisada. Essa superfície deve ser condutora de eletricidade, ou geralmente aplica-se um revestimento metálico fino como, por exemplo, ouro ou grafite para materiais não condutores, como os cerâmicos [188].

A técnica EDS compreende de uma análise de espectroscopia usualmente apresentada juntamente com a microscopia eletrônica de varredura MEV pela sua disponibilidade e facilidade de acoplamento a estes equipamentos. Ela se constitui de um acessório essencial no estudo de caracterização microscópica de materiais. Os microscópios eletrônicos de varredura podem possuir equipamento de microanálise acoplado permitindo a obtenção de informações químicas em áreas da ordem de micrometros. As informações, qualitativas e quantitativas, sobre os elementos presentes

são obtidas pela captação dos raios-X característicos resultantes da interação do feixe primário com a amostra.

Este tipo de análise, denominado espectroscopia de energia dispersiva (EDS), usa um material semiconductor, para detectar os raios-X, e um analisador multicanal que converte a energia de raios-X em uma contagem eletrônica. A partir do valor acumulado destas contagens é criado um espectro que representa a análise química da amostra. Para a análise quantitativa dos elementos, devem-se utilizar padrões com concentrações conhecidas dos elementos a serem analisados. Os raios-X característicos permitem a obtenção de um mapa de imagem da distribuição de um elemento em uma amostra não-homogênea.

Para as análises de microscopia eletrônica de varredura e de energia dispersiva de raios-X, as amostras foram recobertas por um filme condutor de ouro pelo processo de sputtering em um metalizador Shimadzu (IC-50 Ion Coater, Kyoto, Japão). As análises foram realizadas no Complexo de Centrais de Apoio à Pesquisa (COMCAP-UEM) em um microscópio FEI QUANTA 250, 5 a 30 kV, USA. Foram realizadas imagens de superfície e da superfície da fratura das amostras. As amostras foram fraturadas numa prensa Tempopress 2 da marca Struers (Ballerup, Dinamarca), utilizando um acessório construído em aço VC-131 o qual está ilustrado na figura 18.



Figura 18. Fotografia mostrando o acessório que se adapta à prensa tempopress 2 para o procedimento de fratura das amostras.

4.12. DILATOMETRIA

A dilatométrica é uma técnica que se baseia na expansão dos sólidos ou líquidos, causados principalmente por reações químicas, absorção de gases ou outros processos que apresentem variações dimensionais a partir de um ciclo térmico programado. A

variação no comprimento em função da temperatura considerando um material sólido se expressa como:

$$\frac{l_f - l_0}{l_0} = \alpha_l (T_f - T_0) \quad (7)$$

$$\text{ou} \quad \frac{\Delta l}{l_0} = \alpha_l \Delta T \quad (8)$$

na qual:

l_0 : comprimento inicial do material;

l_f : comprimento final do material na temperatura final;

T_0 : temperatura inicial, geralmente padrão;

T_f : temperatura final;

α_l : coeficiente de dilatação térmica, sendo uma propriedade do material.

O valor de α é função da estrutura e do tipo de ligação no sólido onde, ligações fortes apresentam baixos valores deste coeficiente que normalmente seguem a seguinte ordem:

cerâmicas < metais < polímeros.

Os valores de α para uma determinada amostra pode ser encontrado a partir da inclinação da curva l em função da temperatura T , ou seja:

$$\frac{\Delta l}{\Delta T} = \frac{dl}{dT} = \alpha l_0 \quad (9)$$

$$\alpha = \left(\frac{1}{l_0}\right) \frac{\Delta l}{\Delta T} \quad \text{ou} \quad \alpha = \left(\frac{1}{\Delta T}\right) \left(\frac{\Delta l}{l_0}\right) \quad (10)$$

Geralmente, a representação gráfica dos resultados das curvas de dilatométrica é feita colocando a expansão térmica $\left(\frac{\Delta l}{l_0}\right)$ no eixo das ordenadas e o tempo ou a temperatura nas abscissas. O equipamento utilizado nas análises dilatométricas, é basicamente constituído de um forno, um transdutor (que converte a medida física em um sinal elétrico), um termopar, uma haste e um sistema de fluxo de gás. A haste que é conectada ao transdutor possui a função de ficar pressionando a amostra, sob calor, contra a parede de um tubo carregador, permitindo que qualquer mudança na dimensão

da amostra seja sensivelmente percebida pelo sensor elétrico. O conjunto formado pela haste e pelo tubo carregador possui as características de um baixo α e são constituídos de materiais com alto ponto de fusão [189, 190].

Para obtenção dos valores relacionados a comprimento e temperatura das amostras, utilizou-se um equipamento comercial (NETZSCH DIL 402 PC - Horizontal pushrod dilatometer), apresentado na figura 19, no qual a amostra é posicionada dentro de um forno e é pressionada por uma haste (Pushrod). Para os ensaios foram produzidas peças em verde na forma cilíndrica com dimensões de 25 mm de comprimento e 5 mm de diâmetro.



Figura 19. Foto ilustrativa do equipamento utilizado para técnicas de dilatométrica (Netzsch Dil 402 PC-Horizontal pushrod dilatometer) [189, 190].

4.13. TERMOGRAVIMETRIA (TG) E ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL (DTA)

As técnicas de análise térmica são aquelas nas quais uma propriedade física de uma substância ou de seus produtos de reação é medida em função da temperatura ou do tempo. As técnicas mais utilizadas são a análise termogravimétrica (TGA) e a análise térmica diferencial (DTA). A análise termogravimétrica (TGA) é uma técnica na qual a mudança da massa de uma substância é medida em função da temperatura ou do tempo enquanto a análise térmica diferencial (DTA) detecta a diferença de temperatura entre uma substância e um material de referência, caracterizando-os como sendo endotérmico ou exotérmico. Esses métodos encontram amplo uso em pesquisas sobre cerâmicas, polímeros, fármacos, argilas, minerais, metais e ligas, etc [182, 191, 192].

As análises das curvas de DTA podem servir até para a escolha da melhor temperatura de sinterização, pois podem ser observadas as etapas de aquecimento e resfriamento praticados. Nestas curvas é possível também observar regiões de transição relacionadas às mudanças estruturais de fases cristalinas e aos picos referentes a processos de fusão e solidificação, característicos de cada material. Para as curvas de TG, os desníveis em relação ao eixo das ordenadas correspondem às variações de massa

sofridas pela amostra e permitem obter dados que podem ser utilizados com finalidades quantitativas. Ela é muito útil ao estudo da decomposição térmica de substâncias orgânicas e inorgânicas e dos mais variados tipos de materiais. A primeira derivada nas curvas de TG, degraus são substituídos por picos delimitando áreas proporcionais às alterações de massa. Sua vantagem é a de indicar com exatidão as temperaturas correspondentes ao início e ao instante em que a velocidade de reação é máxima.

O equipamento utilizado neste trabalho para essas análises térmicas foi um Netzsch - modelo STA 409 PC (Selb, Alemanha) alocado no Complexo de Centrais de Apoio a Pesquisa (COMCAP/UEM). Nesse equipamento é possível medir curvas de DTA simultaneamente com as de TG e ele consiste basicamente de uma micro balança, um forno, termopares e um sistema de fluxo de gás. Todas as medidas foram realizadas colocando-se as amostras em cadinhos de alumina utilizando uma taxa de aquecimento e resfriamento de 10 °C/min em atmosfera contendo 70% de gás nitrogênio e 30% de gás oxigênio, com fluxo de 50 ml/min. A amostra utilizada como referência foi um cadinho de alumina vazio.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. INTRODUÇÃO

Neste capítulo serão apresentados os resultados e discussões relativos à produção de materiais compósitos HAp+ Nb_2O_5 pelas técnicas da metalurgia do pó e também, os resultados da produção e caracterização da cerâmica bifásica BCP, a partir da calcinação de ossos de peixe em função da sua idade. Esses resultados estão divididos em três partes:

1. Na primeira parte, será apresentado o estudo do efeito da temperatura de sinterização e do volume percentual do reforço Nb_2O_5 na matriz $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, para os compósitos $(100-x)\text{HAp}+(x)\text{Nb}_2\text{O}_5$, com $x = 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80$ e 90 (vol. %), selecionando-se ao final, a série de compósitos com melhor densificação;
2. A segunda parte, corresponde aos resultados obtidos por uma série de técnicas utilizadas para a caracterização dos compósitos que apresentaram propriedades superiores com relação à densidade, na fase 1;
3. A última parte, compreenderá o estudo sistemático da concentração percentual das fases β -TCP e HAp contidas na biocerâmica a partir de ossos de peixe calcinados em função da idade dos mesmos.

5.2. CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS PRECURSORES HAp e Nb_2O_5 E DOS COMPÓSITOS EM PÓ $(100-x)\text{HAp}+(x)\text{Nb}_2\text{O}_5$ APÓS A MOAGEM

5.2.1. Distribuição granulométrica e morfologia do pó da HAp e do Nb_2O_5

A distribuição de tamanhos de partículas dos precursores é apresentada na figura 20 (a) e (b), respectivamente. Observa-se para a fase H10N0, figura 20 (a), uma faixa de tamanho de partículas compreendida entre 650 e 2000 nm, com uma distribuição centrada em torno de 1200 nm. Para a fase H0N10, figura 20 (b), ocorre uma distribuição bimodal, sendo o primeiro no intervalo compreendido entre 150 e 400 nm e o segundo entre 400 e 850 nm, com distribuição de tamanhos de partículas centradas em torno de 220 e 600 nm, respectivamente.

A figura 20 (c) e (d), mostra as microfotografias obtidas por MEV para as partículas dos pós de H10N0 e H0N10, respectivamente. De forma geral, são observadas partículas com diferentes morfologias, desde a forma irregular até a arredondada e que, geralmente estão nucleadas em agregados e aglomerados.

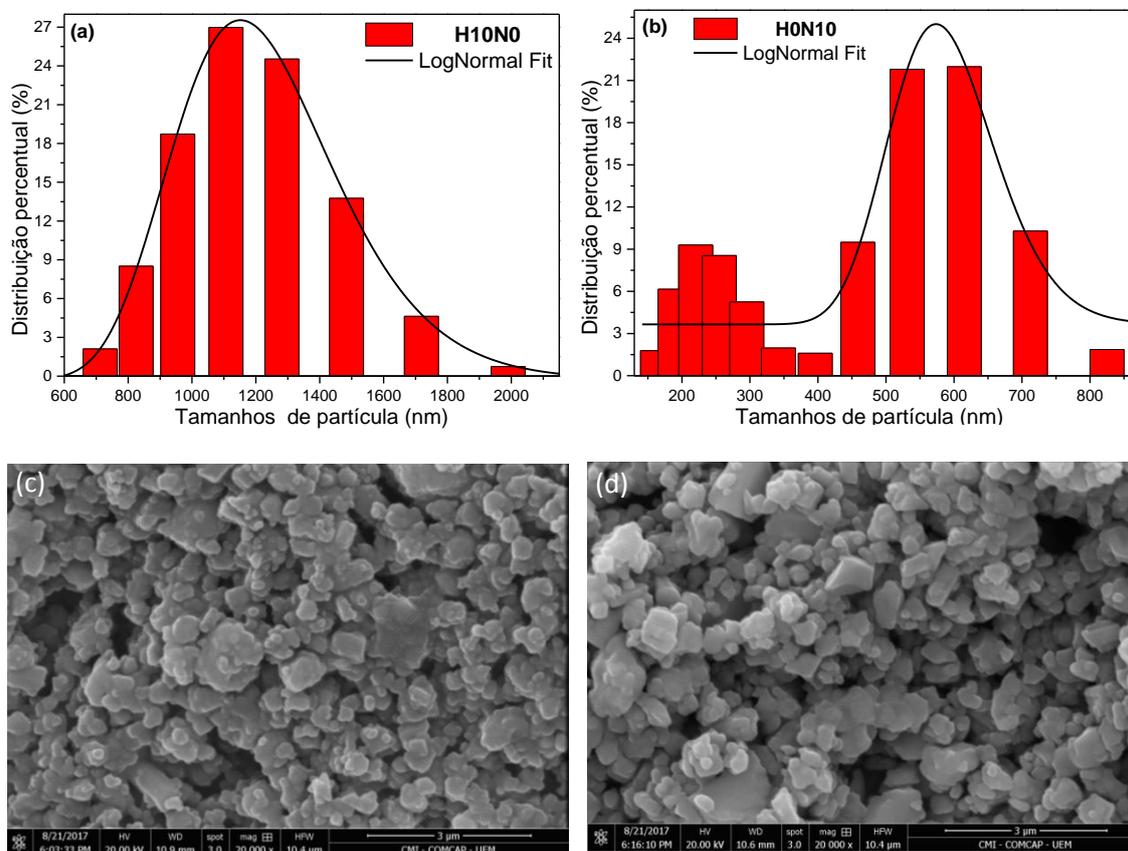


Figura 20. Distribuição de tamanhos de partículas de: (a) H10N0 (HAp) e (b) H0N10 (Nb_2O_5) e em (c) e (d) as microfotografias da morfologia das partículas do pó dos precursores, H10N0 e H0N10, respectivamente.

5.2.2. Distribuição granulométrica e morfologia dos compósitos em pó $(100-x)\text{HAp} + (x)\text{Nb}_2\text{O}_5$

Os resultados obtidos para a distribuição de tamanhos de partículas dos pós dos compósitos com estequiometria dada por $(100-x)\text{HAp} + (x)\text{Nb}_2\text{O}_5$, para $x = 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80$ e 90 (em vol. %) após a mistura e moagem, estão apresentados na figura 21 (a – i) e (j – r), respectivamente. A distribuição granulométrica dos compósitos na forma de pó, apresenta um intervalo relativamente grande de tamanhos de partículas entre 100 e 1300 nm, com uma distribuição de partículas centrada entre aproximadamente 350 e 700 nm a qual depende da proporção das fases precursoras H10N0 e H0N10. Observa-se também, que o tamanho de partículas, da maioria dos compósitos, é menor que as do precursor H10N0, ver figura 20 (c). Esse efeito,

possivelmente está relacionado à maior dureza das partículas do precursor Nb_2O_5 . As microfotografias obtidas por MEV, figura 21 (j – r), mostram a morfologia dos pós dos compósitos após a moagem. São observados aglomerados e agregados de partículas com diferentes morfologias. Thangamani et. al [193] associam a formação de aglomerados e agregados no pó de HAp as forças superficiais de curto alcance como forças de capilaridade, forças de Van-der-Waals, forças eletrostáticas e que a presença desses aglomerados pode influir nas propriedades físicas, mecânicas e na microestrutura dos compósitos sinterizados. A morfologia observada, principalmente quanto à presença de agregados e de aglomerados mais compactos, é oriunda do processo de moagem em altas energias [121, 194].

Com relação à nomenclatura utilizada para designar os compósitos, usou-se para fins de simplificação, a seguinte forma: H9N1, significa, 90% de HAp e 10% de Nb_2O_5 em vol.%, H8N2, 80% de HAp e 20% de Nb_2O_5 e em vol.% etc., na composição, provenientes da equação estequiométrica $(100-x)\text{HAp}+(x)\text{Nb}_2\text{O}_5$.

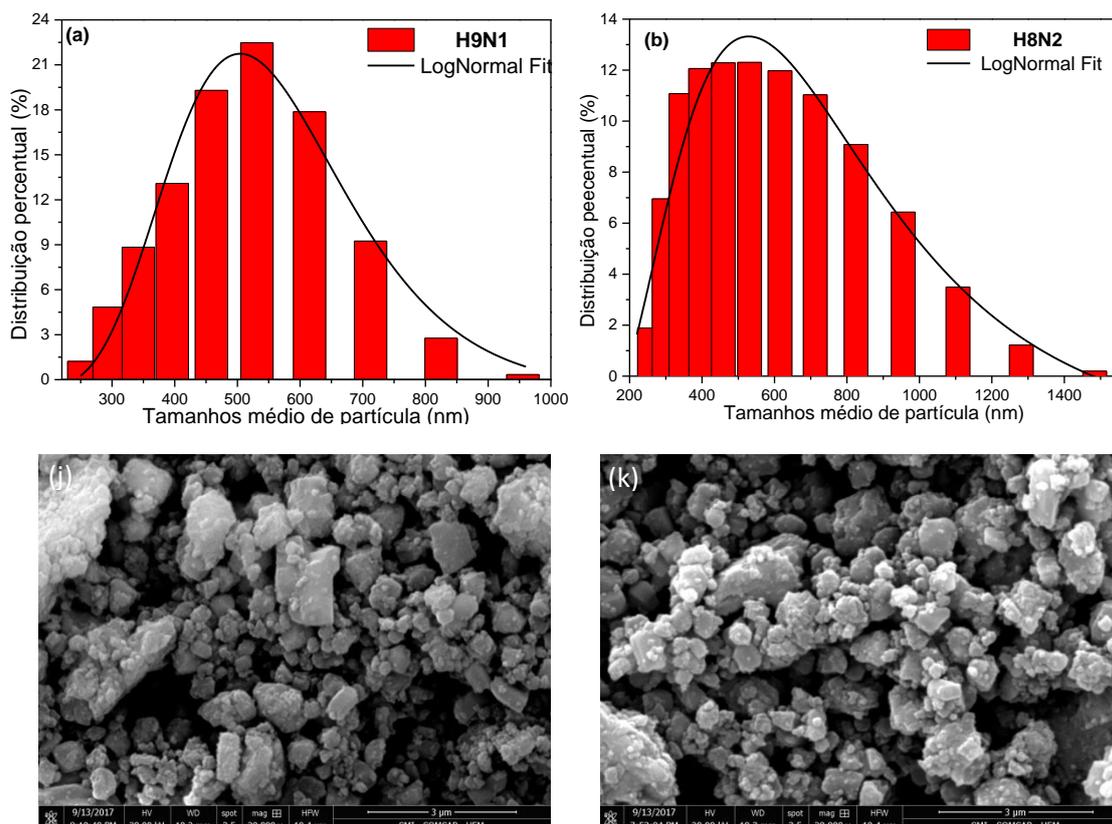


Figura 21 (a - b). Distribuição de tamanhos de partículas e (j – k) microfotografias da morfologia das partículas do pó dos compósitos, após a mistura moagem.

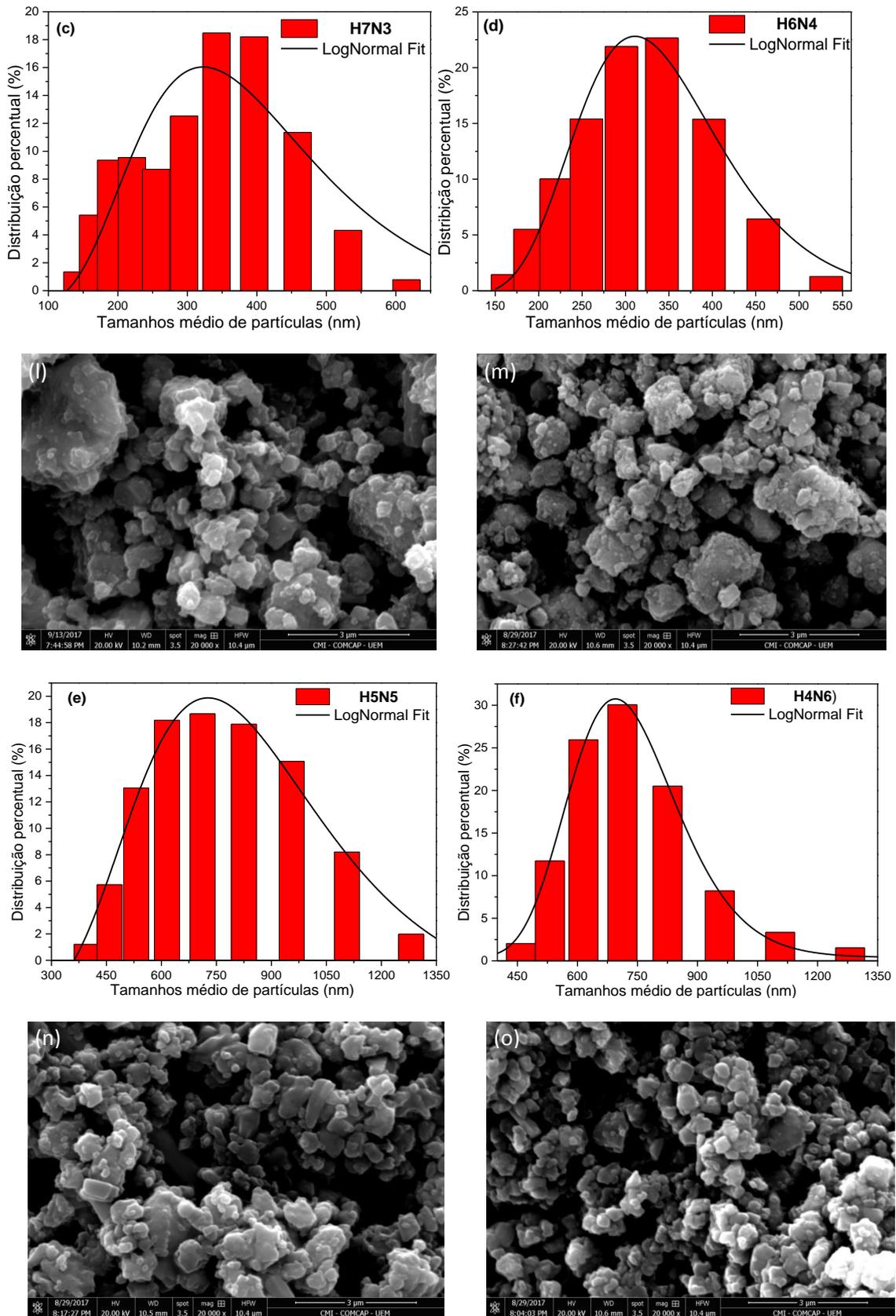


Figura 21. (cont.) Distribuição de tamanhos de partículas (c - f) e (l - o) das micrografias da morfologia das partículas do pó dos compostos, após a mistura moagem.

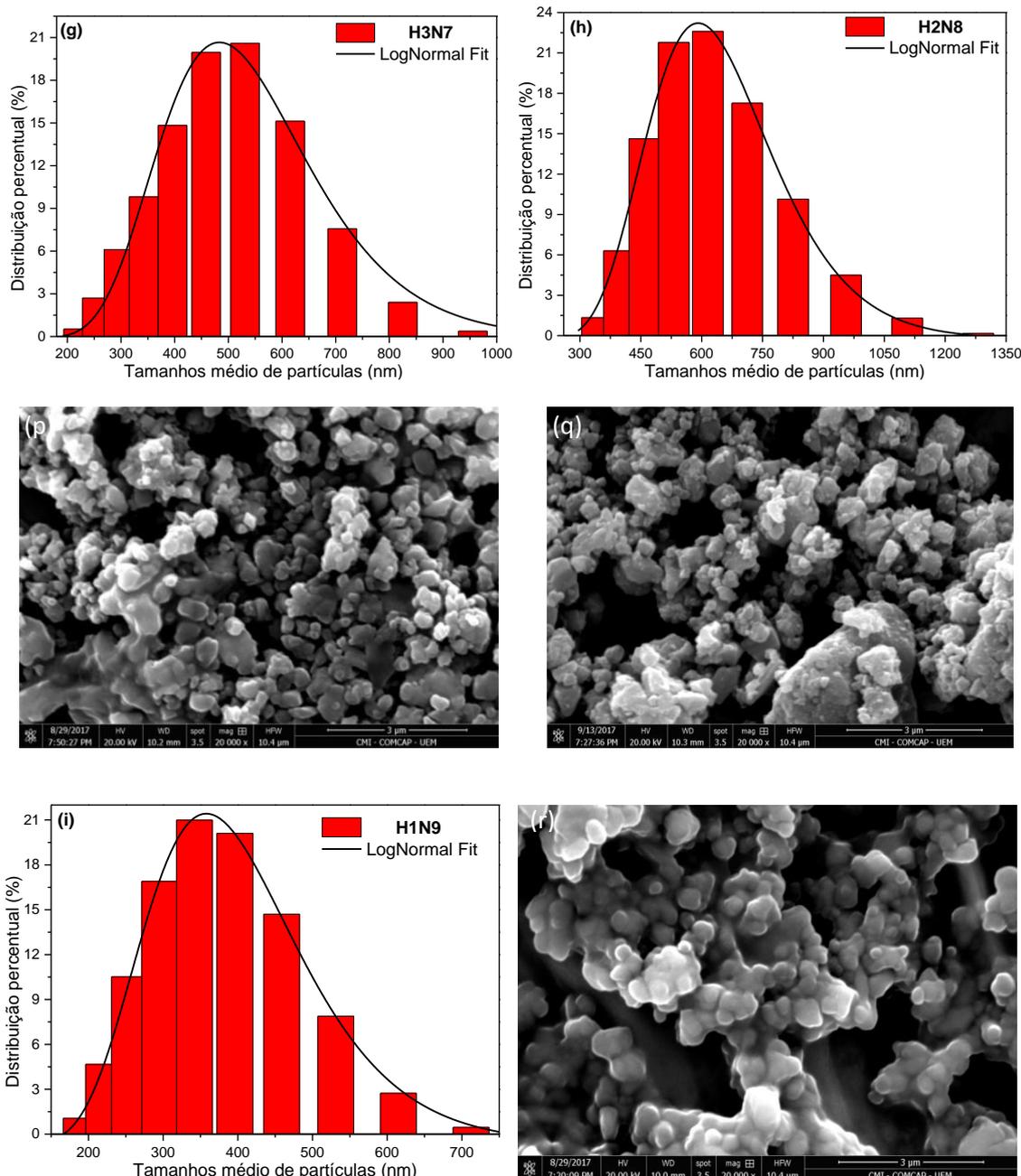


Figura 21. (cont.) Distribuição de tamanhos de partículas (g - i) e (p - r) das micrografias da morfologia das partículas do pó dos compostos, após a mistura e moagem.

Na figura 22 é apresentada uma correlação entre valor da distribuição centrada dos tamanhos das partículas do pó dos compostos após a moagem, em função do percentual de Nb_2O_5 . Observa-se para os compostos H7N3 e H6N4 valores menores, da ordem de 300 nm, enquanto para H5N5 e H4N6 observa-se valores maiores e próximos e centrados em torno de 750 nm. Para os demais compostos, têm-se valores intermediários entre os dois grupos acima citados. De forma geral, para todos os

compósitos há uma diminuição dos tamanhos de partículas em relação à fase H10N0 (HAp), a qual apresentava uma distribuição centrada em 1200 nm.

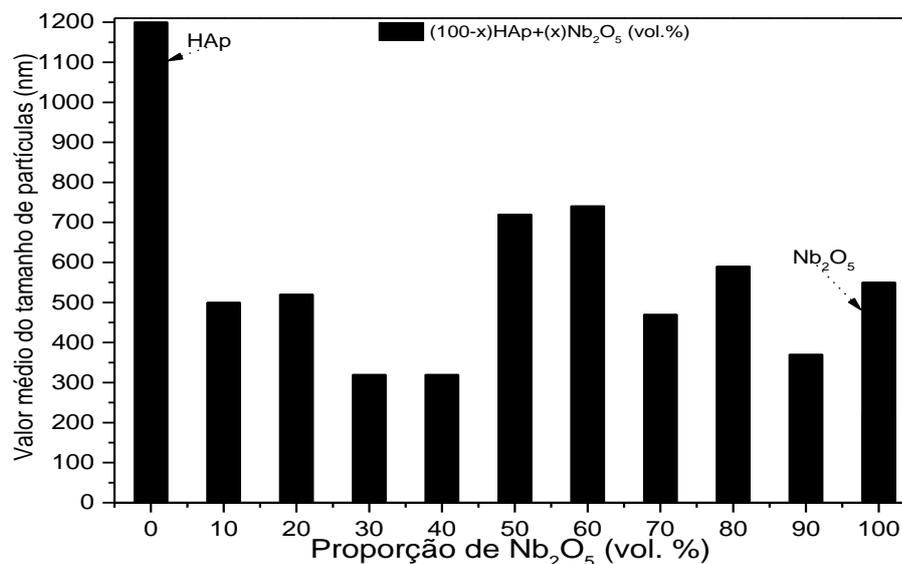


Figura 22. Correlação entre o valor da distribuição centrada dos tamanhos de partículas do pó dos compósitos após a mistura e moagem, em função do percentual de Nb₂O₅.

5.2.3. Análise por difração de raios-X e refinamento pelo método de Rietveld dos pós de HAp e Nb₂O₅

Os difractogramas correspondentes aos precursores H10N0 e H0N10 são apresentados na figura 23 (A) e (B). As fases foram identificadas por comparação utilizando o programa *X-Pert High Score Plus* e correspondem, respectivamente, a fase Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂, sistema hexagonal e grupo espacial *P63/m* (sub-grupo 176) de acordo com a ficha padrão JCPDS 09-0432, e a fase do pentóxido de nióbio (M-Nb₂O₅), sistema monoclinico e grupo espacial *P2* (sub grupo 2), ficha padrão JCPDS 37-1468.

O refinamento foi realizado com o auxílio do programa “*fullprof*” utilizando o método Rietveld. As informações sobre as estruturas e parâmetros iniciais utilizados para o refinamento foram obtidas nos bancos de dados JCPDS e ICSD [182]. Observa-se uma boa concordância entre o padrão experimental e o calculado o que indica a escolha correta das estruturas e dos parâmetros iniciais utilizados para o refinamento, ver figura 24. Os valores calculados para os parâmetros de rede, volume da célula unitária, densidade e dos fatores de qualidade do ajuste, referente aos precursores HAp e Nb₂O₅, estão apresentados nas tabelas 5 e 6, respectivamente. A análise dos parâmetros de rede apresenta uma pequena diferença com relação aos dos padrões JCPDS, como se observa para a fase Nb₂O₅, que pode estar relacionada tanto com o método de purificação como ao processo de moagem utilizado neste trabalho. Para a fase HAp, a

razão c/a dos parâmetros de rede, calculada no refinamento de 0,731, é igual a calculada com os valores da ficha 09-0432.

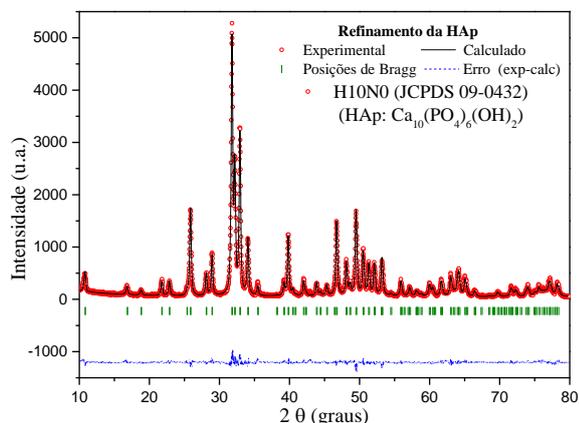


Figura 23. Difractogramas experimental e calculado após o refinamento pelo método de Rietveld da amostra: HAp (H10N0).

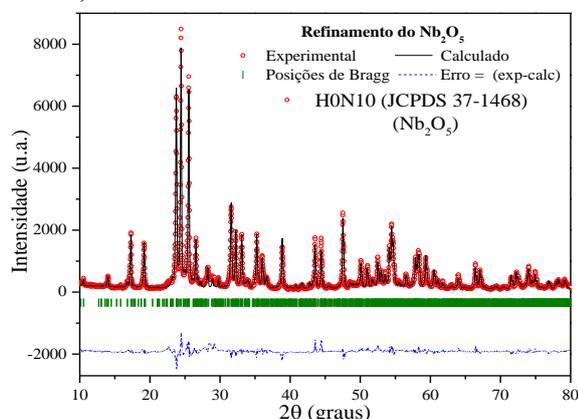


Figura 24. Diffractogramas experimental e calculado após o refinamento pelo método de Rietveld da amostra M-Nb₂O₅ (H0N10).

Tabela 5. Resultado do refinamento pelo método de Rietveld da amostra H10N0.

| Amostra: H10N0 -- Fase: Hidroxiapatita -- Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ (OH) ₂ | | | | |
|--|---------------|---------------|-----------------------|-----------------------------|
| Sistema: Hexagonal -- Grupo Espacial: P63/m (176) -- $\alpha = \beta = 90^\circ$ -- $\gamma = 120^\circ$ | | | | |
| a (Å) | b (Å) | c (Å) | V (Å ³) | ρ (g/cm ³) |
| 9,419 (0,001) | 9,419 (0,001) | 6,884 (0,002) | 528,94 (0,03) | 3,17 |
| 9,418* | 9,418* | 6,884* | 528,800* | 3,16* |
| Fração percentual: 100% -- Rp = 8,93% -- Rwp = 11,5% -- Rexp = 8,43% -- $\chi^2 = 1,87$ | | | | |

Fichas JCPDS: *09-0432

Tabela 6. Resultado do refinamento pelo método de Rietveld da amostra H0N10.

| Amostra: H0N10 -- Fase: Pentóxido de Níbio -- Nb ₂ O ₅ | | | | |
|---|---------------|----------------|-----------------------|-----------------------------|
| Sistema: monoclinico -- Grupo Espacial: P2 (2) -- $\alpha = \beta = 90,000^\circ$ -- $\gamma = 119,804^\circ$ | | | | |
| a (Å) | b (Å) | c (Å) | V (Å ³) | ρ (g/cm ³) |
| 21,157 (0,001) | 3,824 (0,000) | 19,357 (0,001) | 1358,9 (0,1) | 4,548 |
| 20,381** | 3,825** | 19,368** | 1360,55** | 4,55** |
| Fração percentual: 100% -- Rp = 13,2% -- Rwp = 17,0% -- Rexp = 6,47% -- $\chi^2 = 6,94$ | | | | |

Fichas JCPDS: **037-1468

5.2.4. Análise por difração de raios-X dos compósitos em pó (100-x)HAp+(x)Nb₂O₅

Na Figura 25 são mostrados os difractogramas de raios-X dos compósitos (100-x)HAp+(x)Nb₂O₅, com x = 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80 e 90 (em vol. %), após a mistura e moagem. Na parte inferior e superior da figura, são apresentados os espectros dos precursores H10N0 e H0N10, respectivamente. Observa-se nos difractogramas dos compósitos somente a presença das fases precursoras, indicando que o processo de moagem não induziu a formação de novas fases, no entanto, possibilitou uma mistura nanoestruturada, advinda das forças de impacto na moagem, que é um fator importante tanto na fase de conformação das peças quanto nas propriedades do material sinterizado [194]. Nota-se um acentuado grau de superposição dos picos das duas fases precursoras que depende do percentual (vol. %) de cada fase. Isso é claramente observado ao se analisar os picos de maior intensidade tanto da fase Nb₂O₅, entre (2θ = 22 a 27°), quanto da fase HAp, entre (2θ = 30 a 34°).

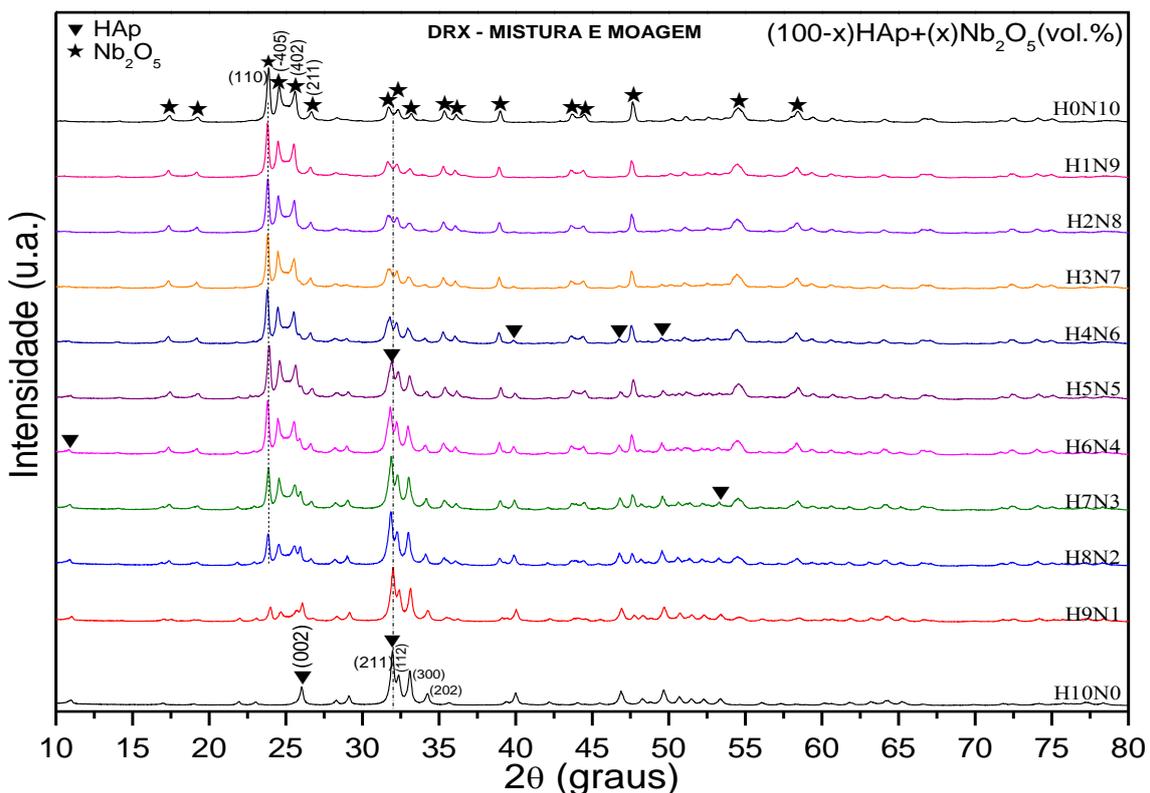


Figura 25. Difractogramas do pó dos precursores HAp (parte inferior) e Nb₂O₅ (parte superior) e dos compósitos (100-x)HAp+(x)Nb₂O₅, com x = 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80 e 90 vol.%, após a mistura e moagem, (▼) HAp, (★) Nb₂O₅.

Observa-se que os picos da fase H10N0 e os das composições H4N6 até H1N9, estão basicamente superpostos pelos picos do pentóxido de nióbio existentes naquele intervalo. O mesmo ocorre, mas em menor efeito de superposição, com os picos de máxima intensidade do pentóxido de nióbio, para as composições H7N3 até H9N1, em relação aos da HAp.

5.2.5. Análise por espectroscopia no infravermelho (FTIR) do pó de HAp e Nb₂O₅ e do pó dos compósitos após a mistura e moagem

Na Figura 26 (A) é mostrado o espectro FTIR da hidroxiapatita (H10N0). São identificados picos de absorção característicos da HAp, relativos aos grupos funcionais PO₄³⁻ e OH⁻. As bandas localizadas em 3572 e 632 cm⁻¹ correspondem aos modos de estiramento (v_S) e libracional (v_L) do grupo OH⁻, respectivamente. As vibrações observadas em 1089 e 1049 cm⁻¹ são associadas ao modo de estiramento assimétrico triplamente degenerado (v₃) de PO₄³⁻ e a observada em 962 cm⁻¹, atribuída modo de estiramento simétrico (v₁), não degenerado da ligação P-O. As bandas em 573 e 602 cm⁻¹ correspondem ao modo de deformação triplamente degenerado (v₄) do grupo funcional PO₄³⁻ e a localizada em 473 cm⁻¹, associada ao modo de deformação duplamente degenerado (v₂) da ligação O-P-O de PO₄³⁻. As bandas de baixa intensidade no intervalo entre 1950 e 2250 cm⁻¹ são originárias de *overtones* e combinações dos modos vibracionais v₁ e v₃ de PO₄³⁻. As bandas largas, com centro em 3380 e 1640 cm⁻¹ são características de H₂O adsorvida. Também são observadas bandas vibracionais em 1414 e 1456 cm⁻¹ características do modo vibracional (v₃) e em 876 cm⁻¹ do modo (v₂), do grupo funcional CO₃²⁻.

Na figura 26 (B) é mostrado o espectro FTIR do pentóxido de nióbio (H0N10). Observa-se uma banda larga no intervalo de 3200 a 3500 cm⁻¹ que é associada a água adsorvida e um pico em 3533 cm⁻¹ que é associado ao estiramento do grupo Nb-OH⁻ [195]. A banda larga entre 1380 e 1500 cm⁻¹ pode indicar a presença de íons carbonatos (CO₃²⁻). No intervalo entre 835 a 950 cm⁻¹ são observados vibrações relacionadas ao estiramento da ligação Nb=O e as no intervalo entre 600 a 700 cm⁻¹, associadas à deformação angular da ligação Nb-O-Nb [195].

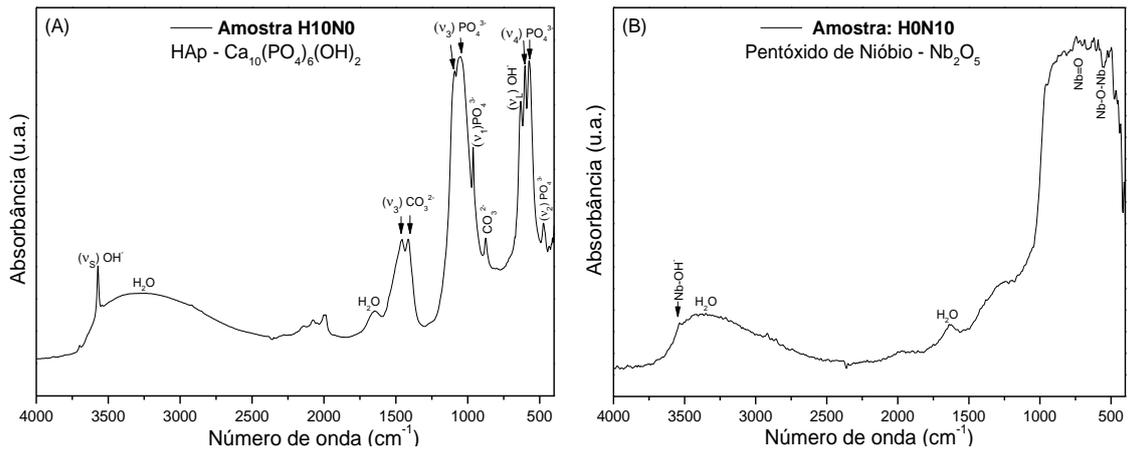


Figura 26. Espectros vibracionais no infravermelho (FTIR) das amostras: (A) H10N0 e (B) H0N10.

Na figura 27 são mostrados os espectros FTIR-PAS do pó dos precursores HAp e Nb_2O_5 e dos compostos $(100-x)\text{HAp}+(x)\text{Nb}_2\text{O}_5$, com $x = 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80$ e 90 (em vol. %), após a mistura e moagem.

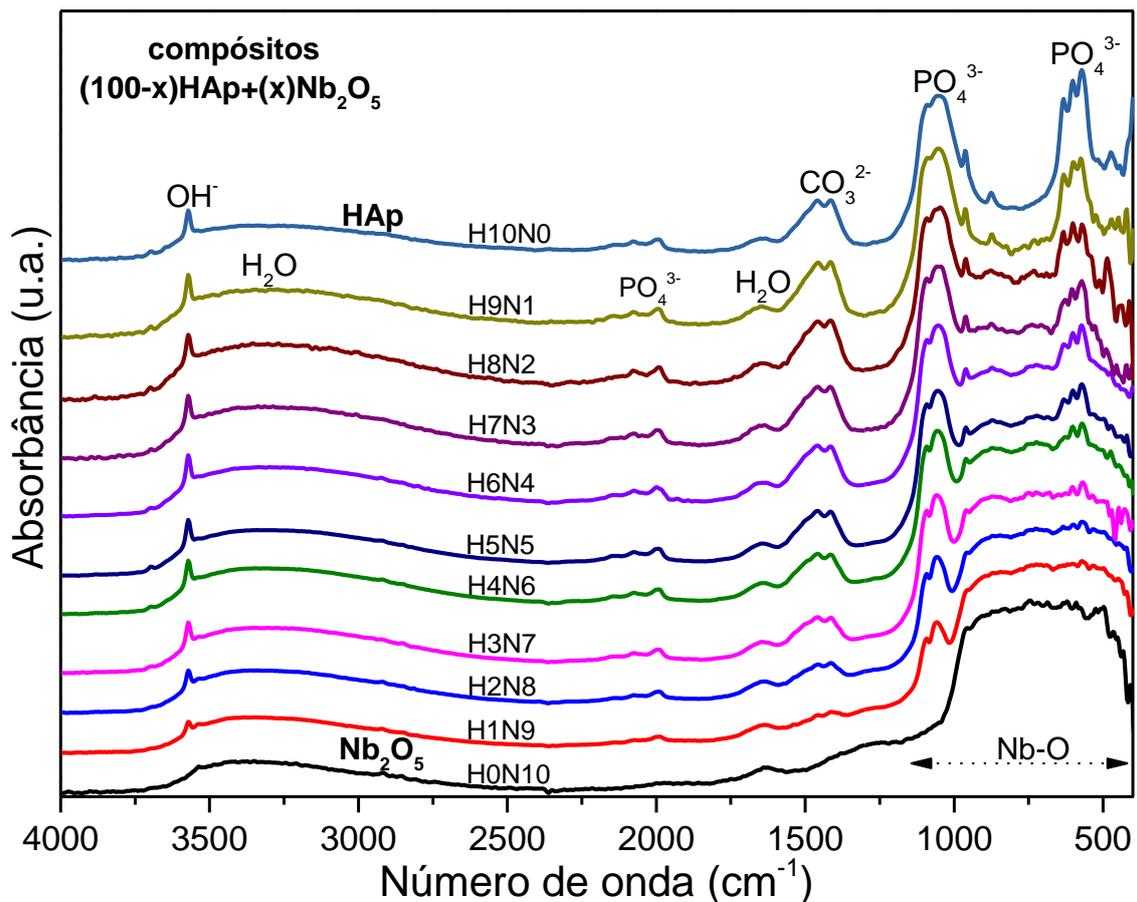


Figura 27. Espectros vibracionais no infravermelho (FTIR) do pó dos compostos $(100-x)\text{HAp}+(x)\text{Nb}_2\text{O}_5$, com $x = 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80$ e 90 (vol.%), após a mistura e moagem.

As bandas características das fases HAp e Nb₂O₅ já foram identificadas e detalhadas na análise acima realizada. Observa-se claramente nos espectros de todos os compósitos a presença da banda localizada em 3572 cm⁻¹, correspondente ao modo normal de estiramento ν_s do grupo funcional OH⁻ da fase HAp. Nas composições de H9N1 até H4N6, os espectros são similares e, a partir de H3N7, ocorre a influência predominante da fase Nb₂O₅, tanto assim, que as bandas relativas aos ions PO₄³⁻ e OH⁻ diminuem de intensidade, com o aumento da concentração de Nb₂O₅, principalmente as relacionadas ao íon PO₄³⁻, centradas em aproximadamente 600 cm⁻¹, do modo vibracional ν_2 e em 1070 cm⁻¹ de ν_3 e ν_1 . Não foram observadas bandas adicionais oriundas do processo de moagem, sendo detectado apenas as bandas associadas as fases hidroxiapatita e pentóxido de nióbio.

5.2.6. Análise por espectroscopia Raman do pó de HAp e de Nb₂O₅ e do pó dos compósitos após a mistura e moagem

O espectro Raman da amostra de H10N0 é mostrado na figura 28 (A). Em 3572,5 cm⁻¹ (região em destaque) é observada a banda vibracional correspondente ao modo de estiramento (ν_s) do grupo OH⁻. A banda observada em 962,5 cm⁻¹ é atribuída ao modo de estiramento simétrico (ν_1) da ligação P-O do grupo PO₄³⁻ e, a sua posição está relacionada ao grau de cristalinidade da HAp. Os picos em 432 e 448 cm⁻¹ correspondem ao modo de deformação duplamente degenerado ν_2 da ligação O-P-O de PO₄³⁻ e os localizados em 582, 593 e 609 cm⁻¹ são associados ao modo de deformação triplamente degenerado (ν_4) do grupo funcional PO₄³⁻. Os picos em 1029,5, 1048,5 e 1077 cm⁻¹ são atribuídos ao modo assimétrico triplamente degenerado (ν_3) de PO₄³⁻. O espectro Raman da amostra H0N10 (Nb₂O₅) é apresentado na figura 28 (B). As bandas observadas no intervalo entre 850 e 1000 cm⁻¹ podem ser atribuídas ao modo de estiramento terminal de Nb=O [199]. Na região entre 400 e 850 cm⁻¹ são observadas bandas do modo de estiramento simétrico de Nb₂O₅ e aquelas do intervalo entre 200 e 370 cm⁻¹, são associadas a modos de deformação angular de Nb-O-Nb [196, 197].

Os espectros Raman do pó dos compósitos (100-x)HAp+(x)Nb₂O₅, com x = 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80 e 90 (em vol. %), após a mistura e moagem e também os espectros da HAp e do Nb₂O₅, são apresentados na figura 29.

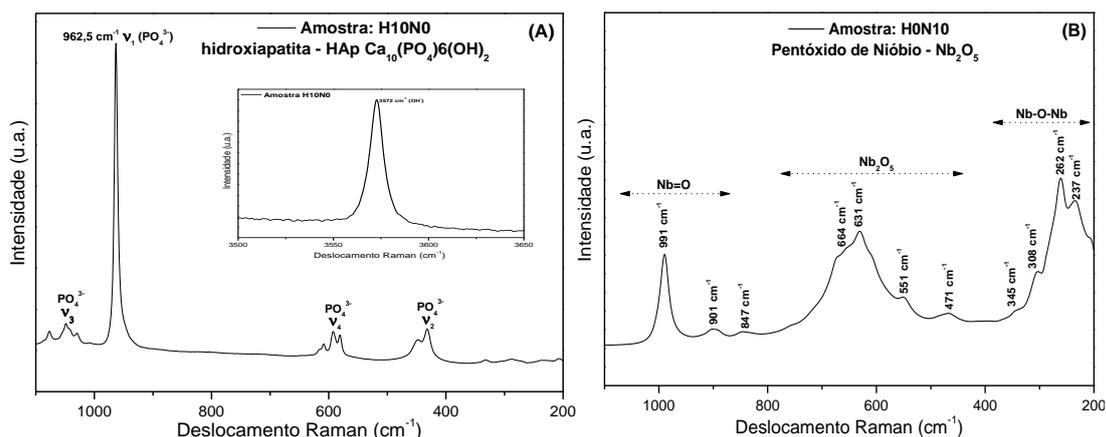


Figura 28. Espectros Raman das amostras: (A) H10N0 (HAp) e (B) de H0N10 (Nb_2O_5).

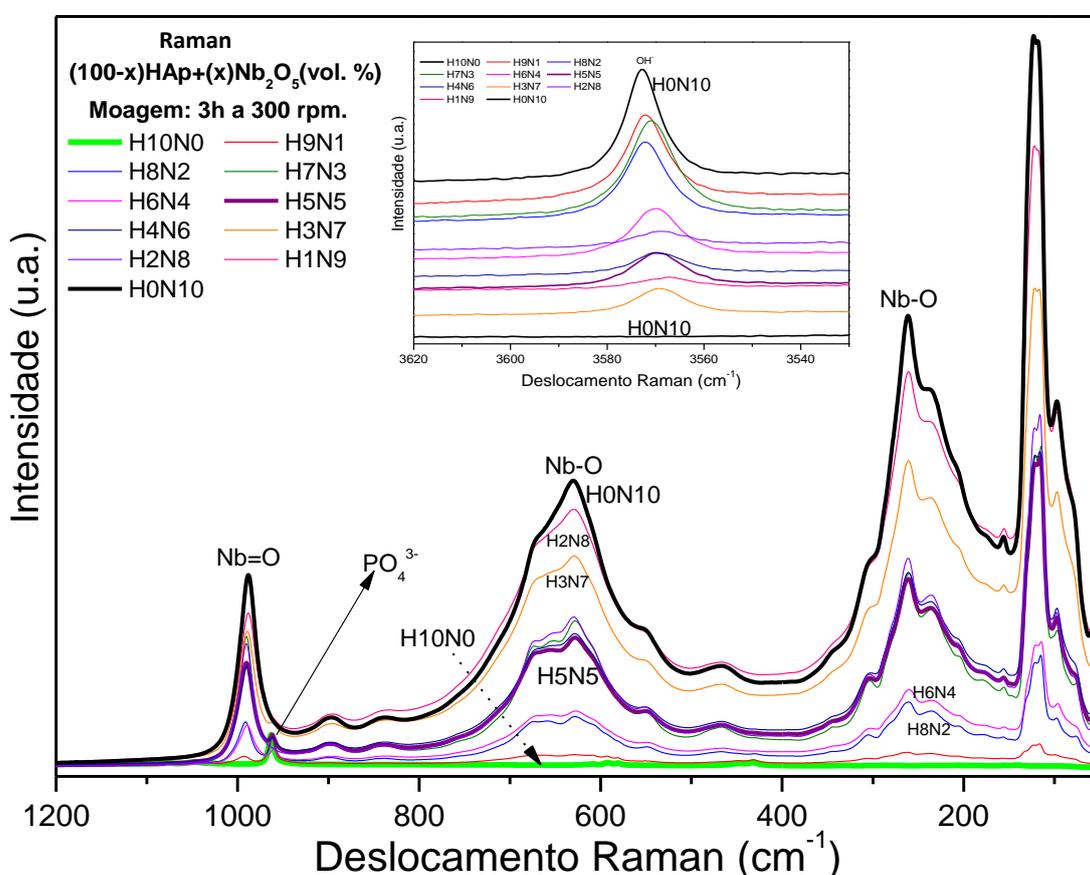


Figura 29. Espectros Raman de H10N0, H0N10 e dos compósitos $(100-x)\text{HAp}+(x)\text{Nb}_2\text{O}_5$, com $x = 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80$ e 90 vol.%, após a mistura e moagem.

A banda localizada em $3572,5 \text{ cm}^{-1}$ é observada em todas as composições que contém HAp, como pode ser observado no quadro contido na figura 29 e corresponde ao modo normal de estiramento ν_s do grupo funcional OH^- da fase HAp. A banda localizada em $962,5 \text{ cm}^{-1}$ é atribuída ao modo de estiramento simétrico (ν_1) da ligação P-O do grupo PO_4^{3-} , ocorre para todos os compósitos com maiores quantidades de HAp e observa-se que sua intensidade decai com aumento da concentração de Nb_2O_5 , não

sendo praticamente observada nos compósitos H2N8 e H1N9. O pico em 135 cm^{-1} aumenta de intensidade com o aumento do percentual de Nb_2O_5 sendo observado em todos os compósitos. Bandas abaixo de 200 cm^{-1} são devidas a modos externos de vibração e algumas são sistemáticas aos óxidos de nióbio como a em torno de 135 cm^{-1} , e pode ser atribuída ao modo de vibração metal-metal [199, 201, 202]. As bandas observadas no intervalo entre 850 e 1000 cm^{-1} podem ser atribuídas ao modo de estiramento terminal de $\text{Nb}=\text{O}$ [31, 196]. Na região entre 440 e 800 cm^{-1} são observados bandas do modo de estiramento simétrico do poliedro de Nb_2O_5 , enquanto as localizadas na região entre 200 e 350 cm^{-1} , são características dos modos de deformação angular de Nb-O-Nb [196, 198, 199]. Não foram observadas bandas adicionais oriundas do processo de moagem, sendo detectado apenas as bandas associadas as fases hidroxiapatita e pentóxido de nióbio.

5.2.7. Análise por termogravimetria (TG) do pó de HAp e Nb_2O_5 e do pó dos compósitos após a mistura e moagem

Na figura 30 (A) e (B) são apresentadas as curvas termogravimétricas (TG) dos precursores e dos compósitos $(100-x)\text{HAp}+(x)\text{Nb}_2\text{O}_5$, com $x = 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80$ e $90\text{ vol.}\%$. Na curva relativa à amostra H10N0, localizada na figura 30 (B), quatro regiões se destacam. A primeira no intervalo entre 25 e $150\text{ }^\circ\text{C}$ com uma perda de massa em torno $1,6\%$ que é associada evaporação de água fracamente adsorvida no material. Entre 150 e $770\text{ }^\circ\text{C}$ ocorre uma perda de massa próxima de $1,1\%$ que pode ser relacionada à remoção de água quimicamente adsorvida. No intervalo de 770 a $1330\text{ }^\circ\text{C}$ ocorre uma perda de cerca de $1,8\%$ que corresponde à gradual desidroxilação da HAp com a perda de íons OH^- e também de íons CO_3^{2-} . Acima de $1330\text{ }^\circ\text{C}$, observa-se uma contínua e suave perda de massa da ordem de $0,19\%$, até a temperatura de $1450\text{ }^\circ\text{C}$ em virtude da contínua perda de íons OH^- . A curva TG da amostra H0N10 como se vê na figura 30 (A), apresenta-se no intervalo entre 20 a $1450\text{ }^\circ\text{C}$ uma perda de massa da ordem de aproximadamente $0,9\%$ a qual é relacionada tanto a remoção de água adsorvida na superfície quanto estrutural. Não se observa eventos que permitam avaliar alterações térmicas ou degradação neste intervalo de temperatura. Há que se considerar que esse material foi tratado termicamente a $1100\text{ }^\circ\text{C}$ para eliminar as formas polimórficas existentes, restando apenas à fase $\text{M-Nb}_2\text{O}_5$, com sistema monoclinico e grupo espacial $P2(2)$, conforme ficha padrão JCPDS 37-1468, ver figura. 23 (B).

Para os compósitos com $x = 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90\%$ (vol.%), observa-se nas curvas de TG um comportamento similar ao dos precursores H10N0 e H0N10, que depende da proporção de cada material na amostra. Nas curvas, observa-se quatro regiões com perdas de massa um pouco mais significativas. A menor perda de massa, da ordem de 0,9% é observada para a amostra H1N9, enquanto a maior, em torno 4,5% é verificada para H9N1. De forma geral, observa-se nas curvas de TG um aumento gradual de perda de massa em função da diminuição do reforço Nb_2O_5 . Para os demais compósitos ocorre uma perda total de massa no intervalo entre 25 e 1450 °C de: H2N8 (1,4%); H3N7 (1,7%); H4N6 (1,9%); H5N5 (2,3%); H6N4 (3,2%); H7N3 (3,0%); H8N2 (4,0%).

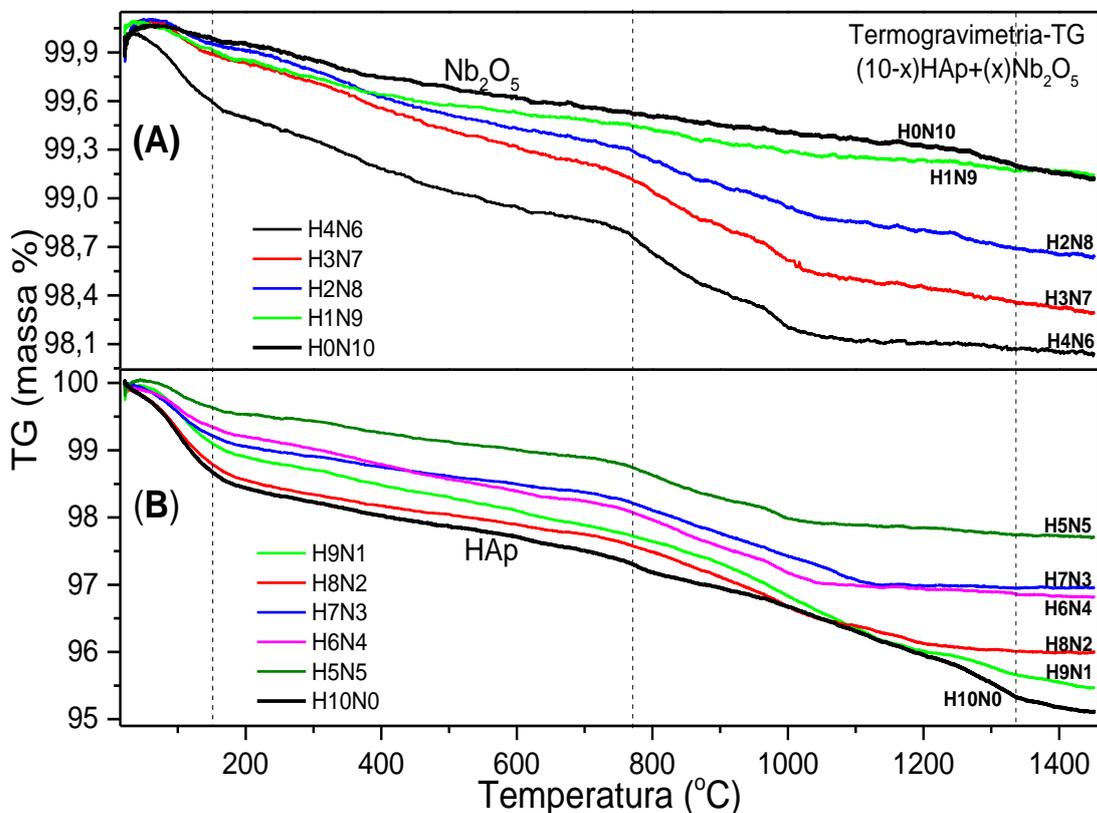


Figura 30 (A e B). Curvas de (TG) dos pós de H10N0 e H0N10 e dos compósitos $(100-x)\text{HAp}+(x)\text{Nb}_2\text{O}_5$, com $x = 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80$ e 90 (vol.%), após a mistura e moagem.

5.2.8. Análise térmica diferencial (DTA)

Na figura 31 estão mostradas as curvas da análise térmica diferencial (DTA) do ciclo de aquecimento dos precursores H10N0 e H0N10 e também dos compósitos $(100-x)\text{HAp}+(x)\text{Nb}_2\text{O}_5$, com $x = 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80$ e 90 (vol.%), após a mistura e moagem. Para todas as amostras, se observa uma reação endotérmica no intervalo entre

20 e 200 °C que é associada a perda de água adsorvida na superfície das amostras. Também se observa em torno de 1380 °C um pequeno evento endotérmico que pode ser associado a transição estrutural da fase β -TCP para a fase α -TCP na amostra H10N0 [200]. No compósito H9N1 nota-se um comportamento similar ao da HAp, no entanto, é observado um evento endotérmico em torno de 1270 °C, sugerindo a formação da fase β -TCP. Na amostra H8N2 observa-se uma fusão em aproximadamente 1400 °C a qual é observada até a amostra H4N6, e pode estar associada a fusão de uma fase formada em temperatura menores. A partir de H7N3, surge outro pico endotérmico, que também é observado em H6N4, H5N5, H4N6 e H3N7 e, possivelmente associado ao surgimento de outra fase. Por outro lado, para os compósitos com maior concentração de Nb₂O₅, H1N9, H2N8 e H3N7, o pico de fusão sofre um deslocamento para temperaturas menores.

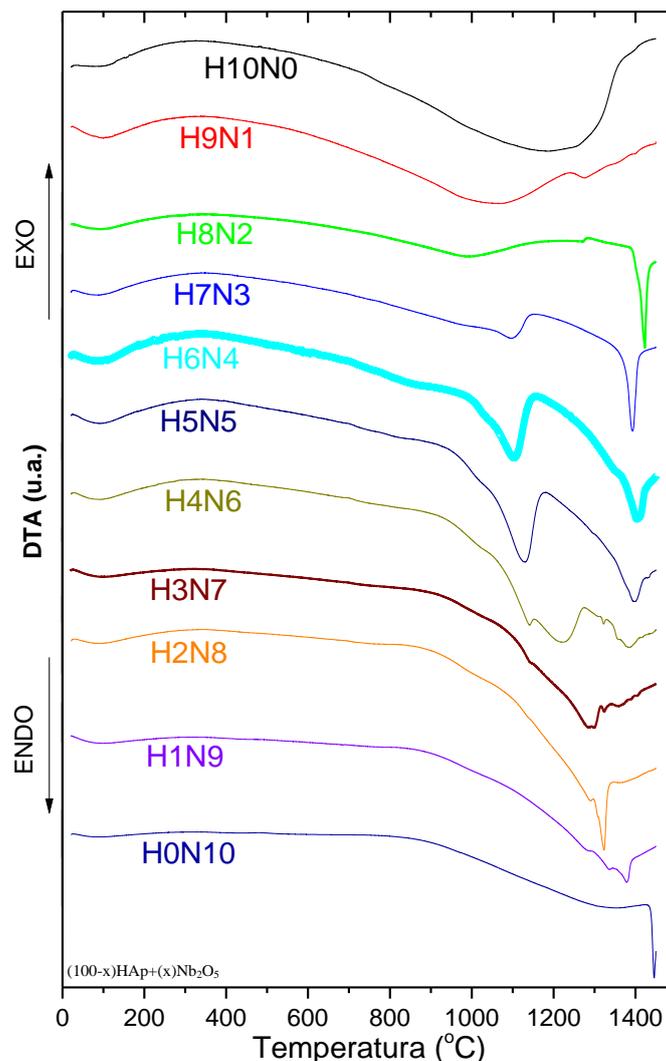


Figura 31. Curvas de análise térmica diferencial (DTA) dos precursores e dos compósitos (100-x)HAp+(x)Nb₂O₅, com x = 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80 e 90 (vol. %) após mistura e moagem.

As regiões de transição de fase relacionadas às mudanças fase estruturais que ocorrem nos compósitos durante o processo de sinterização, serão avaliadas por difração de raios-X e espectroscopia Raman nos tópicos subseqüentes.

5.2.9. Dilatometria

Na figura 32 são mostradas as curvas de variação dimensional ($\Delta l/l_0$) em função da temperatura, obtidas pela técnica de dilatometria para os compósitos $(100-x)\text{HAp}+(x)\text{Nb}_2\text{O}_5$, com $x = 10, 20, 80$ e 90 % (vol. %) e para os precursores H10N0 e H0N10. A curva de contração referente ao precursor H10N0 mostra duas etapas de variação dimensional. A primeira no intervalo de 670 a 790 °C, apresenta uma contração de aproximadamente $1,5\%$ e a segunda entre 990 e 1400 °C com uma retração a ordem de $7,2\%$. Para o precursor H0N10, a curva dilatométrica mostra um pequeno inchamento entre 850 e 1150 °C, da ordem de $0,06\%$ e, a partir de 1186 °C até 1450 °C uma contração da ordem de $15,1\%$.

Para os compósitos H9N1 e H8N2, com maior percentual de HAp, observa-se comportamentos similares, no entanto, a temperatura de início da contração é antecipada no compósito com maior concentração de Nb_2O_5 , de 1073 °C (H9N1) para 986 °C (H8N2). A amostra H9N1 apresentou uma contração da ordem de $8,4\%$, enquanto a amostra H8N2, uma contração de em torno de $11,1\%$. Para os compósitos H1N9 e H2N8 observa-se uma descontinuidade nas curvas de contração nas temperaturas de 1276 e 1269 °C, respectivamente. Essa ocorrência pode estar associada a transformação polimórfica da fase β -TCP para a fase α -TCP, conforme referência [201]. Para o compósito H1N9 ocorre um leve inchamento entre as temperaturas de 833 e 968 °C da ordem de $0,7\%$ e a seguir, uma contração em torno de $9,6\%$ até 1267 °C (início da descontinuidade), seguido de um leve inchamento de $0,7\%$ até a temperatura de 1277 °C. A partir desse ponto observa-se uma contração até a temperatura 1310 °C da ordem de $13,0\%$, apresentando assim, ao final do processo, uma contração total da ordem de $22,6\%$. A curva de dilatometria para o compósito H2N8 é semelhante a da amostra H1N9, entretanto, o início dos eventos, tanto com respeito a contração, quanto a descontinuidade, ocorre para temperaturas mais altas, conforme pode ser observado na Tabela 7.

Com a finalidade de proteger o equipamento, evitou-se fazer o processo de dilatação térmica (a dilatometria) para as composições intermediárias (H7N3, H6N4,

H5N5, N4N6 e H3N7) devido ao início do ponto de fusão (on-set) ser antecipado, conforme constatado na análise térmica diferencial (DTA) e na pesquisa de Taiana G.M.B [173]. Essa fusão pode produzir uma expansão severa do material em análise, devido a sinterização por fase líquida, com formação de gases e coalescência de poros durante o processo.

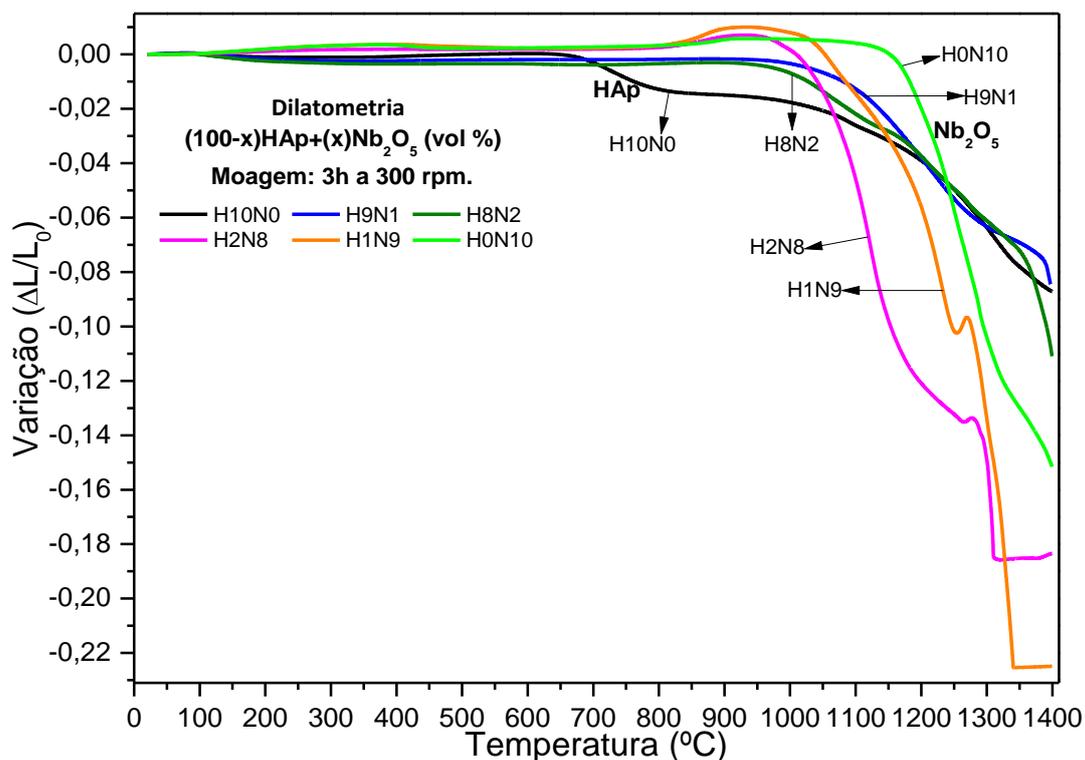


Figura 32. Curvas obtidas pela técnica de dilatometria em função da temperatura dos precursores HAp e Nb₂O₅ e dos compósitos (100-x)HAp+(x)Nb₂O₅, com x = 10, 20, 80 e 90 (vol. %), após a mistura e moagem.

Tabela 7. Temperatura de início e fim da variação dimensional e da descontinuidade observada nos compósitos para x = 10, 20, 80 e 90 % (vol. %) e em H10N0 e H0N10.

| Amostra | Temperatura de início da contração (°C) | Contração a 1400 °C (%) | Contração a 1300 °C (%) | Temperatura do início da descontinuidade °C | Temperatura da descontinuidade °C |
|---------|---|-------------------------|-------------------------|---|-----------------------------------|
| H10N0 | (668) (1010) | 8,75 | 6,40 | x | x |
| H9N1 | 910 | 8,45 | 6,33 | x | x |
| H8N2 | 933 | 11,09 | 6,11 | x | x |
| H2N8 | 950 | 18,34 | 14,92 | 1265 | 1276 |
| H1N9 | 930 | 22,49 | 13,40 | 1253 | 1269 |
| H0N10 | 1160 | 15,45 | 10,41 | x | x |

5.3. ANÁLISE DOS COMPÓSITOS $(100-x)\text{HAp}+(x)\text{Nb}_2\text{O}_5$ SINTERIZADOS

5.3.1. Análise das propriedades físicas: variação dimensional, densidade e porosidade

5.3.1.1. Variação dimensional

O conhecimento da variação dimensional é de grande importância para a produção de componentes obtidos pelas técnicas da metalurgia do pó, uma vez que esta propriedade possibilita estimar a precisão dimensional para produção em larga escala. Neste trabalho, foram selecionadas 17 (dezesete) temperaturas, no intervalo entre 700 e 1300 °C, para avaliar o comportamento dos compósitos $(100-x)\text{HAp}+(x)\text{Nb}_2\text{O}_5$, principalmente, no intervalo entre 1000 e 1100 °C, e selecionar a temperatura ideal de sinterização em função do volume percentual de Nb_2O_5 na matriz HAp.

Na figura 33 (A - C) é mostrado o efeito da concentração e da temperatura nos compósitos produzidos. Para os compósitos sinterizados a 700 e 800 °C, figura 33 (A), observa-se uma leve expansão, da ordem de 1%, para todas as concentrações. A 900 °C, os compósitos com concentrações menores e iguais a 50% de Nb_2O_5 , apresentam uma pequena contração e para concentrações maiores uma leve expansão. A partir de 950 °C até 1020 °C observa-se contração, exceto a partir de em torno de 90% de Nb_2O_5 . Este comportamento fica evidenciado, principalmente na temperatura de 1020 °C para as concentrações até 40% de Nb_2O_5 e, a partir desta concentração, esse efeito é atenuado. A maior contração, da ordem de 6,65% ocorre para o compósito H6N4 na temperatura de 1020 °C.

Para a faixa de temperaturas entre 1040 e 1090 °C, ver figura 33 (B), observa-se contração para todas as concentrações e uma pequena expansão para a amostra H0N10. Entre as concentrações de 40 e 70% ocorrem os maiores valores de contração, com um valor máximo de aproximadamente 9,56% para a concentração de 60% de Nb_2O_5 na temperatura de 1080 °C e expansão para a amostra H0N10. No intervalo entre 1100 e 1300 °C, ver figura 33 C, ocorre contração para os compósitos com concentrações menores e iguais a 20%, enquanto que para as concentrações de 30, 40 e 80% de Nb_2O_5 , observa-se uma expansão e um valor máximo de 16,54% para o compósito H2N8, sinterizado na temperatura de 1300 °C. Na temperatura de 1100 °C, ocorre contração para os compósitos com concentrações menores e igual a 90%. O

maior valor de contração de 9,75% foi observado para o compósito H4N6, ou seja, para a concentração de 60% de Nb₂O₅.

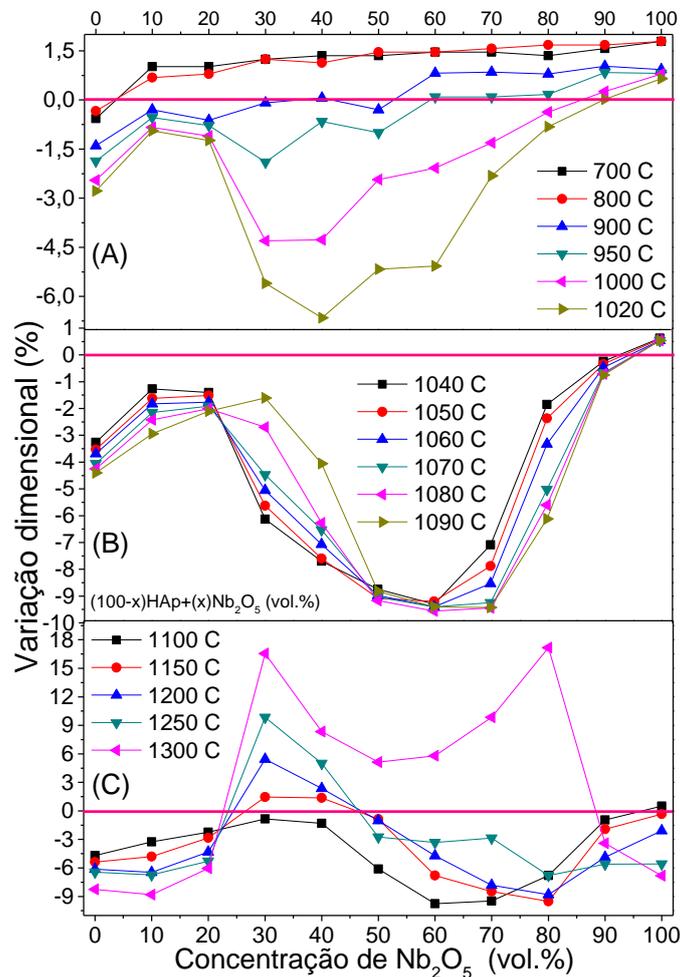


Figura 33 (A – C). Efeito da concentração e da temperatura de sinterização na variação dimensional dos compósitos (100-x)HAp+(x)Nb₂O₅, com x = 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 (vol.%).

5.3.1.2. Densidade

É de se esperar que a densidade de um material obtido pelas técnicas da metalurgia do pó alcance valores superiores quando a variação dimensional também apresente valores superiores devido a diminuição da porosidade. Na figura 34 (A), para os compósitos com concentração de 10% de Nb₂O₅ e sinterizados nas temperaturas de 700, 800 e 900 °C, são observados os menores valores para a densidade. Também se observa para todas as concentrações, um aumento progressivo da densidade em função do aumento da temperatura para as concentrações de Nb₂O₅ maiores que 10%, excetuando-se os compósitos sinterizados nas temperaturas de 1000 e 1020 °C, nas

quais se observa um aumento acentuado da densidade com valores de 3,14 e 3,43 g/cm³, respectivamente, para a composição H4N6.

No intervalo de 1040 °C a 1090 °C, ver figura 34 (B), observa-se um aumento crescente da densidade até a concentração de 60% de Nb₂O₅, o qual se evidencia para as temperaturas de 1070, 1080 e 1090 °C na concentração de 70% de Nb₂O₅ ou H3N7. Para concentrações maiores, verifica-se uma diminuição nos valores da densidade. De modo geral, no intervalo de temperaturas analisado, observa-se um comportamento similar para todas as composições, sendo a menor densidade de 2,48 g/cm³ observada na amostra H9N1 (1040 °C) e a maior de 3,87 g/cm³ na composição H3N7 (1080 °C).

Para o intervalo de temperaturas entre 1100 a 1300 °C, mostrado na figura 34 (C), a densidade apresenta um comportamento praticamente constante, afetada somente pela temperatura de sinterização, para as composições com menores concentrações de Nb₂O₅, ou seja, entre 10% e 20%.

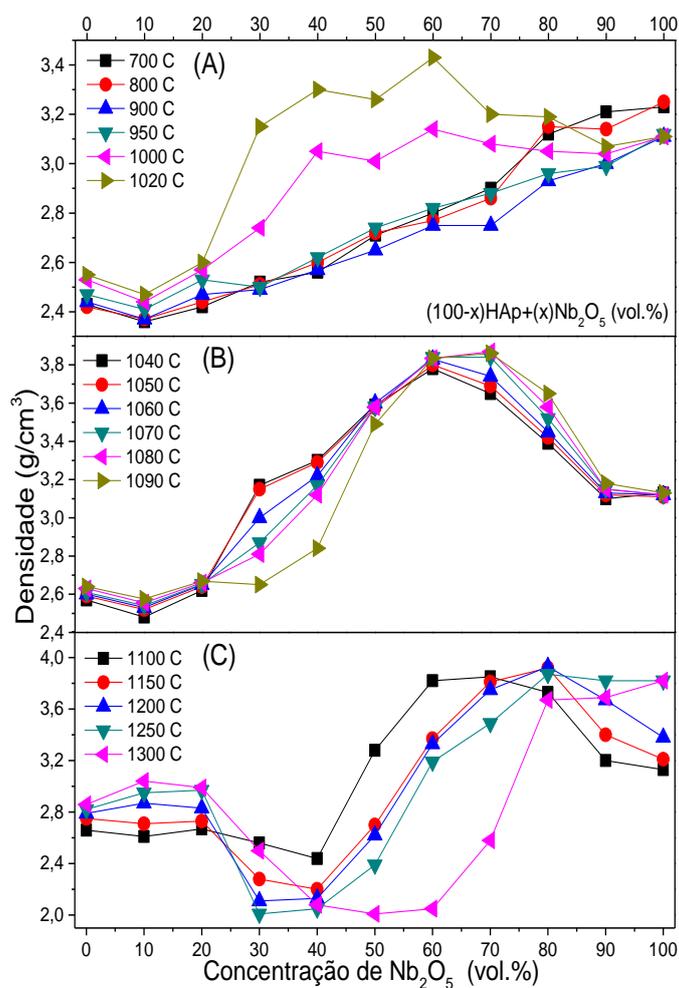


Figura 34 (A - C). Variação da densidade nos compósitos (100-x)HAp+(x)Nb₂O₅ em função da temperatura e da concentração dos precursores HAp e Nb₂O₅, com x = 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 (vol. %).

Para as concentrações de 20 e 40%, ocorre uma diminuição da densidade para todas as temperaturas, com um valor mínimo de $2,01 \text{ g/cm}^3$, para a composição H7N3 sinterizada a $1250 \text{ }^\circ\text{C}$. Para as concentrações de Nb_2O_5 entre 40% até 80%, de forma geral, observa-se um aumento no valor da densidade que alcança um valor máximo de $3,93 \text{ g/cm}^3$ para a composição H2N8 sinterizada entre 1150 e $1250 \text{ }^\circ\text{C}$. Para concentrações superiores a 80% de Nb_2O_5 , ocorre uma pequena atenuação nos valores da densidade, em todas as temperaturas, sendo mais acentuada nas temperaturas de 1100 , 1150 e $1200 \text{ }^\circ\text{C}$.

5.3.1.3. Porosidade

Na figura 35 (A - C) estão apresentados os resultados da variação da porosidade em função da temperatura de sinterização e da composição. Na figura 35 (A), para o intervalo de temperatura entre 700 e $1020 \text{ }^\circ\text{C}$ a porosidade para todas as concentrações de Nb_2O_5 situa-se entre 11% e 33%. Nas temperaturas de $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ e $1020 \text{ }^\circ\text{C}$ ocorre uma acentuada diminuição da porosidade, notadamente, para as concentrações de 30 a 60% de Nb_2O_5 .

No intervalo entre 1040 e $1090 \text{ }^\circ\text{C}$, figura 35 (B), observa-se para os compósitos H8N2 e H9N1, uma porosidade que varia entre 13 a 23%. A partir da composição H7N3 ocorre uma diminuição acentuada da porosidade atingindo um valor próximo a 4% na composição H4N6 sinterizada a $1090 \text{ }^\circ\text{C}$. Para concentrações maiores de Nb_2O_5 , ocorre um crescimento gradual, obtendo-se para a amostra H0N10, um valor em torno de 31% em todas as temperaturas.

A variação da porosidade no intervalo de 1100 a $1300 \text{ }^\circ\text{C}$ é mostrado na figura 35 (C). Verifica-se um aumento da porosidade até as concentrações de 30 e 40% (H7N3 e H6N4) e para concentrações maiores nota-se uma diminuição acentuada até a composição H2N8. Para concentrações maiores ocorre um pequeno aumento da porosidade. No intervalo de temperatura analisado, a composição H6N4 apresentou o maior grau de porosidade (44,8%) na temperatura de $1250 \text{ }^\circ\text{C}$, enquanto a menor porosidade, de 4,35%, ocorreu para o compósito H4N6 na temperatura de $1100 \text{ }^\circ\text{C}$.

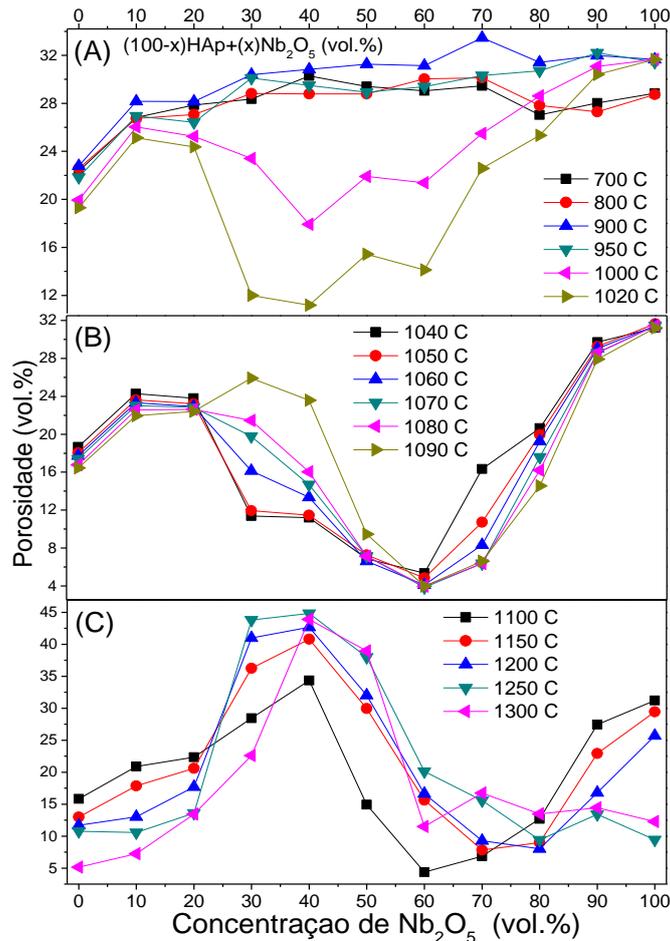


Figura 35 (A - C). Variação da porosidade dos compósitos $(100-x)\text{HAp}+(x)\text{Nb}_2\text{O}_5$ em função da temperatura de sinterização e da concentração dos precursores HAp e Nb_2O_5 , com $x = 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90$ (vol.%).

5.3.2. Observações finais sobre as propriedades físicas

Nos compósitos analisados com respeito à variação dimensional, densidade e porosidade, observa-se uma significativa variação nessas grandezas, pois tanto a concentração como a temperatura de sinterização influenciam nas propriedades dos compósitos produzidos. O aumento da densificação está relacionado à maior sinterabilidade do material face ao aumento da temperatura de sinterização e também da concentração dos materiais constituintes. Observa-se, por exemplo, que para uma mesma temperatura, ocorre tanto aumento como diminuição da densidade em função da variação percentual dos precursores HAp e Nb_2O_5 .

Durante a sinterização, a depender das características das matérias primas e das concentrações utilizadas, pode ocorrer a sinterização por fase líquida e como consequência da diminuição da temperatura do ponto de fusão do compósito, em relação à dos materiais constituintes, o que possibilita obter valores superiores para a densidade em temperaturas menores [168].

5.3.3. Análise por difração de raios-X dos compósitos sinterizados

Na figura 36 estão apresentados os difractogramas dos compósitos sinterizados em função da temperatura de sinterização e para algumas concentrações com $x = 10, 30, 40, 50, 60$ e 90 (vol.%). Para o estudo foram selecionadas 14 temperaturas. Após o processo de sinterização as amostras foram reduzidas a forma de pó para a análise por DRX. Na parte inferior das figuras estão apresentados os difractogramas dos precursores HAp e Nb_2O_5 .

A análise dos difractogramas dos compósitos mostra a decomposição dos precursores HAp e Nb_2O_5 , com exceção dos compósitos H9N1 e H1N9, nos quais se observa pequenas quantidades residuais de H10N0 e H0N10, respectivamente, e a formação de novas fases, a saber: (*) β -TCP- $(Ca_3(PO_4)_2)$; (●) fersmita- $(CaNb_2O_6)$; (◆) óxido de fósforo nióbio- (PNb_9O_{25}) e (+) óxido diniobato dicalcio- $(Ca_2Nb_2O_7)$, correspondentes às fichas padrão JCPDS 09-0169, 39-1392, 81-1304 e 70-2006, respectivamente.

Na tabela 8, estão apresentados os intervalos de temperatura de formação de fase estrutural observados nos difractogramas dos compósitos, em função da temperatura de sinterização e da concentração do reforço Nb_2O_5 que marcam o possível início do surgimento das fases nos compósitos estudados em decorrência da decomposição das fases precursoras, de reações químicas e de estado sólido que ocorrem durante a sinterização. Observa-se que as fases (*) β -TCP e (●) fersmita estão presentes em todas as composições entre 10% e 90% e são detectadas para algumas concentrações na temperatura de $700\text{ }^\circ\text{C}$, podendo inclusive, ocorrer a temperaturas inferiores [173]. A fase (◆) óxido de fósforo nióbio- (PNb_9O_{25}) só é observada para concentrações iguais e superiores a 30% de Nb_2O_5 e a sua temperatura de formação depende da concentração de Nb_2O_5 . A fase (+) óxido diniobato dicalcio- $(Ca_2Nb_2O_7)$, só é observada para a composição com H9N1, ou seja, 90% de hidroxiapatita com 10% de pentóxido de nióbio (vol.%) e para temperaturas próximas de $800\text{ }^\circ\text{C}$.

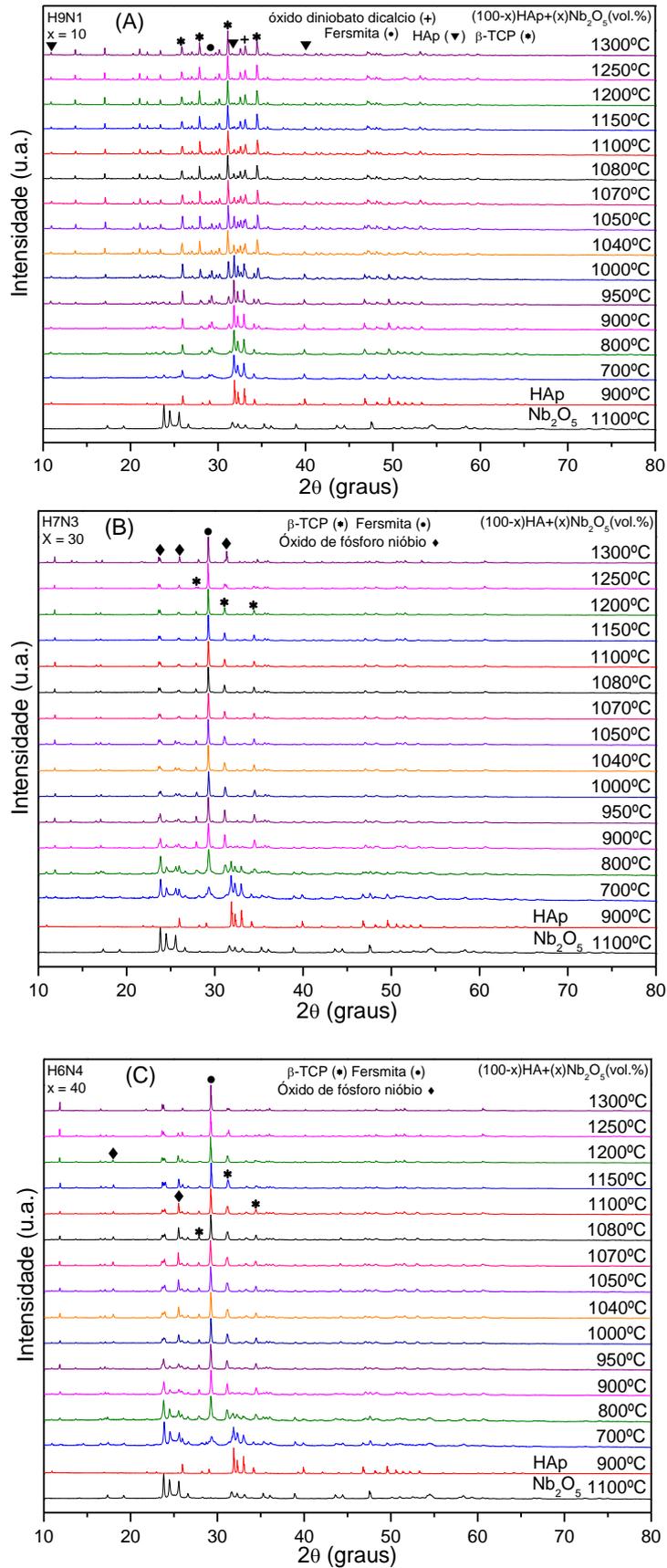


Figura 36 (A - C). Difractogramas dos compósitos (100-x)HAp+(x)Nb₂O₅, para x = 10 (A), 30 (B), e 40% de Nb₂O₅ (C) em (vol.%), em função da temperatura de sinterização.

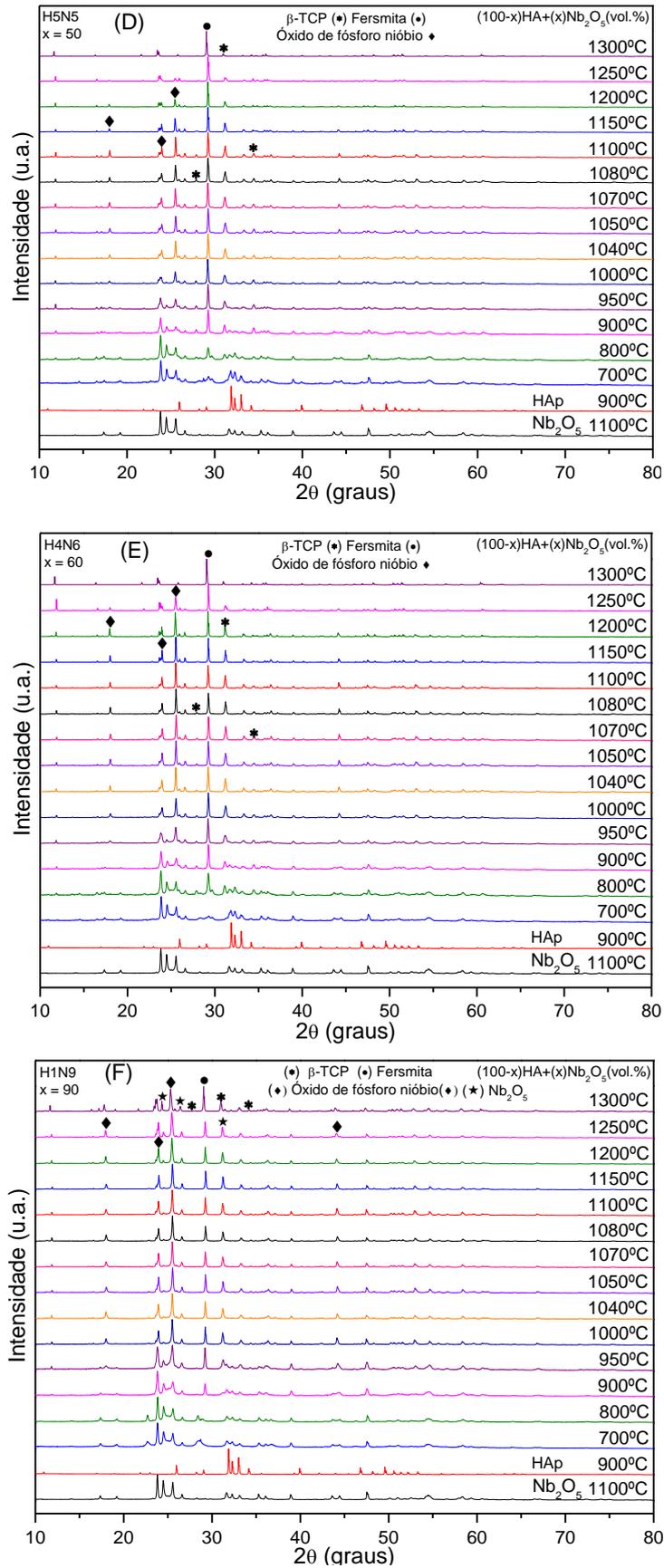


Figura 36 (D - F). (cont.) Padrões de DRX dos compósitos (100-x)HAp+(x)Nb₂O₅, com x = 50 (D), 60 (E) e 90% de Nb₂O₅ (F) em (vol.%), em função da temperatura de sinterização.

Tabela 8. Intervalos de temperatura de início de formação de fase estrutural dos compósitos (100-x)HAp+(x)Nb₂O₅ observados nas análises de DRX.

| Amostra | Fase (*) | Fase (●) | Fase (◆) | Fase (+) | Amostra | Fase (*) | Fase (●) | Fase (◆) | Fase (+) |
|---------|----------|----------|----------|----------|---------|----------|----------|----------|----------|
| | ΔT(°C) | ΔT(°C) | ΔT(°C) | ΔT(°C) | | ΔT(°C) | ΔT(°C) | ΔT(°C) | ΔT(°C) |
| H9N1 | ?-800 | ?-700 | - | ?-900 | H4N6 | ?-700 | ?-700 | ?-850 | - |
| H8N2 | ?-700 | ?-700 | - | - | H3N7 | 700-800 | ?-700 | ?-700 | - |
| H7N3 | ?-700 | ?-700 | ?-1150 | - | H2N8 | 700-800 | ?-700 | ?-700 | - |
| H6N4 | ?-700 | ?-700 | ?-1000 | - | H1N9 | 800-900 | ?-700 | ?-700 | - |
| H5N5 | ?-700 | ?-700 | ?-900 | - | x | x | x | x | x |

Legenda: (*) Ca₃(PO₄)₂, (●) CaNb₂O₆, (◆) PNb₉O₂₅ e (+) Ca₂Nb₂O₇.

5.4. ANÁLISE DOS COMPÓSITOS COM MÁXIMA DENSIFICAÇÃO

5.4.1. Introdução

Nos tópicos anteriores deste trabalho observou-se uma variação da densidade, a qual está relacionada à maior sinterabilidade do material, face ao aumento da temperatura de sinterização e do percentual (%) do reforço pentóxido de nióbio (Nb₂O₅). Assim, para uma mesma temperatura, pode ocorrer o aumento ou a diminuição da densidade, em função do percentual dos materiais constituintes. Na tabela 9 são apresentados os resultados obtidos para a densidade da série de compósitos estudados (item 5.3.1.2.) em função da temperatura de da composição.

Tabela 9. Densidade em função do volume (%) e temperatura de sinterização nos precursores e compósitos (100-x)HAp+(x)Nb₂O₅, com x = 0, 10, 20, 30, 40, 50, 60,70, 80, 90, 100 (vol.%).

| TEMP(°C) | H10N0 | H9N1 | H8N2 | H7N3 | H6N4 | H5N5 | H4N6 | H3N7 | H2N8 | H1N9 | H0N10 |
|----------|-------|------|-------|------|------|------|------|------|------|------|-------|
| 700 | 2,43 | 2,36 | 2,42 | 2,52 | 2,56 | 2,71 | 2,80 | 2,90 | 3,12 | 3,21 | 3,23 |
| 800 | 2,42 | 2,37 | 2,44 | 2,51 | 2,6 | 2,72 | 2,77 | 2,86 | 3,15 | 3,14 | 3,25 |
| 900 | 2,44 | 2,37 | 2,47 | 2,49 | 2,57 | 2,65 | 2,75 | 2,75 | 2,93 | 3,00 | 3,11 |
| 950 | 2,47 | 2,41 | 2,53 | 2,5 | 2,62 | 2,74 | 2,82 | 2,88 | 2,96 | 2,99 | 3,12 |
| 1000 | 2,53 | 2,44 | 2,57 | 2,74 | 3,05 | 3,01 | 3,14 | 3,08 | 3,05 | 3,04 | 3,11 |
| 1020 | 2,55 | 2,47 | 2,6 | 3,15 | 3,30 | 3,26 | 3,43 | 3,20 | 3,19 | 3,07 | 3,11 |
| 1040 | 2,57 | 2,48 | 2,62 | 3,17 | 3,30 | 3,58 | 3,78 | 3,65 | 3,39 | 3,1 | 3,13 |
| 1050 | 2,59 | 2,52 | 2,64 | 3,15 | 3,29 | 3,58 | 3,80 | 3,69 | 3,42 | 3,12 | 3,11 |
| 1060 | 2,60 | 2,53 | 2,65 | 3,00 | 3,22 | 3,58 | 3,83 | 3,74 | 3,45 | 3,13 | 3,12 |
| 1070 | 2,61 | 2,54 | 2,653 | 2,87 | 3,17 | 3,58 | 3,83 | 3,84 | 3,52 | 3,15 | 3,12 |
| 1080 | 2,63 | 2,56 | 2,66 | 2,81 | 3,12 | 3,59 | 3,83 | 3,85 | 3,58 | 3,15 | 3,12 |
| 1090 | 2,64 | 2,58 | 2,67 | 2,65 | 2,84 | 3,49 | 3,84 | 3,85 | 3,65 | 3,18 | 3,13 |
| 1100 | 2,66 | 2,61 | 2,67 | 2,56 | 2,44 | 3,28 | 3,84 | 3,86 | 3,73 | 3,20 | 3,13 |
| 1150 | 2,75 | 2,71 | 2,73 | 2,28 | 2,2 | 2,7 | 3,37 | 3,81 | 3,93 | 3,40 | 3,21 |
| 1200 | 2,79 | 2,87 | 2,83 | 2,11 | 2,13 | 2,62 | 3,33 | 3,75 | 3,92 | 3,67 | 3,38 |
| 1250 | 2,82 | 2,95 | 2,97 | 2,01 | 2,05 | 2,39 | 3,19 | 3,49 | 3,87 | 3,82 | 3,82 |
| 1300 | 2,86 | 3,04 | 2,99 | 2,50 | 2,08 | 2,01 | 2,05 | 2,58 | 3,67 | 3,69 | 3,82 |

Dentre estes compósitos, foram selecionados as 9 (nove) composições que apresentaram valores superiores para a densidade e também os precursores H10N0 e H0N10. As temperaturas de máxima densificação são mostradas em destaque na tabela 9. Essas composições serão a seguir analisadas por diferentes técnicas, tais como: difração de raios-X (DRX); refinamento estrutural (método de Rietveld); espectroscopia no infravermelho (FTIR); espectroscopia Raman; MEV/EDS e Microdureza Vickers.

5.4.2. Análise por difração de raios-X dos compósitos selecionados

Na figura 37 estão apresentados os difractogramas dos compósitos selecionados e dos precursores HAp e Nb₂O₅. Após a sinterização, as pastilhas dos compósitos foram trituradas em almofariz de ágata e reduzidas na forma de pó, para as medidas de DRX. Na parte inferior e na parte superior da figura estão apresentados os difractogramas das fases HAp e Nb₂O₅, respectivamente.

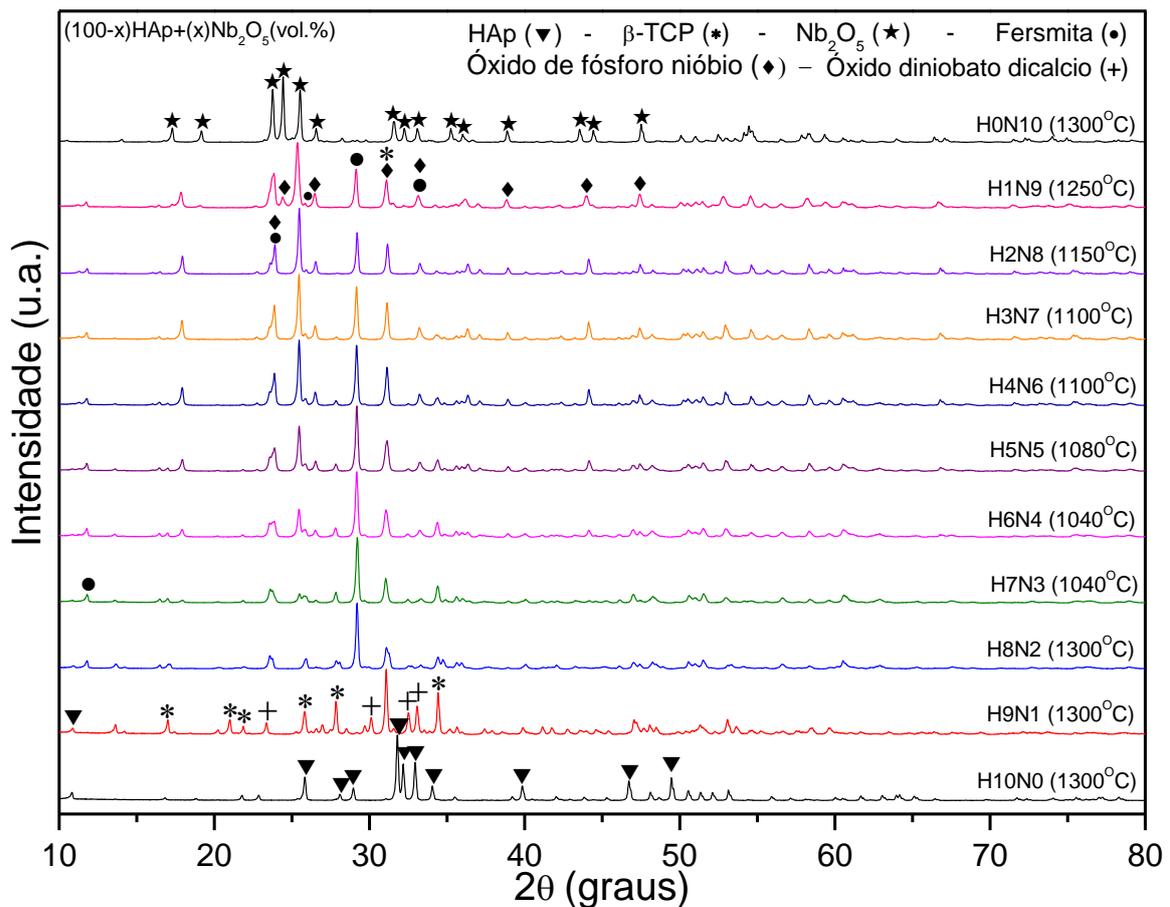


Figura 37. Padrões de difração de raios-X relativos aos compósitos selecionados e as suas respectivas temperaturas de sinterização e dos precursores H10N0 e H0N10.

Para a amostra H10N0 (HAp), sinterizada a 1300 °C, é observado um pico largo de baixa intensidade centrado em torno de $2\theta = 31,08$ graus, que pode ser atribuído a fase β -TCP, em conformidade com a ficha JCPDS 09-0169, e indica a decomposição da HAp (desidroxilação) na temperatura de 1300 °C. As demais reflexões são pertinentes a fase HAp, conforme a ficha JCPDS 09-0432. O difractograma da fase Nb_2O_5 (H0N10) corresponde à fase $\text{M-Nb}_2\text{O}_5$, em acordo com a ficha JCPDS 37-1468.

Para as composições H7N3, H6N4, H5N5, H4N6, H3N7, H2N8 e H1N9, observa-se a completa decomposição das fases HAp e Nb_2O_5 e a formação das fases: (*) $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, (●) CaNb_2O_6 e (◆) $\text{PNb}_9\text{O}_{25}$, correspondendo às fichas padrão JCPDS: 09-0169; 39-1392; e 81-1304, respectivamente. A intensidade das reflexões relativas às fases identificadas varia de acordo com a concentração de cada compósito, como pode ser observado nos picos de máxima intensidade de cada fase: fase β -TCP localizado em torno de $2\theta = 31,10$ (graus), fersmita em torno de $2\theta = 29,22$ (graus) e óxido de fósforo nióbio em aproximadamente $2\theta = 25,48$ (graus). Na composição H9N1 são observadas quatro fases (▼) HAp, (*) β -TCP, (●) fersmita e (+) óxido diniobato dicalcio, sendo esta última, só detectada nessa composição. Para o compósito H8N2, foram identificadas as fases (*) β -TCP e (●) Fersmita CaNb_2O_6 .

Um estudo mais amplo das fases identificadas após a sinterização e da análise quantitativa das fases mediante a determinação da fração em massa de cada fase (*weight fraction*), será objeto de estudo mediante o refinamento estrutural pelo método de Rietveld.

5.4.3. Refinamento estrutural pelo método de Rietveld dos compósitos selecionados

Para avaliar alterações estruturais e quantificar o percentual de cada fase nos compósitos selecionados, realizou-se o refinamento estrutural pelo método de Rietveld, utilizando o programa *fullprof*. Para o início do refinamento adotou-se como parâmetros iniciais os contidos nas fichas ICSD [182] 26-204, 29, 410782, 15208, 72683 e 6117, correspondentes às fases (▼) $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, (★) Nb_2O_5 , (*) $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, (●) CaNb_2O_6 , (◆) $\text{PNb}_9\text{O}_{25}$ e (+) $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$, respectivamente.

Os fatores de qualidade dos ajustes numéricos, relativos ao refinamento dos compósitos analisados, estão apresentados na tabela 10. Eles indicam que o padrão simulado apresentou uma aproximação aceitável ao do padrão observado, ou seja, os

valores obtidos para o padrão simulado estão suficientemente próximos dos valores dos parâmetros reais. Observa-se também, ao se analisar os difratogramas experimentais e calculados (simulados) uma boa concordância, evidenciando uma escolha correta das estruturas e dos parâmetros iniciais selecionados para o refinamento. Os difractogramas observados e calculados, suas diferenças e as posições de Bragg estão mostradas na figura 38 (A - F), para alguns compósitos (A) H9N1, (B) H7N3, (C) H6N4, (D) H5N5, (E) H4N6 e (F) H1N9. Os valores dos parâmetros de rede, volume da célula unitária, densidade e a análise quantitativa (fração em massa (%)) das fases identificadas nos compósitos selecionados, estão relacionados na tabela 11 (A - F). A análise dos parâmetros de rede mostra uma pequena variação com respeito aos dos padrões JCPDS utilizados para a identificação das fases pelo método de comparação. Essas variações são observadas principalmente nos compósitos com duas ou mais fases e possivelmente estão relacionadas à coexistência dessas no material [202].

Tabela 10. Fatores de qualidade dos ajustes relacionados ao refinamento por Rietveld.

| Comp. | Fatores de qualidade dos ajustes | | | | Comp. | Fatores de qualidade dos ajustes | | | |
|-------|----------------------------------|---------|----------|----------|-------|----------------------------------|---------|----------|----------|
| | Rp (%) | Rwp (%) | Rexp (%) | χ^2 | | Rp (%) | Rwp (%) | Rexp (%) | χ^2 |
| H10N0 | 8,41 | 11,40 | 5,66 | 4,03 | H4N6 | 6,69 | 8,81 | 4,17 | 4,47 |
| H9N1 | 7,32 | 9,58 | 5,03 | 3,62 | H3N7 | 7,04 | 9,40 | 4,40 | 4,55 |
| H8N2 | 11,90 | 16,30 | 4,87 | 11,10 | H2N8 | 7,55 | 10,00 | 3,99 | 6,33 |
| H7N3 | 6,37 | 8,52 | 5,12 | 2,77 | H1N9 | 8,41 | 11,10 | 4,56 | 5,96 |
| H6N4 | 6,53 | 8,53 | 4,62 | 3,40 | H0N10 | 13,20 | 17,00 | 6,47 | 6,94 |
| H5N5 | 7,00 | 9,12 | 4,32 | 4,46 | - | - | - | - | - |

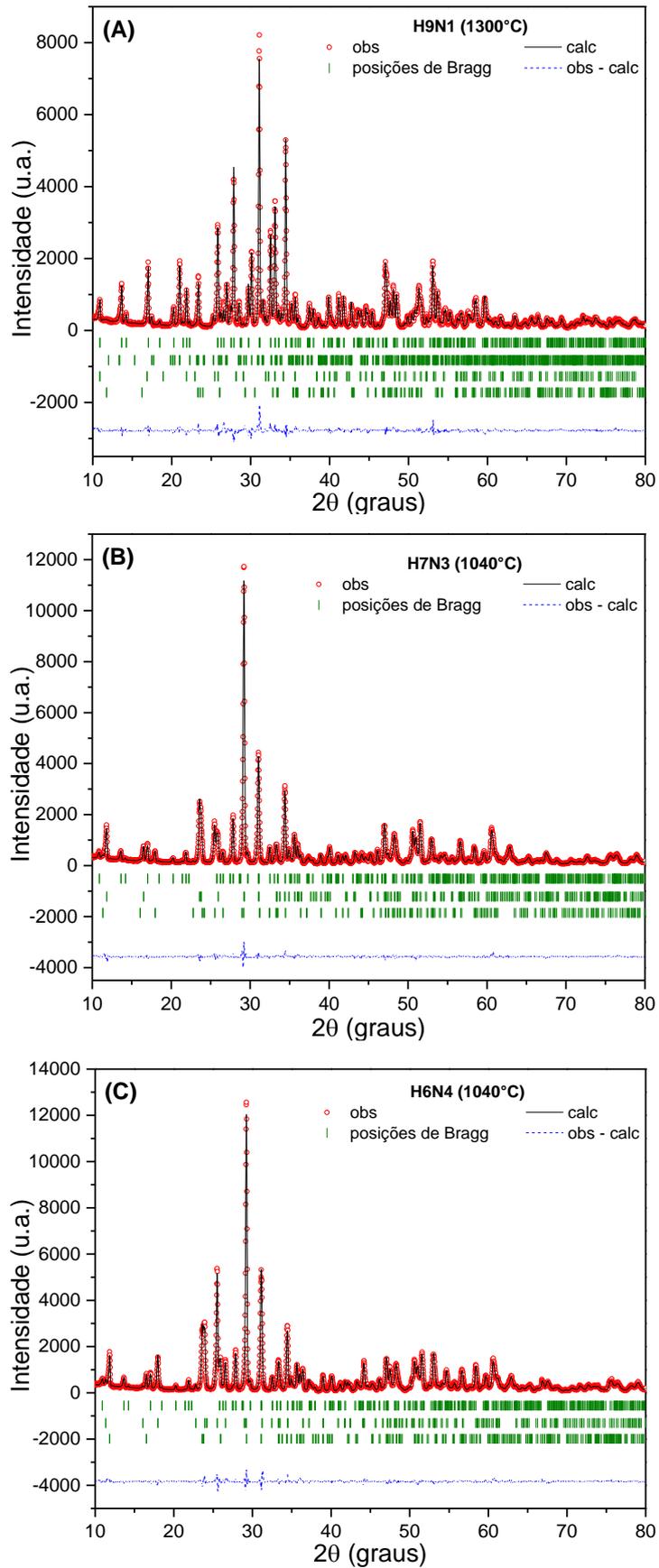


Figura 38 (A - C). Difractogramas experimentais e calculados após o refinamento pelo método de Rietveld dos compostos sinterizados: **(A)** H9N1, **(B)** H7N3 e **(C)** H6N4.

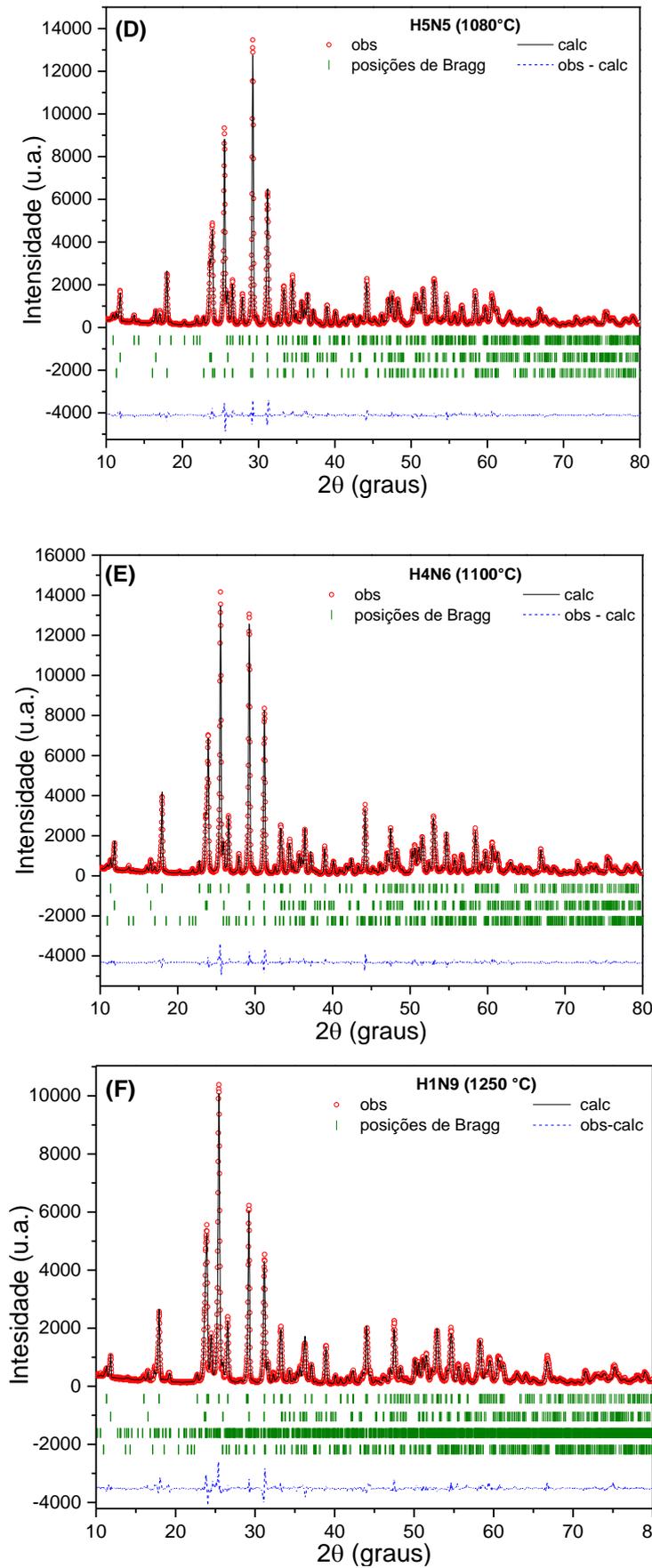


Figura 38 (D - F). (cont.) Difractogramas experimentais e calculados após o refinamento pelo método de Rietveld dos compostos sinterizados: **(D)** H5N5, **(E)** H4N6 e **(F)** H1N9.

Tabela 11 (A). Parâmetros obtidos do refinamento referente a fase β -TCP.

| Fase: Beta Fosfato Tricálcico -- β-TCP -- $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ | | | | | | |
|---|-------------|------------------|------------------|------------------|------------------|-----------------------------|
| Sistema: Rhomboedral -- Grupo Espacial: R3c (167) -- $\alpha = \beta = 90^\circ$ -- $\gamma = 120^\circ$ | | | | | | |
| Comp. | massa (%) | a (Å) | b (Å) | c (Å) | $V(\text{Å}^3)$ | ρ (g/cm ³) |
| H10N0 | 3,39 (0,02) | 10,420 (0,003) | 10,420 (0,003) | 37,36 (0,01) | 3513 (2) | 3,079 |
| H9N1 | 77,9 (0,7) | 10,4127 (0,0005) | 10,4127 (0,0005) | 37,34 (0,012) | 3505,7 (0,3) | 3,085 |
| H8N2 | 67,6 (1,3) | 10,3623 (0,0006) | 10,3623 (0,0006) | 37,222 (0,003) | 3461,3 (0,4) | 3,023 |
| H7N3 | 50,3 (0,6) | 10,4199 (0,0006) | 10,4199 (0,0006) | 37,412 (0,002) | 3217,8 (0,3) | 3,075 |
| H6N4 | 42,0 (0,6) | 10,4113 (0,0007) | 10,4113 (0,0007) | 37,348 (0,003) | 3505,9 (0,5) | 3,085 |
| H5N5 | 34,0 (0,7) | 10,4045 (0,0008) | 10,4045 (0,0008) | 37,293 (0,004) | 3496,2 (0,5) | 3,094 |
| H4N6 | 23,7 (0,8) | 10,3975 (0,0009) | 10,3975 (0,0009) | 37,241 (0,005) | 3486,7 (0,6) | 3,102 |
| H3N7 | 15,8 (0,7) | 10,394 (0,001) | 10,394 (0,001) | 37,187 (0,009) | 3479 (1) | 3,109 |
| H2N8 | 6,8 (0,4) | 10,374 (0,002) | 10,374 (0,002) | 37,08 (0,01) | 3456 (2) | 3,124 |
| H1N9 | 1,8 (0,5) | 10,3646 (0,0000) | 10,3646 (0,0000) | 37,2388 (0,0000) | 3464,426 (0,000) | 3,122 |
| H0N10 | - | - | - | - | - | - |
| JCPDS *09-0169 | | 10,4290* | 10,4290* | 37,3800* | 3520,91* | 3,07* |

Tabela 11 (B). Parâmetros obtidos do refinamento referente a fase Fersmita.

| Fase: Fersmita -- CaNb_2O_6 | | | | | | |
|---|------------|----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------------------|
| Sistema: Ortorrômbico -- Grupo Espacial: Pcn (60) -- $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ | | | | | | |
| Comp. | massa (%) | a (Å) | b (Å) | c (Å) | $V(\text{Å}^3)$ | ρ (g/cm ³) |
| H10N0 | - | - | - | - | - | - |
| H9N1 | 0,9 (0,1) | 15,079 (0,004) | 5,860 (0,002) | 5,072 (0,002) | 448,1 (0,2) | 4,771 |
| H8N2 | 32,4 (0,5) | 14,968 (0,001) | 5,748 (0,001) | 5,2151 (0,0003) | 448,7 (0,1) | 4,748 |
| H7N3 | 41,6 (0,4) | 14,967 (0,001) | 5,7551 (0,0003) | 5,2182 (0,0003) | 449,48 (0,04) | 4,757 |
| H6N4 | 36,1 (0,3) | 14,961 (0,001) | 5,7528 (0,0003) | 5,2178 (0,0003) | 449,11 (0,05) | 4,761 |
| H5N5 | 33,4 (0,3) | 14,962 (0,001) | 5,7502 (0,0004) | 5,2186 (0,0003) | 448,97 (0,05) | 4,762 |
| H4N6 | 31,8 (0,4) | 14,963 (0,001) | 5,7470 (0,0003) | 5,2183 (0,0003) | 448,72 (0,04) | 4,764 |
| H3N7 | 30,9 (0,4) | 14,970 (0,001) | 5,7493 (0,0003) | 5,2223 (0,0002) | 449,46 (0,04) | 4,757 |
| H2N8 | 29,3 (0,3) | 14,963 (0,001) | 5,7422 (0,0003) | 5,2181 (0,0002) | 449,48 (0,04) | 4,763 |
| H1N9 | 23,9 (0,4) | 14,970 (0,001) | 5,748 (0,001) | 5,224 (0,001) | 449,45 (0,07) | 4,757 |
| H0N10 | - | - | - | - | - | - |
| JCPDS *31-0289 | | 15,0200* | 5,7310* | 5,2220* | 449,51* | 4,76* |

Tabela 11 (C). Parâmetros obtidos do refinamento referente a fase óxido diniobato de cálcio.

| Fase: Óxido Diniobato de Cálcio -- $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ | | | | | | |
|---|------------|----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------------------|
| Sistema: Ortorrômbico -- Grupo Espacial: Pn21a (33) -- $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ | | | | | | |
| Comp. | massa (%) | a (Å) | b (Å) | c (Å) | $V(\text{Å}^3)$ | ρ (g/cm ³) |
| H9N1 | 19,5 (0,2) | 26,435 (0,002) | 5,5003 (0,0003) | 7,6862 (0,0004) | 1117,6 (0,1) | 4,493 |
| JCPDS *70-2006 | | 26,4570* | 5,5010* | 7,6920* | 1119,49* | 4,48* |

Tabela 11 (D). Parâmetros obtidos do refinamento referente a fase hidroxiapatita.

| Fase: Hidroxiapatita -- HAp -- Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂ | | | | | | |
|--|------------|-----------------|-----------------|-----------------|--------------------|--------------------------------|
| Sistema: Hexagonal -- Grupo Espacial: P63/m (176) -- $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$ | | | | | | |
| Comp. | massa (%) | <i>a</i> (Å) | <i>b</i> (Å) | <i>c</i> (Å) | V(Å ³) | ρ (g/cm ³) |
| H10N0 | 96,6 (0,7) | 9,4034 (0,0003) | 9,4034 (0,0003) | 6,8839 (0,0002) | 527,15 (0,03) | 3,165 |
| H9N1 | 1,7 (0,2) | 9,386 (0,002) | 9,386 (0,002) | 6,888 (0,002) | 525,5 (0,3) | 3,174 |
| JCPDS *09-0432 | | 9,418* | 9,418* | 6,884* | 528,800* | 3,16* |

Tabela 11 (E). Parâmetros obtidos do refinamento referente a fase pentóxido de nióbio.

| Fase: Pentóxido de Nióbio -- Nb₂O₅ | | | | | | |
|--|------------|----------------|---------------|----------------|--------------------|--------------------------------|
| Sistema: monoclinico -- Grupo Espacial: P2 (2) -- $\alpha = \beta = 90,000^\circ$ -- $\gamma = 119,804^\circ$ | | | | | | |
| Comp. | massa (%) | <i>a</i> (Å) | <i>b</i> (Å) | <i>c</i> (Å) | V(Å ³) | ρ (g/cm ³) |
| H0N10 | 100 (1) | 21,157 (0,001) | 3,824 (0,000) | 19,357 (0,001) | 1358,88 (0,11) | 4,548 |
| H1N9 | 16,2 (0,4) | 21,143 (0,003) | 3,826 (0,001) | 19,334 (0,003) | 1357,4 (0,3) | 4,553 |
| JCPDS *37-1468 | | 20,381* | 3,825* | 19,368* | 1360,55* | 4,55 |

Tabela 11 (F). Parâmetros obtidos do refinamento referente a fase óxido de fósforo nióbio.

| Fase: Óxido de Fósforo Nióbio -- PNB₉O₂₅ | | | | | | |
|--|------------|------------------|------------------|-----------------|--------------------|--------------------------------|
| Sistema: Tetragonal -- Grupo Espacial: 14/m (87) -- $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ | | | | | | |
| Comp. | massa (%) | <i>a</i> (Å) | <i>b</i> (Å) | <i>c</i> (Å) | V(Å ³) | ρ (g/cm ³) |
| H10N0 | - | - | - | - | - | - |
| H9N1 | - | - | - | - | - | - |
| H8N2 | - | - | - | - | - | - |
| H7N3 | 8,1 (0,2) | 15,615 (0,001) | 15,615 (0,001) | 3,828 (0,001) | 933,3 (0,1) | 4,509 |
| H6N4 | 22,0 (0,2) | 15,607 (0,001) | 15,607 (0,001) | 3,8260 (0,0002) | 931,9 (0,1) | 4,516 |
| H5N5 | 32,6 (0,3) | 15,602 (0,001) | 15,602 (0,001) | 3,8255 (0,0002) | 931,2 (0,1) | 4,519 |
| H4N6 | 44,6 (0,5) | 15,600 (0,001) | 15,600 (0,001) | 3,8261 (0,0001) | 931,1 (0,1) | 4,519 |
| H3N7 | 53,3 (0,5) | 15,6085 (0,0003) | 15,6085 (0,0003) | 3,8279 (0,0001) | 932,56 (0,04) | 4,513 |
| H2N8 | 63,9 (0,5) | 15,610 (0,001) | 15,610 (0,001) | 3,8261 (0,0001) | 933,3 (0,1) | 4,509 |
| H1N9 | 58,1 (0,7) | 15,654 (0,001) | 15,654 (0,001) | 3,8259 (0,0003) | 937,5 (0,1) | 4,489 |
| H0N10 | | - | - | - | - | - |
| JCPDS *81-1304 | | 15,6390* | 15,6390* | 3,8317* | 937,15* | 4,49* |

Um dos objetivos do refinamento estrutural foi a análise quantitativa das fases cristalinas remanescentes nos compósitos, em função da temperatura de sinterização e da concentração de Nb₂O₅. Na tabela 12, são apresentados os valores percentuais (fração em massa %) das fases cristalinas observados nos compósitos selecionados e também dos precursores.

Tabela 12. Fração em massa percentual quantitativo das fases após o refinamento pelo metodo de Rietveld.

| Fração em massa (%) | | | | | | |
|---------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Amostra | Fase (*) | Fase (●) | Fase (◆) | Fase (+) | Fase (▼) | Fase (★) |
| H10N0 | 3,39 | x | x | x | 96,61 | x |
| H9N1 | 77,88 | 0,9 | x | 19,48 | 1,74 | x |
| H8N2 | 67,6 | 32,4 | x | x | x | x |
| H7N3 | 50,33 | 41,59 | 8,09 | x | x | x |
| H6N4 | 41,99 | 36,06 | 21,95 | x | x | x |
| H5N5 | 34,05 | 33,4 | 32,55 | x | x | x |
| H4N6 | 23,7 | 31,75 | 44,55 | x | x | x |
| H3N7 | 15,77 | 30,91 | 53,32 | x | x | x |
| H2N8 | 6,84 | 29,29 | 63,87 | x | x | x |
| H1N9 | 1,77 | 23,88 | 58,12 | x | x | 16,23 |
| H0N10 | x | x | x | x | x | 100 |

Legenda: (*) $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$; (●) CaNb_2O_6 ; (◆) $\text{PNb}_9\text{O}_{25}$; (+) $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$; (▼) $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ e (★) (Nb_2O_5) .

A evolução da fração em massa (massa %) das fases analisadas, pode ser visualizada na figura 39. A linha/simbolo (—○—) em destaque é apenas um guia visual para indicar as temperaturas nas quais foram observadas as densidades máximas tanto para os compósitos selecionados como para a HAp e o Nb_2O_5 . Observa-se, o início da decomposição da fase (▼) HAp, em função da temperatura utilizada de 1300 °C, devido à desidroxilação, ou seja, a perda de íons OH^- e o surgimento da fase (*) β -TCP, com um percentual quantitativo em torno de 3,4%. Nota-se também, para todos os compósitos com $x \neq 0$, a decomposição dos precursores (▼) HAp) e (★) Nb_2O_5 e que a fração em massa (massa %) das fases resultantes, depende tanto da temperatura como da composição. O maior percentual quantitativo observado para a fase (*) β -TCP, ocorre no compósito H9N1 e, a partir deste, com o aumento da concentração de Nb_2O_5 , há uma diminuição nesse percentual de 77,88% (H9N1) para 1,77%, na composição H1N9. A fase (●) CaNb_2O_6 é detectada a partir da composição H9N1 e seu percentual quantitativo aumenta até a composição H7N3 de 0,9% para 41,59%. Na sequência, apresenta um contínuo decréscimo até a composição H1N9, com um valor de 23,88%. A fase (◆) $\text{PNb}_9\text{O}_{25}$ é observada a partir do compósito H7N3 com um percentual quantitativo (massa %) de 8,09% e aumenta a uma taxa praticamente constante, até o compósito H2N8 para o valor de 63,87%, e decai para 58,12%, na composição H1N9. A fase (+) $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ só é observada na composição H9N1 com um percentual de 19,48%. De forma geral, observa-se em função do aumento da concentração do reforço de Nb_2O_5 , um decréscimo do percentual quantitativo para a fase (*) β -TCP (mais acentuado) mais suave para a fersmita (●) CaNb_2O_6 e um aumento para a fase óxido de fósforo nióbio (◆) $\text{PNb}_9\text{O}_{25}$.

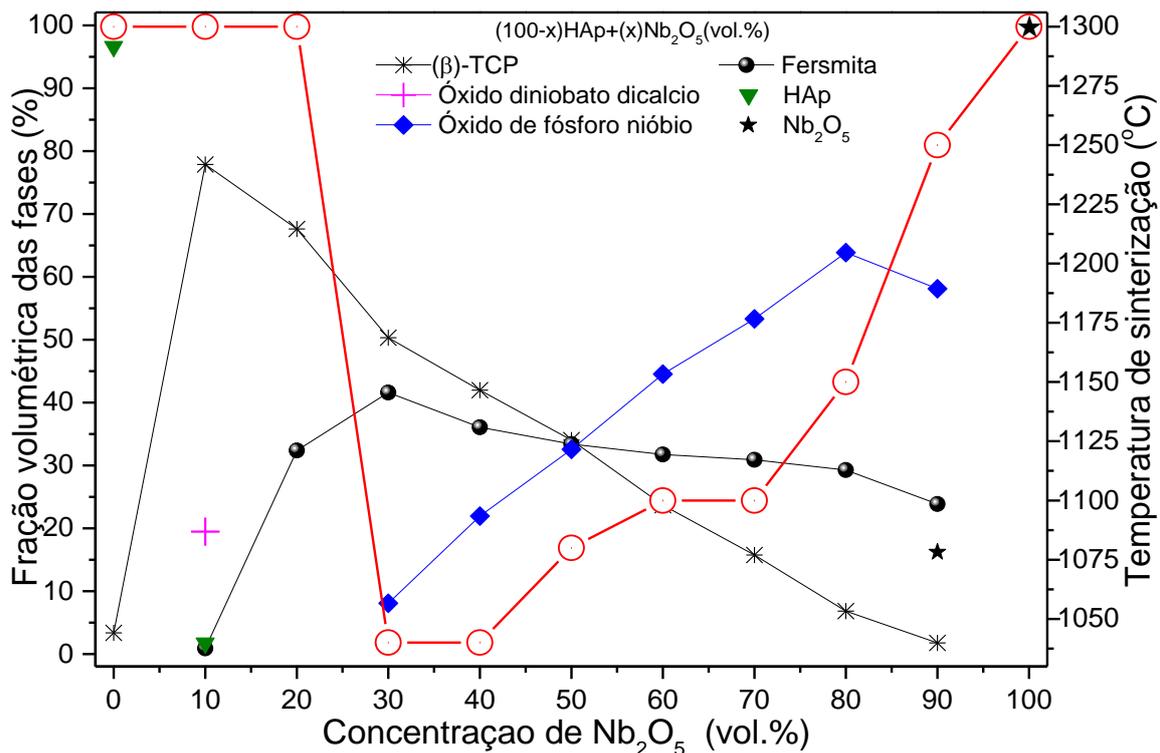


Figura 39. Análise da variação da fração em massa percentual quantitativo das fases identificadas nos compósitos selecionados em função da concentração de Nb₂O₅ e da temperatura de sinterização. A linha/símbolo (—○—) é apenas um guia visual para indicar as temperaturas de sinterização.

5.4.4. Análise por espectroscopia no infravermelho (FTIR)

Na figura 40 são mostrados os espectros vibracionais (FTIR) dos compósitos selecionados e também dos precursores hidroxiapatita e pentóxido de nióbio sinterizados nas temperaturas que proporcionaram o maior grau de densificação. Para a amostra H10N0 (HAp) são observadas as bandas características da hidroxiapatita conforme relatadas no tópico 5.2.5., deste trabalho. Além dessas, também são observadas bandas em 1412 e 1486 cm⁻¹, que são associadas a íons carbonato CO₃²⁻. Observa-se uma atenuação na intensidade da banda correspondente ao modo de vibração ν_L de OH⁻ em 633 cm⁻¹, devido à desidroxilação da HAp e indica sua decomposição na temperatura de 1300 °C, como observado na análise por DRX (tópico 5.4.2.). Também se observa, com o aumento de Nb₂O₅, uma atenuação e depois o desaparecimento das bandas vibracionais relacionadas ao grupo funcional OH⁻ em 3571 e 633 cm⁻¹. Nos espectros, duas regiões intensas de absorção são observadas, uma entre 546 e 608 cm⁻¹ e outra no intervalo de entre 967 e 1120 cm⁻¹. Essas regiões são características dos modos de vibração ν_1 e ν_3 , centrado próximos a 1050 cm⁻¹, e de ν_2 ,

com centro em torno de 600 cm^{-1} , do grupo funcional PO_4^{3-} e característicos das fases HAp e β -TCP.

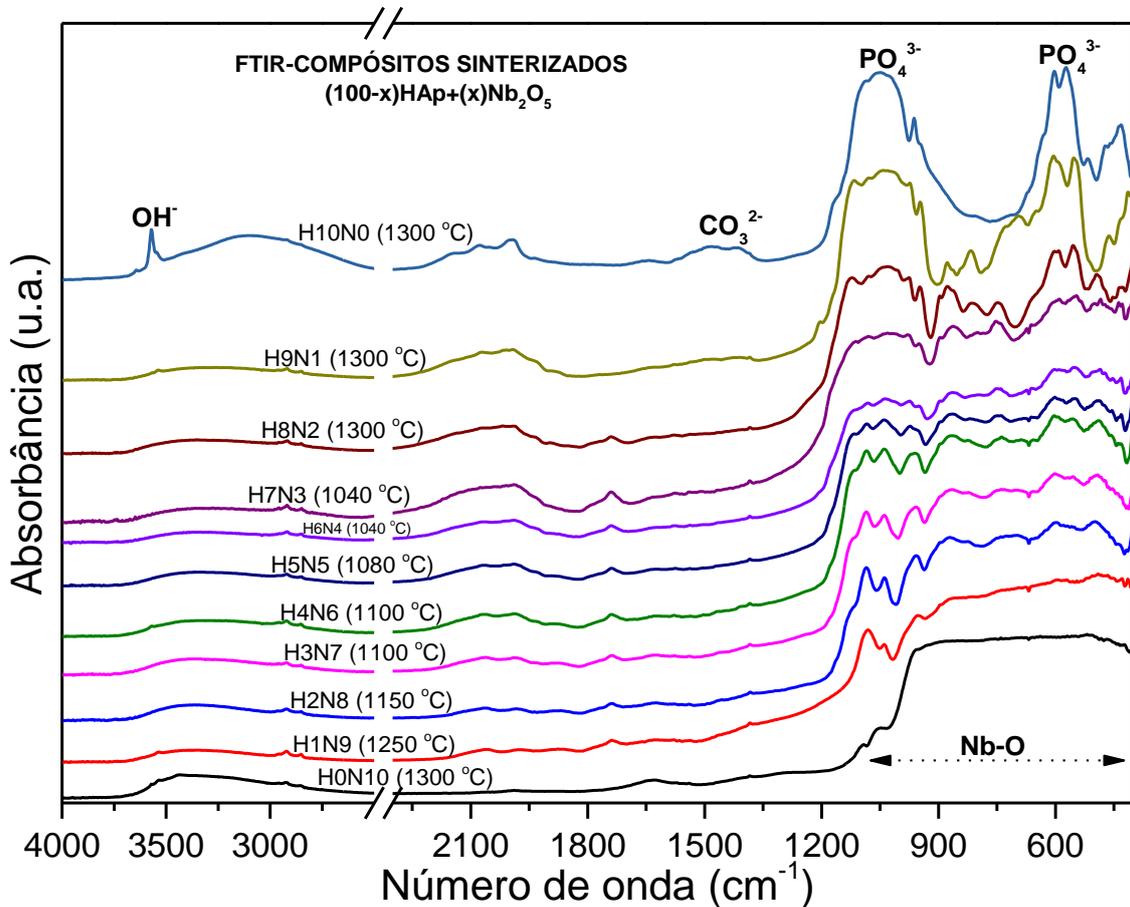


Figura 40. Espectros vibracionais no infravermelho (FTIR) relativos aos compostos selecionados e as respectivas temperaturas de sinterização e dos precursores H10N0 e H0N10.

A intensidade dessas vibrações, nas regiões consideradas, decai com o aumento da concentração de Nb_2O_5 e observa-se o surgimento de outras bandas vibracionais, associadas as fases oriundas do processo de sinterização dos compostos. No intervalo entre 400 e 950 cm^{-1} , são observadas bandas vibracionais relacionadas ao estiramento da ligação Nb-O, da deformação angular da ligação de Nb-O-Nb e ainda do estiramento da ligação Ca-O, características das fases CaNb_2O_6 , $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$, $\text{PNb}_9\text{O}_{25}$ e Nb_2O_5 [197, 203, 204]. De maneira geral, é observado uma grande superposição dessas bandas vibracionais tanto em função da temperatura como da concentração, notadamente, na região entre 400 e 1130 cm^{-1} . Para uma análise mais criteriosa dessas superposições, seria preciso utilizar a metodologia de ajuste de curva por deconvolução, para investigar e identificar as mudanças de ligação e outros fatores como alargamento e deformação [203, 205, 206].

5.4.5. Análise por espectroscopia Raman

Na figura 41 (A - K) são apresentados os espectros Raman dos compósitos selecionados e também dos precursores HAp e Nb₂O₅. Para a fase (▼) HAp, figura 41 (A), é observado uma banda intensa em 962 cm⁻¹ (ν₁) e bandas associadas aos modos de vibrações ν₂ em 432 e 448 cm⁻¹, ν₃ em 1029,5, 1048,5 e 1077 cm⁻¹ e ν₄ em 582, 593 e 609 cm⁻¹, relacionados ao íon PO₄³⁻ e características da hidroxiapatita. O espectro Raman, figura 41 (K), é correspondente a fase (★) Nb₂O₅. As bandas observadas no intervalo entre 850 e 1000 cm⁻¹ são atribuídas ao modo de estiramento terminal de Nb=O, enquanto as observadas na região entre 440 e 800 cm⁻¹ correspondem a bandas do modo de estiramento simétrico do poliedro de Nb₂O₅, e aquelas no intervalo entre 200 e 350 cm⁻¹ são associadas ao modo de deformação angular de Nb-O-Nb [207, 208].

Nos espectros mostrados na figura 41 (B a J), não são observadas as bandas características das fases HAp e de Nb₂O₅, indicando a decomposição dessas fases. Para o compósito H9N1, sinterizado a 1300 °C, observa-se as bandas características da fase (*) β-TCP em 971,5 e 951 cm⁻¹, da fase (+) óxido diniobato de cálcio em 843, 748, 627, 581, 348, 315 e 241 cm⁻¹ e um pico, de baixa intensidade, em 904 cm⁻¹ o qual é associado a fase (●) fersmita. A fase (+) óxido diniobato de cálcio só foi detectada para a composição H9N1, em acordo com o resultado obtido por difração de raios-X. Da composição H8N2 até a H1N9, observa-se um decréscimo da intensidade das bandas da fase (*) β-TCP e o aumento da intensidade das bandas relacionadas à (●) fase fersmita em 904, 848, 539, 496, e 292 cm⁻¹, associadas a vibrações do tipo Nb-O, cujas intensidades diminuem com o aumento da concentração de Nb₂O₅ [209]. A fase (◆) óxido de fósforo nióbio é observada a partir da amostra H8N2 com bandas localizadas em 1010, 627, 694 cm⁻¹ [196]. Essas bandas aumentam de intensidade com o aumento da quantidade de pentóxido de nióbio.

De forma geral, pode ser observado para todos os compósitos, que as bandas da fase fersmita são mais intensas para as maiores concentrações de HAp enquanto que para concentrações maiores de Nb₂O₅, a fase óxido de fósforo nióbio (PNb₉O₂₅), é a que mais se evidencia. Os resultados obtidos por espectroscopia Raman para os compósitos analisados são coerentes com os resultados obtidos por difração de raios-X.

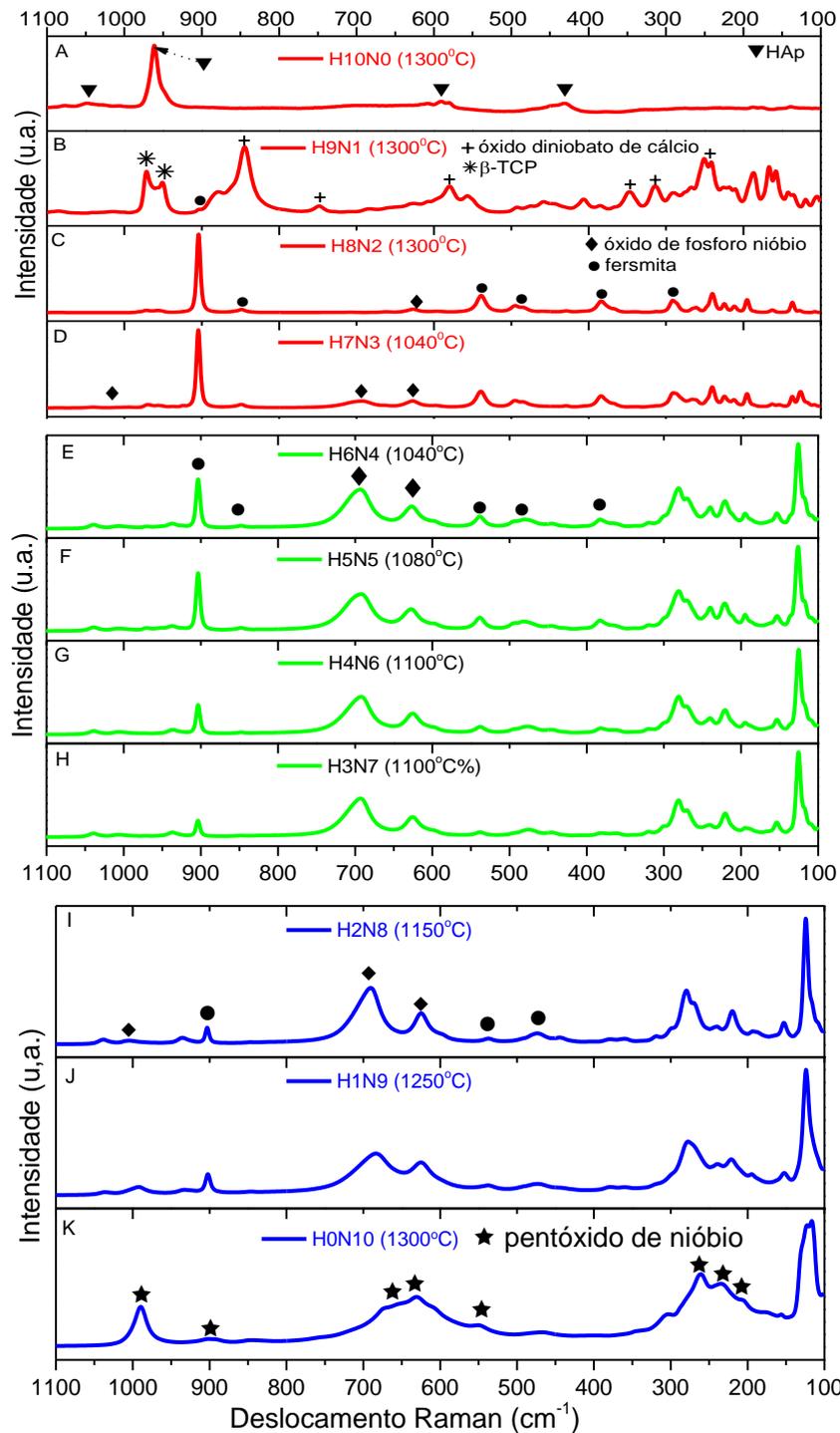


Figura 41 (A - K). Espectros Raman relativos aos compósitos selecionados e dos precursores H10N0 e H0N10 nas respectivas temperaturas de sinterização.

5.4.6. Análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As micrografias de superfície e de fratura obtidas por MEV dos compósitos selecionados $(100-x)\text{HAp}+(x)\text{Nb}_2\text{O}_5$, com $x = 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80$ e 90 (vol. %) e dos precursores HAp e Nb_2O_5 estão apresentadas na figura 42. Observa-se na

análise das micrografias de superfície dos compósitos uma grande variação microestrutural, (ver figura 42 de superfície). Nos compósitos H9N1 e H8N2, observa-se um tamanho estimado de grão entre 2 e 8 μm e que a morfologia dos grãos do compósito H8N2 possui um aspecto mais arredondado que o de H9N1 e ambos com baixa porosidade. O precursor HAp, sinterizado a 1300 $^{\circ}\text{C}$, também apresenta baixa porosidade e possui uma microestrutura constituída por grãos equiaxiais com tamanho estimado entre 1 e 25 μm . A microestrutura observada nos compósitos intermediários do H7N3 até o H3N7 é um tanto complexa. Com relação ao tamanho de grão, observa-se uma importante diminuição para a composição H7N3, com um tamanho estimado menor que 3 μm e uma morfologia mais uniforme. Para as composições H6N4 e H5N5 ocorre um aumento no tamanho de grão com uma morfologia heterogênea e baixo grau de porosidade. Na composição H4N6, observa-se o aumento para o tamanho estimado dos grãos que variam entre aproximadamente 1 e 8 μm , possuindo uma morfologia variada e bastante heterogênea e diferente das observadas anteriormente. Para os compósitos H3N7, H2N8 e H1N9, com maior teor de Nb_2O_5 , ocorre uma sensível mudança na microestrutura dos compósitos, observando-se estruturas morfológicas (grãos) com forma mais alongada na forma de bastonetes. Na micrografia de superfície do Nb_2O_5 , sinterizado a 1300 $^{\circ}\text{C}$, vê-se claramente a presença de grãos nas formas cilíndricas e esferoidais, com tamanhos estimados que variam entre 3 e 15 μm .

As superfícies de fratura apresentadas na figura 42 mostram certo grau de porosidade, em maior ou menor grau, a depender da composição. São observados poros com tamanhos estimados em torno de 0,5 a 8 μm . A HAp mostra uma baixa porosidade com poros localizados nos contornos de grãos enquanto o pentóxido de nióbio, apresenta maior grau de porosidade com poros de até 10 μm . Observa-se ainda, para todos os compósitos, a ocorrência de fratura intergranular, ou seja, ao longo dos contornos dos grãos, característicos dos materiais cerâmicos.

As microestruturas dos compósitos selecionados são extremamente complexas nos aspectos morfológicos devido a composição, a temperatura de sinterização, pela presença de duas ou mais fases com estruturas diferentes e ainda, pela ocorrência de sinterização por fase líquida em alguns compósitos.

A análise por difração de raios -X em função da temperatura poderia ser de grande valia para se estudar a formação das fases detectadas e identificar a fase que induz a sinterização por fase líquida.

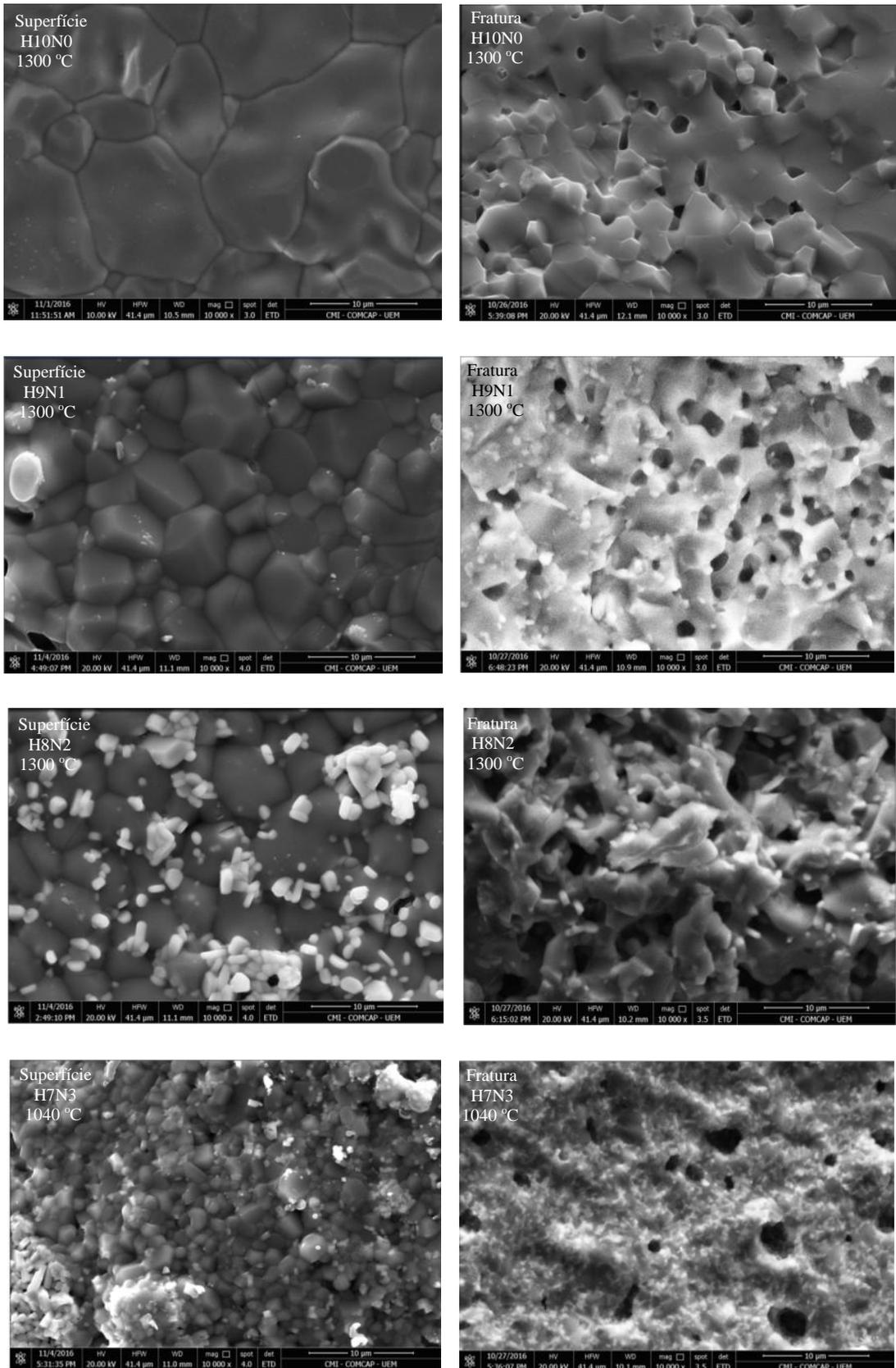


Figura 42. Microfotografias de MEV de superfície e de fratura para os compósitos selecionados e os precursores.

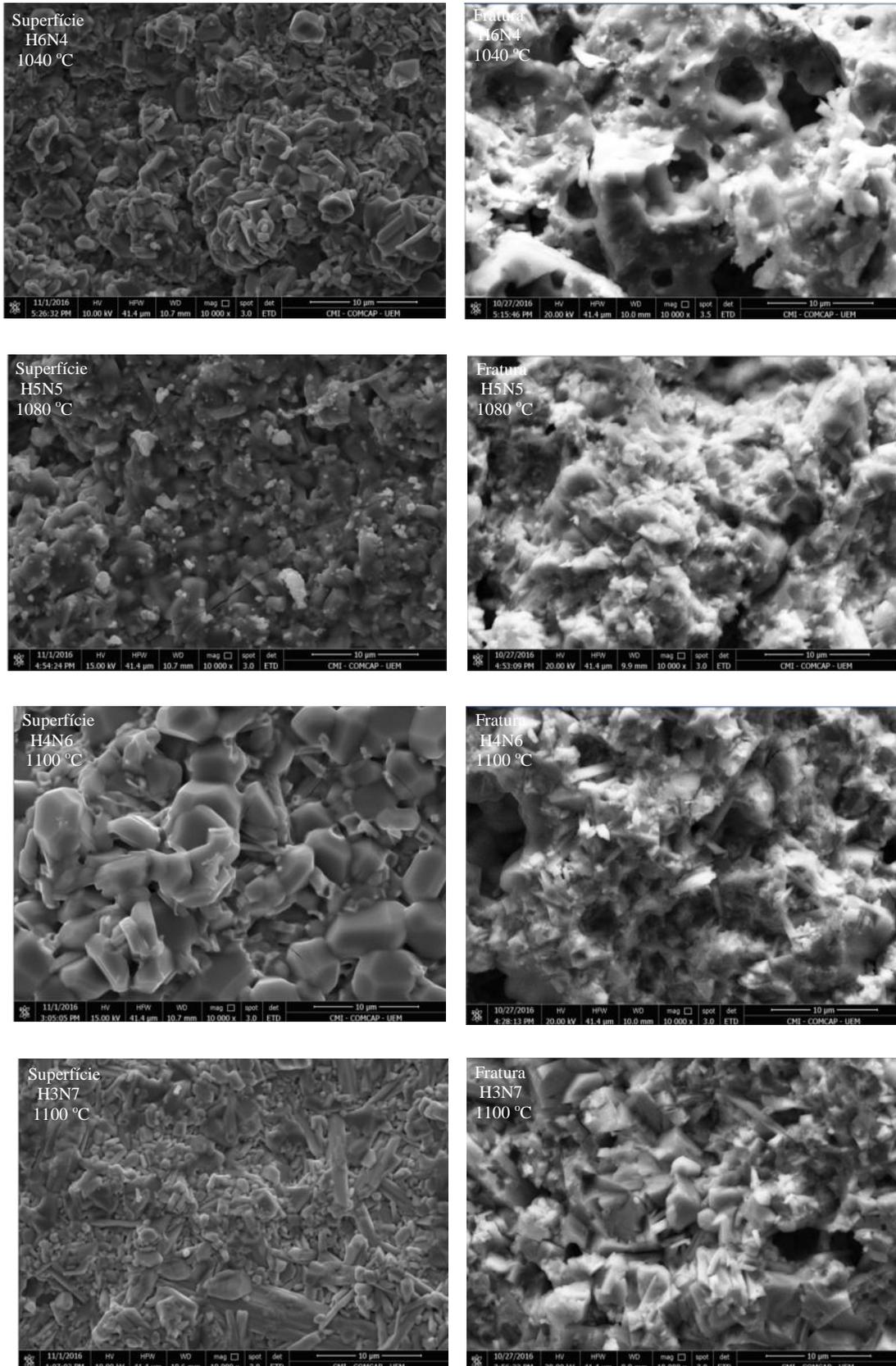


Figura 42. (cont.) Microfotografias de MEV de superfície e de fratura para os 9 (nove) compósitos selecionados e os precursores.

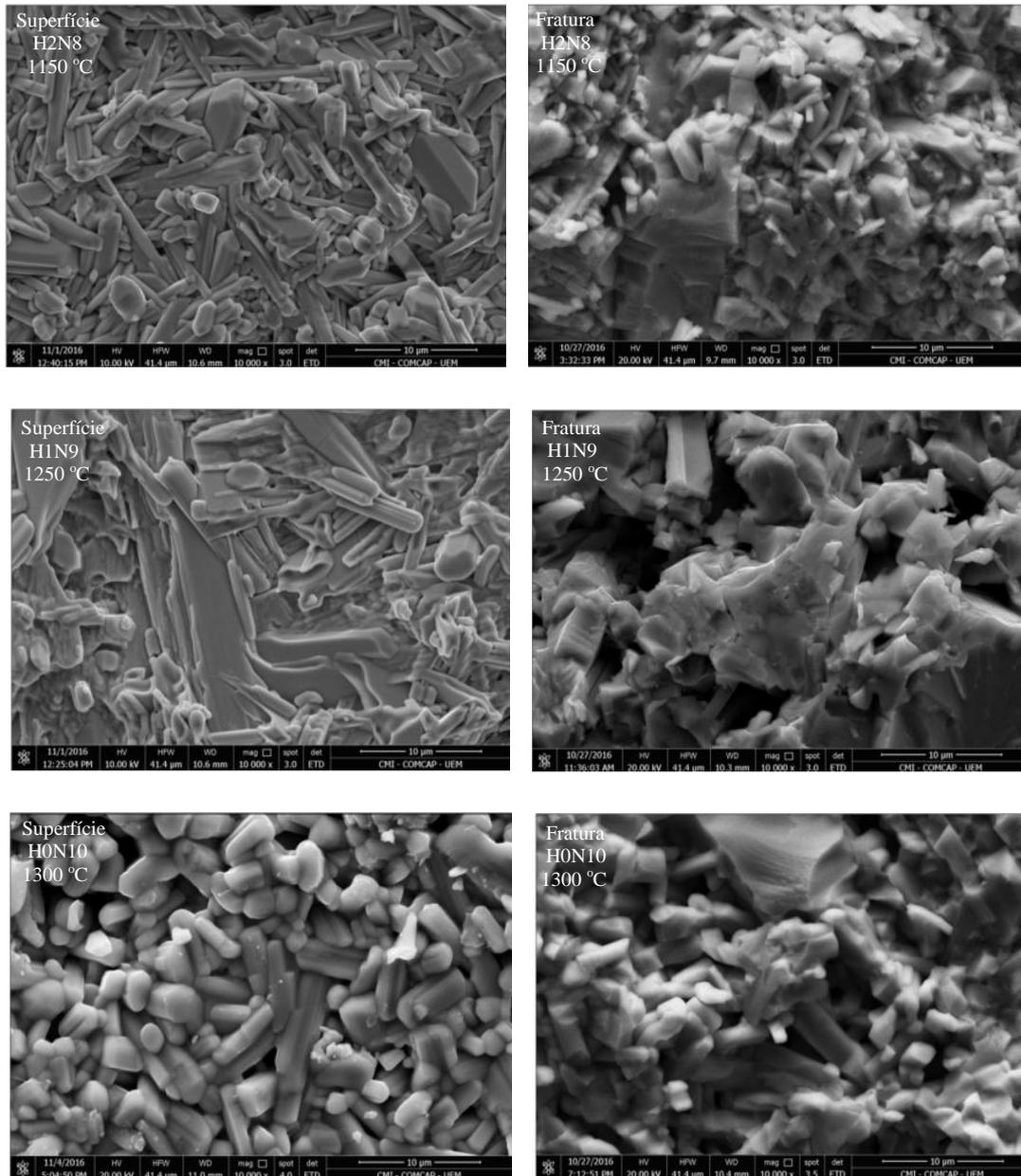


Figura 42. (cont.) Microfotografias de MEV de superfície e de fratura para os 9 (nove) compósitos selecionados e os precursores.

5.4.7. Análise química semiquantitativa por energia dispersiva de raios-X (EDS)

A análise química semiquantitativa por energia dispersiva de raios-X (EDS) dos compósitos selecionados e dos precursores são apresentadas na figura 43 (A - K). A região na qual foi realizada análise corresponde, para todas as amostras, a área da micrografia de superfície correspondente. Os elementos químicos majoritários identificados foram Ca, P e Nb e em menor quantidade o Mg e Na, e seus valores percentuais (massa %) estão apresentados na tabela 13.

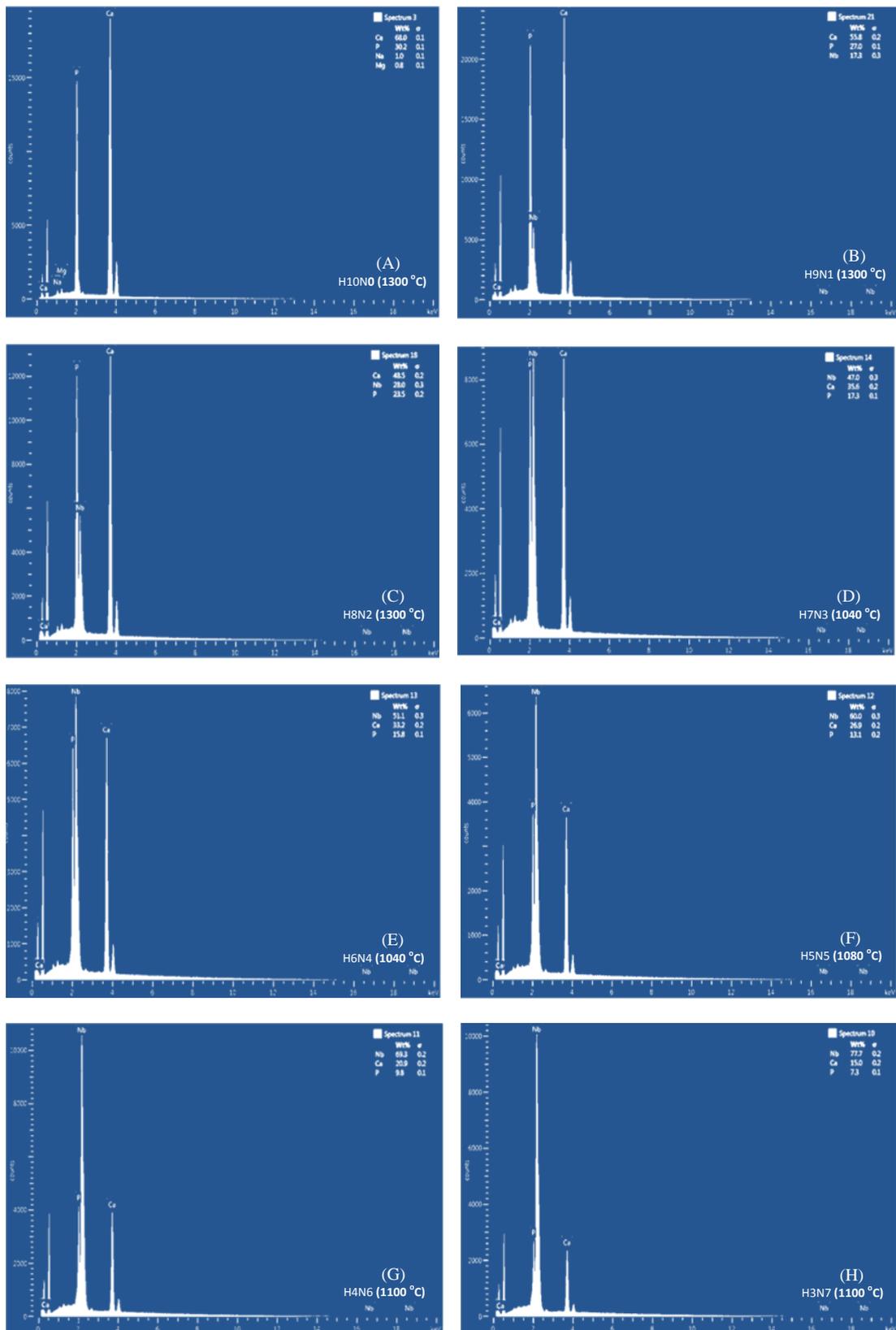


Figura 43 (A - H). Análises por EDS realizadas na superfície das amostras de HAp, e de Nb_2O_5 e dos 9 (nove) compósitos selecionados.

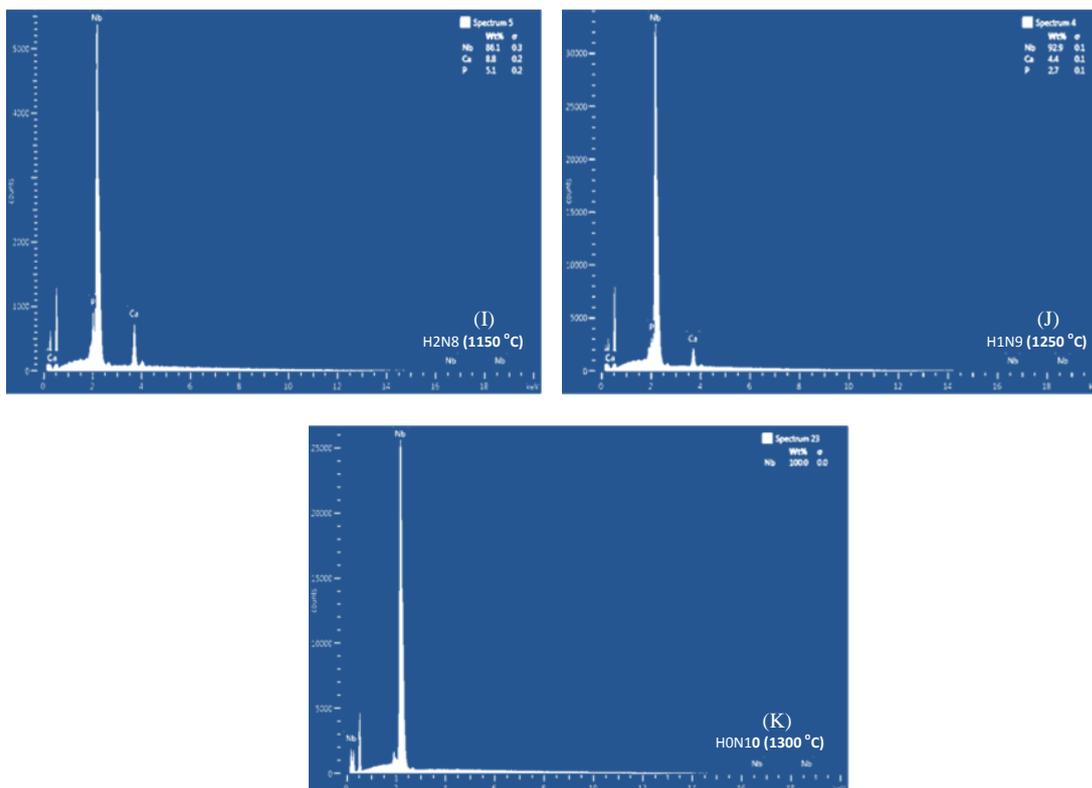


Figura 43 (I - K). (cont.) Análises por EDS realizadas na superfície das amostras de HAp, de Nb_2O_5 e dos 9 (nove) compósitos selecionados.

Os elementos Mg e Na, nas quantidades observadas são geralmente encontrados em ossos, após o processo de calcinação. A quantidade percentual (massa %) dos elementos Ca, P e Nb, varia de acordo com a concentração de HAp e de Nb_2O_5 no compósito, conforme pode ser observado na figura 44.

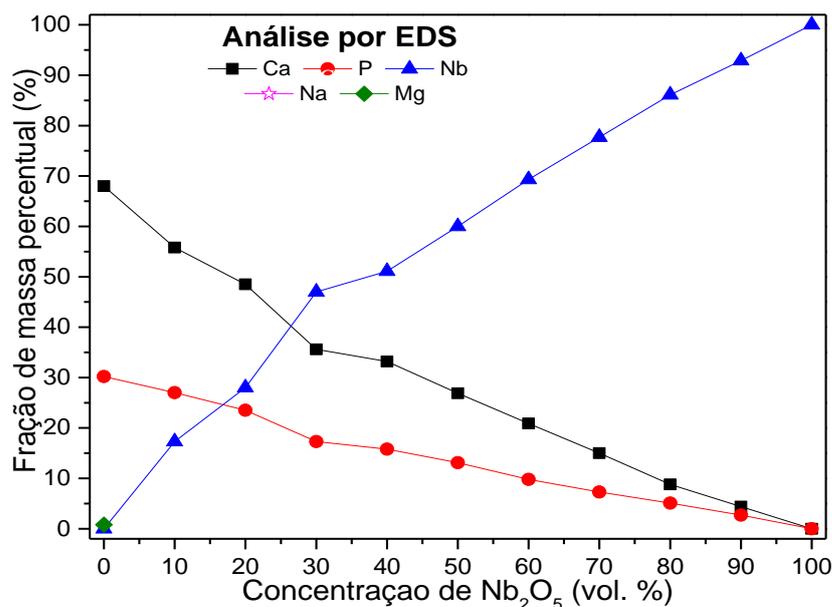


Figura 44. Variação percentual dos elementos químicos obtidos por análise semiquantitativa (EDS) para os compósitos selecionados em função da concentração de Nb_2O_5 .

Nota-se que com o aumento da concentração de Nb_2O_5 , há um decréscimo (linear) para os elementos Ca e P, enquanto para o elemento Nb, ocorre um acréscimo (linear). Este comportamento linear está em concordância com a metodologia utilizada para a preparação dos compósitos, ou seja, a regra das misturas.

Os resultados da razão molar Ca/P para as composições com $x \neq 0$, também estão apresentados na tabela 13 e, quando comparadas com dados encontrados da literatura [60], para a fase β -TCP de razão molar 1,50, observa-se uma variação da ordem de 6% para os valores de x compreendidos entre 10 e 70% e para as outras duas composições, um desvio maior. Para uma melhor avaliação do percentual dos elementos químicos nos compósitos, a análise por EDS, deveria ser realizada numa amostragem maior, ou seja, em várias regiões da amostra de forma a se obter um valor médio mais representativo e também realizar análise química quantitativa por ICP (Espectrometria de emissão óptica com plasma – ICP OES) ou por espectrofotometria de absorção atômica.

Tabela 13. Resultados da análise química semiquantitativa por EDS.

| Amostra | Temp. (°C) | Elementos químicos (massa %) | | | | | Razão molar Ca/P |
|---------|------------|------------------------------|-----------|-----------|---------|---------|------------------|
| | | Ca | P | Nb | Na | Mg | |
| H10N0 | 1300 | 68,0±0,1 | 30,2±0,1 | x | 1,0±0,1 | 0,8±0,1 | x |
| H9N1 | 1300 | 55,8±0,2 | 27,0±0,1 | 17,3±0,3 | x | x | 1,591 |
| H8N2 | 1300 | 48,5±0,2 | 23,5±0,2 | 28,0±0,3 | x | x | 1,595 |
| H7N3 | 1040 | 35,6±0,2 | 17,3±0,1 | 47,0±0,3 | x | x | 1,590 |
| H6N4 | 1040 | 33,2±0,2 | 16,1±0,1 | 51,1±0,3 | x | x | 1,594 |
| H5N5 | 1080 | 26,9±0,2 | 13,1±0,2 | 60,0±0,3 | x | x | 1,588 |
| H4N6 | 1100 | 20,9±0,2 | 10,19±0,1 | 69,3±0,2 | x | x | 1,585 |
| H3N7 | 1100 | 15,0±0,2 | 7,3±0,1 | 77,7±0,2 | x | x | 1,588 |
| H2N8 | 1150 | 8,8±0,2 | 5,1±0,2 | 86,1±0,3 | x | x | 1,337 |
| H1N9 | 1250 | 4,4±0,1 | 2,7±0,1 | 92,9±0,1 | x | x | 1,259 |
| H0N10 | 1300 | x | x | 100,0±0,0 | x | x | x |

5.4.8. Equações estequiométricas das reações químicas

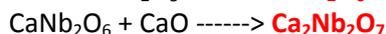
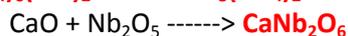
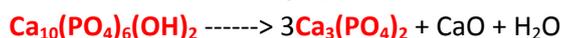
Neste tópico, far-se-á considerações a respeito das reações químicas e de estado sólido que produzem a decomposição da HAp e do Nb_2O_5 , em função da composição e da temperatura de sinterização, para os compósitos selecionados e também para os materiais precursores. As reações que ocorrem são resultados da interação entre a hidroxiapatita HAp $Ca_{10}(PO_4)_2(OH)_2$ e o pentóxido de nióbio Nb_2O_5 , em atmosfera de ar, que induzem a decomposição dessas duas fases e o surgimento de outras. As diferentes reações que podem ocorrer nos materiais estudados estão associadas ao aumento da temperatura e a liberação de vapor de água, com a perda

parcial ou total do radical OH⁻ da HAp [51], associados a processos de oxidação e de decomposição e a formação de novas fases. A decomposição da HAp ocorre pela perda do radical OH⁻ e a formação da fase Ca₃(PO₄)₂, restando dessa reação CaO (em excesso), o qual reage com o pentóxido de nióbio, para formar as fases Ca₂Nb₂O₇ e CaNb₂O₆. Essas fases foram detectadas pelas técnicas de DRX e confirmadas por espectroscopia Raman, na temperatura de 700 °C (menor temperatura usada neste trabalho) e, posteriormente, com o aumento da concentração de Nb₂O₅ e da temperatura, ocorre a formação da fase PNB₉O₂₅. Observa-se que para os compósitos H7N3, H6N4, H5N5, H4N6, H3N7 e H2N8 acontecem as mesmas reações químicas diferenciando apenas pela sua participação em volume %, conforme pode ser verificado nos resultados que aparecem nas tabelas após o refinamento. As equações das reações químicas que podem levar a formação dessas fases estão apresentadas a seguir.

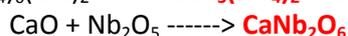
H10N0



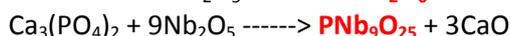
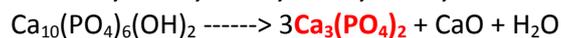
H9N1



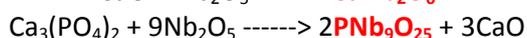
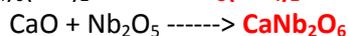
H8N2



H7N3, H6N4, H5N5, H4N6, H3N7, H2N8



H1N9



H0N10



5.4.9. Microdureza Vickers

Na figura 45 são mostrados os resultados dos valores médios da dureza Vickers em função da concentração de Nb₂O₅ e da temperatura de sinterização, para os

compósitos selecionados que apresentaram a melhor densificação, dentre os estudados. Observa-se, para os precursores HAp e Nb_2O_5 , ambos sinterizados a $1300\text{ }^\circ\text{C}$, valores de dureza de 4,17 e 3,52 GPa, respectivamente. Para os compósitos com $x = 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80$ e 90 (vol. %), vê-se que tanto a composição quanto a temperatura de sinterização influiriam nos valores da dureza. O menor valor de dureza de 2,04 GPa ocorre para a composição H8N2 sinterizada a $1300\text{ }^\circ\text{C}$, e o maior valor de 3,73 GPa, foi observado para a composição H4N6 sinterizada na temperatura de $1100\text{ }^\circ\text{C}$. Esses valores de dureza são maiores que os relatados para hidroxiapatita sinterizada em temperaturas de 1050 e $1100\text{ }^\circ\text{C}$, de 1,1 e 1,35 GPa, respectivamente [2]. Uma análise comparativa permite concluir que a utilização do pentóxido de nióbio produz uma melhora na propriedade de microdureza com respeito a matriz HAp, podendo atingir valores superiores, da ordem de três vezes, em comparação a HAp sinterizada na mesma temperatura [2]. Para uma análise mais conclusiva acerca das propriedades mecânicas desses compósitos, outros ensaios mecânicos devem ser realizados, como por exemplo, resistência à compressão, à flexão, à torção e à tração, módulo de Young e tenacidade à fratura.

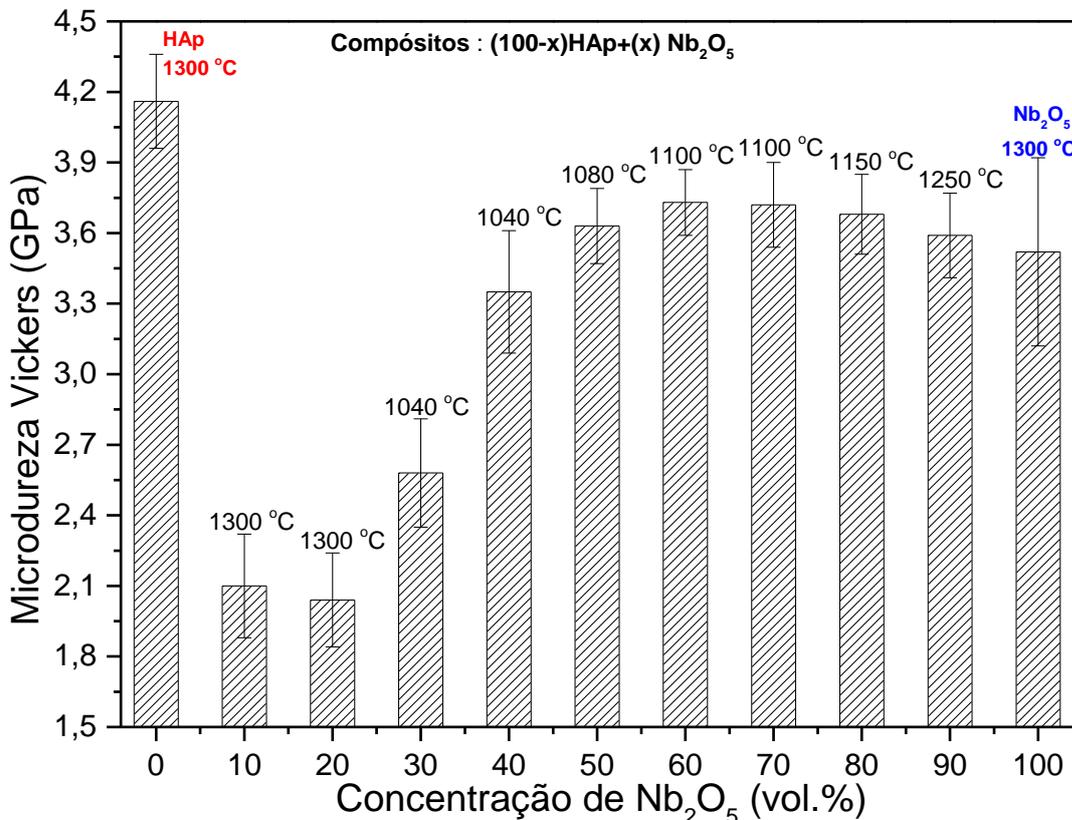


Figura 45. Valores de dureza Vickers em função da concentração de Nb_2O_5 e da temperatura de sinterização para os compósitos selecionados e também dos precursores. A linha contínua é apenas um guia visual (spline).

5.5. CERÂMICA BIFÁSICA (BCP) HIDROXIAPATITA+ β -FOSFATO TRICÁLCICO (HAp+ β -TCP)

5.5.1. Introdução

A cerâmica bifásica BCP (HAp+ β -TCP) é um material que possui excelente biocompatibilidade e bioatividade, propriedades essas que chamam a atenção dos pesquisadores da área de biomateriais para o seu uso como substituto ósseo em aplicações na ortopedia médica e odontológica. A HAp tem a capacidade de se ligar ao osso mediante a formação de uma camada de apatita similar ao osso, enquanto o β -TCP é um material biodegradável. Devido a essas propriedades, a cerâmica bifásica HAp+ β -TCP possui, em condições biológicas e em proporções adequadas, um melhor comportamento de dissolução que a HAp ou que o β -TCP, individualmente [210]. Assim, as cerâmicas bifásicas (BCP) têm recebido considerável atenção nas décadas recentes para uso clínico e vários métodos são estudados para produzir essas cerâmicas nas proporções adequadas para o uso em ambiente corporal. A razão HAp/ β -TCP desses biocompósitos está relacionada tanto a taxa de formação de apatita como com as propriedades mecânicas e ainda com a bioreabsorção *in vivo* [211]. Neste trabalho, a cerâmica bifásica HAp+ β -TCP, foi produzida a partir da calcinação de ossos de peixe em função da idade dos mesmos [66]. Observou-se que os ossos de peixes possuem uma importante característica em função da sua idade, ou seja, após o processo de calcinação, eles apresentam em sua composição, as fases cristalinas HAp (hidroxiapatita) e β -TCP (beta-fosfato tricálcico) e que o percentual de cada fase, depende da idade dos peixes.

5.5.2. Origem e preparação dos ossos de peixes

Na tabela 14 são mostrados alguns parâmetros relacionados aos peixes utilizados neste trabalho, tais como: a idade no ato da captura, a data da coleta, a temperatura da água e o tamanho. Os peixes (tilápia) foram cedidos pelo Departamento de Zootecnia-UEM, Centro de Piscicultura, localizado no Distrito de Floriano/Maringá. Os espécimes foram transferidos com 45 dias de idade para serem alimentados e criados em tanques-rede na Estação do Rio do Corvo no Campus Regional de Diamante do Norte/UEM de acordo com as metodologias adotadas por aquela extensão. Após a

captura dos peixes procedeu-se a limpeza, secagem, calcinação, moagem e a preparação do material para as análises realizadas neste trabalho [66].

Tabela 14. Parâmetros relacionados aos peixes utilizados para a pesquisa.

| Idade (dias) | Coleta 2016 | Temp. (°C) | Tamanho (cm) | Idade (dias) | Coleta 2016 | Temp. (°C) | Tamanho (cm) | Idade (dias) | Coleta 2016/17 | Temp. (°C) | Tamanho (cm) |
|--------------|-------------|------------|--------------|--------------|-------------|------------|--------------|--------------|----------------|------------|--------------|
| 15 | 09/fev | 26 | 0,5 | 120 | 24/mai | 20 | 12,4–18,0 | 270 | 21/out | 29 | 24,0–27,0 |
| 30 | 24/fev | 26 | 1,0 | 135 | 08/jun | 19 | 13,5–17,5 | 300 | 20/nov | 27 | 23,5–29,7 |
| 45 | 10/mar | 26 | 2,0 | 150 | 23/jun | 20 | 13,3–18,5 | 330 | 20/dez | 27 | 31,1–36,2 |
| 60 | 25/mar | 26 | 3,2 - 5,5 | 165 | 08/jul | 19 | 15,5–19,5 | 360 | 19/jan | 30 | 34,0–40,0 |
| 75 | 09/abr | 25 | 5,9 - 9,5 | 180 | 23/jul | 19 | 16,4–21,2 | 390 | 18/fev | 31 | 36,0 - 41,0 |
| 90 | 24/abr | 26 | 9,0 - 12,0 | 210 | 22/ago | 20 | 19,0–22,5 | 420 | 20/mar | 27 | 34,3- 42,3 |
| 105 | 09/mai | 24 | 11,0 - 15,5 | 240 | 21/set | 21 | 20,9–25,0 | x | x | x | x |

5.5.3. Análises térmicas: Termogravimetria (TG) e Análise Térmica Diferencial (DTA)

Nas figuras 46 a 48 são mostradas as curvas termogravimétricas (TG) e da análise térmica diferencial (DTA) dos ossos de peixe, *in natura*, em função de suas idades. A análise de TG e de DTA foram realizadas simultaneamente a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min entre 25 e 1400 °C, em atmosfera de ar com fluxo 50 ml/min. As curvas TG para as idades entre 15 e 150 dias e 165 a 420 dias estão apresentadas na figura 46 (A e B), respectivamente, e apresentam basicamente três estágios relacionados à perda de massa. No primeiro intervalo entre 25 e 240 °C observa-se para todas as idades uma perda de massa de aproximadamente 11% a qual está relacionada a evaporação da água adsorvida fracamente na amostra e corresponde a reação endotérmica observada em torno de 80 °C, conforme aparece mostrado nas figuras 47 (A e B), relativas a análises de DTA. No segundo intervalo entre aproximadamente 240 e 650 °C observa-se dois aspectos, o primeiro para idades até 75 dias onde a perda de massa é mais significativa, chegando próximo a 68% para a idade de 30 dias e, para idades superiores a 75 dias, ocorre uma redução gradual da perda de massa chegando a aproximadamente 19%, para a idade de 240 dias. Nota-se também que para idades maiores, o intervalo deste segundo estágio tem sua temperatura final reduzida de aproximadamente 650 °C para 540 °C. A perda de massa nesse segundo estágio é atribuída à eliminação de componentes orgânicos, como colágeno e proteínas da estrutura óssea e carbonatos resultantes do processo de queima e que correspondem aos eventos exotérmicos observados em torno de 358 °C e 520 °C, como pode ser visto

nas curvas de DTA, figuras 47 (A e B). De forma geral, a maior perda de massa ocorre para os espécimes mais novos e está relacionada à dificuldade em se remover ao máximo os componentes orgânicos no processo de limpeza. Na figura 48 são apresentadas as curvas de TG e de DTA para as idades extremas de 15 e 420 dias evidenciando-se a maior perda de massa para a idade de 15 dias.

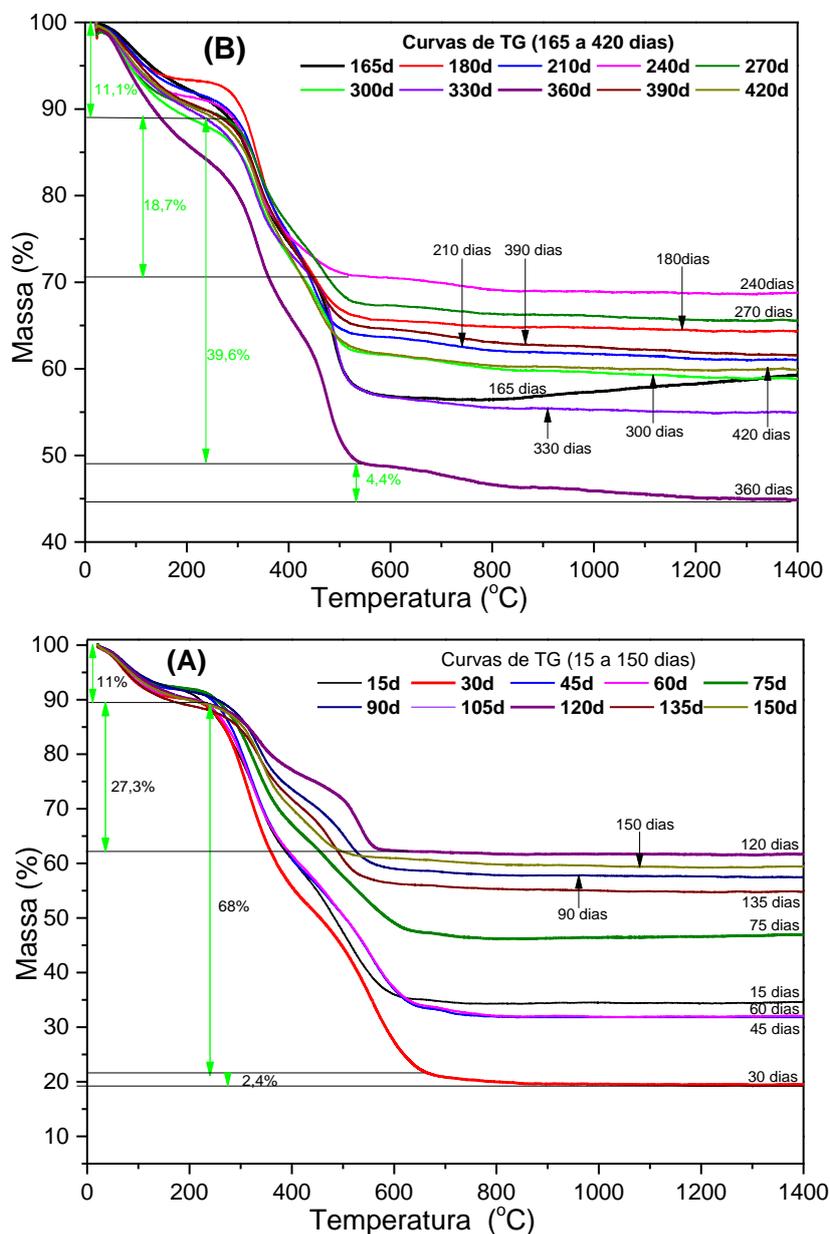


Figura 46 (A e B). Curvas termogravimétricas dos ossos de peixe *in natura* para as idades entre: (A) 15 e 150 dias e (B) entre 165 e 420 dias. As medidas foram realizadas a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min em fluxo de ar de 50 ml/min.

No terceiro estágio houve perda de massa entre aproximadamente 1 e 4%, a qual pode ser associada à perda de íons carbonato resultante do processo de calcinação e para temperaturas mais elevadas também, a possível perda do radical OH⁻, observando-

se nesse estágio uma estabilidade térmica das amostras [212]. A partir destas análises podemos verificar que para temperaturas superiores a 800 °C todo o material orgânico foi eliminado.

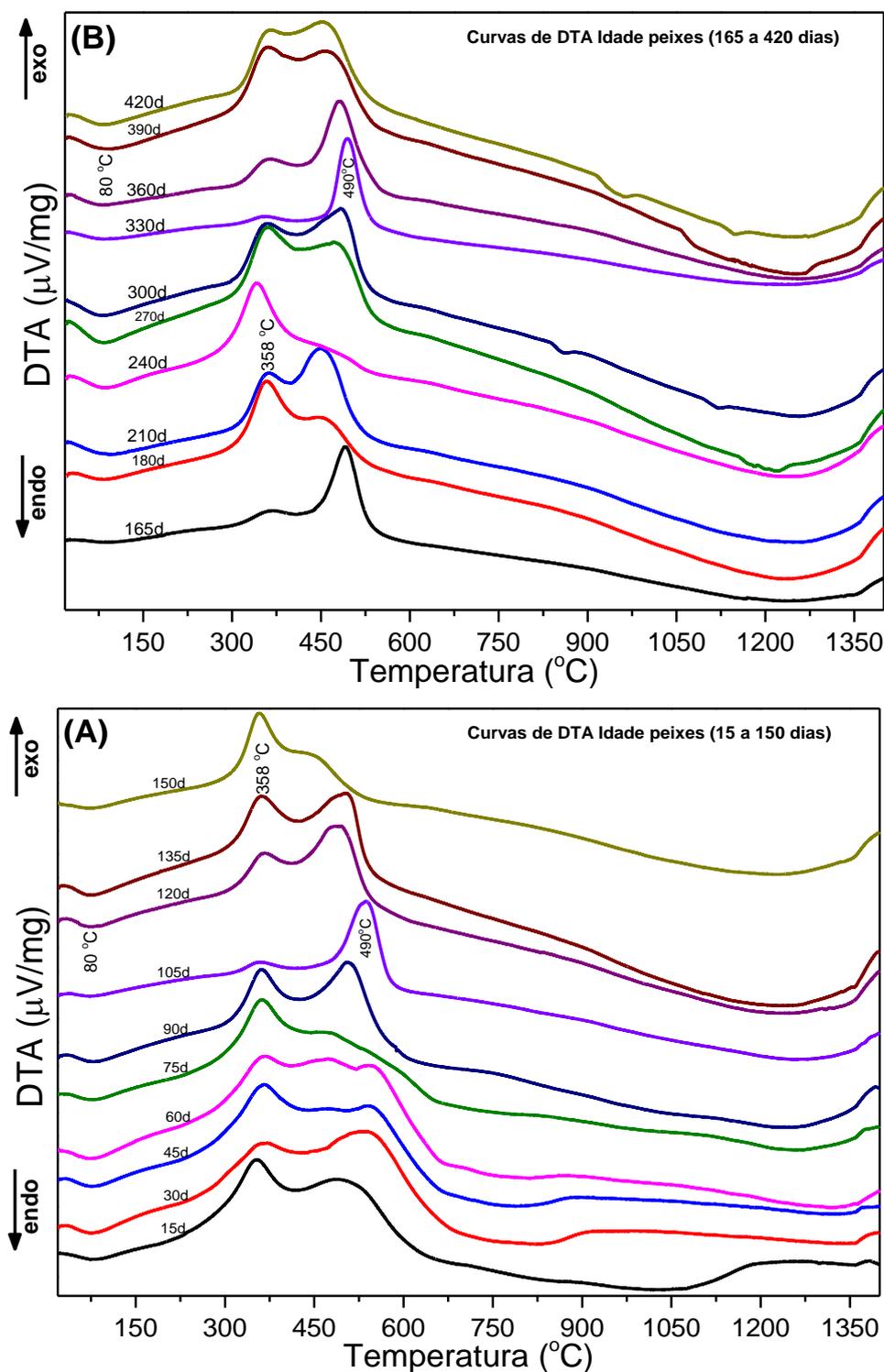


Figura 47 (A e B). Curvas de DTA relativa aos ossos de peixe *in natura* para as idades entre: (A) 15 e 150 dias e (B) entre 165 e 420 dias. As medidas foram realizadas a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min em fluxo de ar de 50 ml/min.

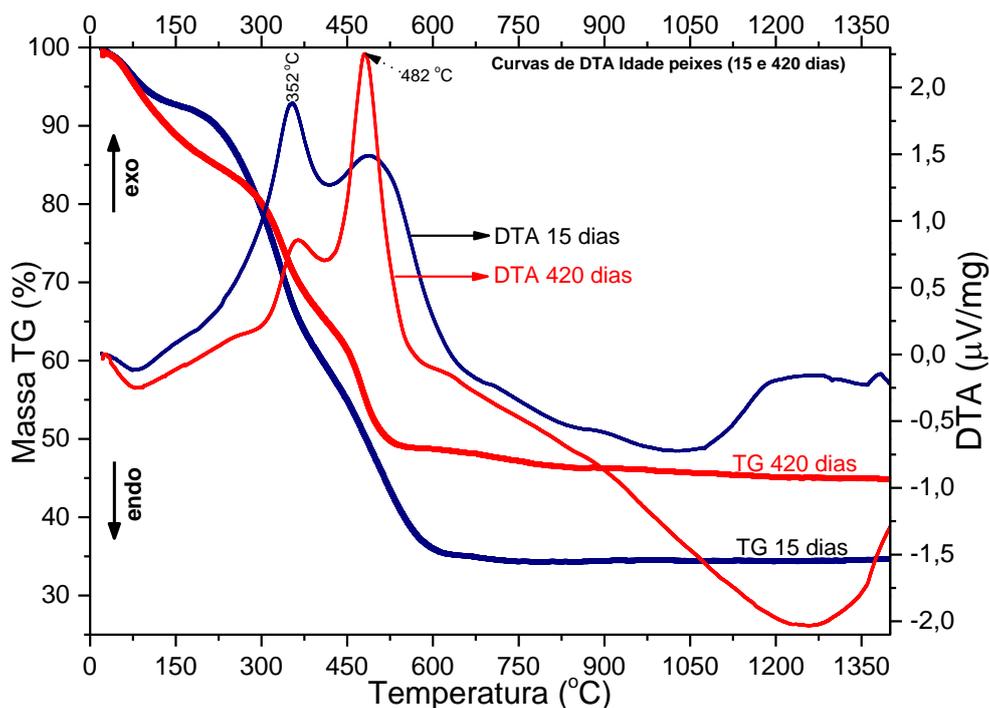


Figura 48. Curvas de TG e DTA relativas aos ossos de peixe *in natura* para as idades de 15 dias e 420 dias. As medidas foram realizadas a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min em fluxo de ar de 50 ml/min.

5.5.4. Análise por difração de raios-X

Na Figura 49 (A) e (B) são apresentados os difratogramas de raios-X dos ossos de peixes calcinados para as idades (A) entre 15 e 150 dias e (B) entre 165 e 420 dias. A identificação das fases foi realizada por comparação, mediante o uso do programa "X'Pert HighScore", sendo identificada a fase cristalina HAp (hidroxiapatita) com picos de maior intensidade localizados em (2θ) 31,74° (211), 32,10° (112) e 32,84° (300) e da fase cristalina β -TCP (β -fosfato tricálcico) com picos de maior intensidade em (2θ) 27,92° (214), 31,08° (0210) e 34,52° (220), em conformidade com os padrões JCPDS 09-0432 e 09-0169, respectivamente.

Observa-se uma variação na intensidade das reflexões originárias das duas fases identificadas, ou seja, com o aumento da idade dos peixes ocorre uma diminuição da intensidade dos picos da fase β -TCP com um correspondente aumento para os da HAp, por exemplo, para a idade de 15 dias e próximos, as reflexões majoritárias correspondem as da fase β -TCP, enquanto para a idade de 420 dias, só se observa as relacionadas à fase HAp.

Assim, o percentual de cada fase na cerâmica bifásica (BCP) processada, é uma função da idade dos peixes. A fração percentual de cada fase em função da idade dos

peixes será a seguir avaliada mediante a realização do refinamento estrutural pelo método de Rietveld, utilizando o programa *fullprof*.

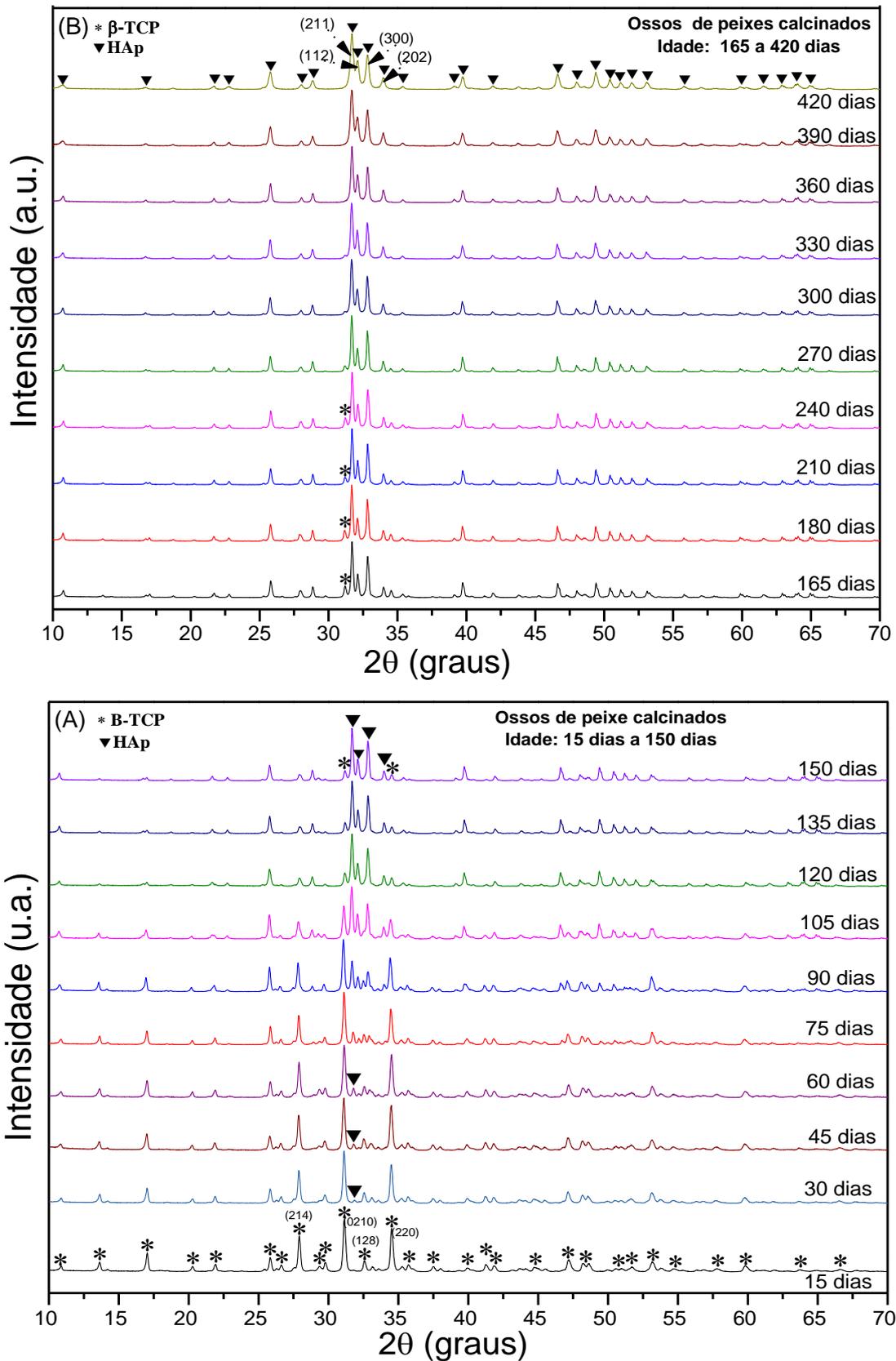


Figura 49 (A e B). Difratogramas dos ossos de peixe calcinados a 900 °C por 8 h e moídos em moinho de alta energia por 1h, em função da idade de 15 a 420 dias.

5.5.4.1. Refinamento pelo método de Rietveld

Para avaliar as alterações nos parâmetros estruturais e o percentual quantitativo (massa %) das fases identificadas, em função da idade dos peixes, procedeu-se o refinamento estrutural pelo método de Rietveld utilizando o programa *fullprof*. As estruturas iniciais adotadas correspondem as das fichas padrão ICSD 41-0782 e 26-204, para as fases β -TCP e HAp, respectivamente.

Na tabela 15 estão apresentados os parâmetros estatísticos, ou seja, os fatores de qualidade dos ajustes, obtidos no processo de refinamento os quais indicam que o padrão simulado apresentou uma aproximação aceitável com relação aos valores dos parâmetros esperados.

Tabela 15. Fatores de qualidade dos ajustes obtidos pelo processo de refinamento.

| MÉTODO DE RIETVELD- PARÂMETROS DE AJUSTE | | | | | | | | | |
|--|--------|---------|----------|----------|--------------|--------|---------|----------|----------|
| Idade (dias) | Rp (%) | Rwp (%) | Rexp (%) | χ^2 | Idade (dias) | Rp (%) | Rwp (%) | Rexp (%) | χ^2 |
| 15 | 10,7 | 14,8 | 5,53 | 7,16 | 165 | 8,87 | 11 | 5,6 | 3,88 |
| 30 | 7,74 | 10,6 | 5,54 | 3,67 | 180 | 8,71 | 11,1 | 5,58 | 3,98 |
| 45 | 9,9 | 13,4 | 5,57 | 5,8 | 210 | 7,62 | 9,99 | 5,6 | 3,19 |
| 60 | 10 | 14,7 | 5,57 | 7,02 | 240 | 8,03 | 10 | 5,6 | 3,21 |
| 75 | 7,94 | 11,4 | 5,54 | 4,22 | 270 | 8,77 | 11 | 5,6 | 3,85 |
| 90 | 5,91 | 8,11 | 5,55 | 2,14 | 300 | 7,04 | 9,26 | 5,74 | 2,6 |
| 105 | 7,29 | 11,2 | 5,76 | 3,81 | 330 | 6,09 | 8,63 | 6,02 | 2,05 |
| 120 | 7,74 | 9,83 | 5,8 | 2,87 | 360 | 6,31 | 9,24 | 6,2 | 2,22 |
| 135 | 7,73 | 10,3 | 5,6 | 3,4 | 390 | 6,11 | 8,77 | 6,57 | 1,78 |
| 150 | 9,59 | 12,9 | 5,59 | 5,28 | 420 | 6,37 | 8,83 | 6,42 | 1,87 |

Nas figuras 50 (A - I) são apresentados os padrões experimentais e calculados, suas diferenças (obs-cal) e as posições de Bragg obtidos do refinamento para as idades de 15, 45, 90, 105, 135, 180, 240, 300 e 420 dias. Observa-se, de forma geral para todas as amostras, uma boa concordância entre perfil calculado e o experimental o que indica uma escolha adequada das estruturas e dos parâmetros iniciais para o refinamento.

Nas tabelas 16 e 17, estão apresentados os resultados do refinamento relativos aos parâmetros de rede, volume da célula unitária, densidade e do percentual quantitativo de massa (fração em massa %) das fases β -TCP e HAp, respectivamente. De acordo com os resultados mostrados na tabela 17, observa-se que para peixes com a idade de 15 dias, os parâmetros de rede, o volume da célula unitária e a densidade, apresentam certa discrepância com relação aos da ficha padrão JCPDS 09-0432. Isso pode estar relacionado à quantidade insignificante de HAp presente nos ossos dos peixes daquela idade, ou seja, só existindo ali praticamente a fase β -TCP.

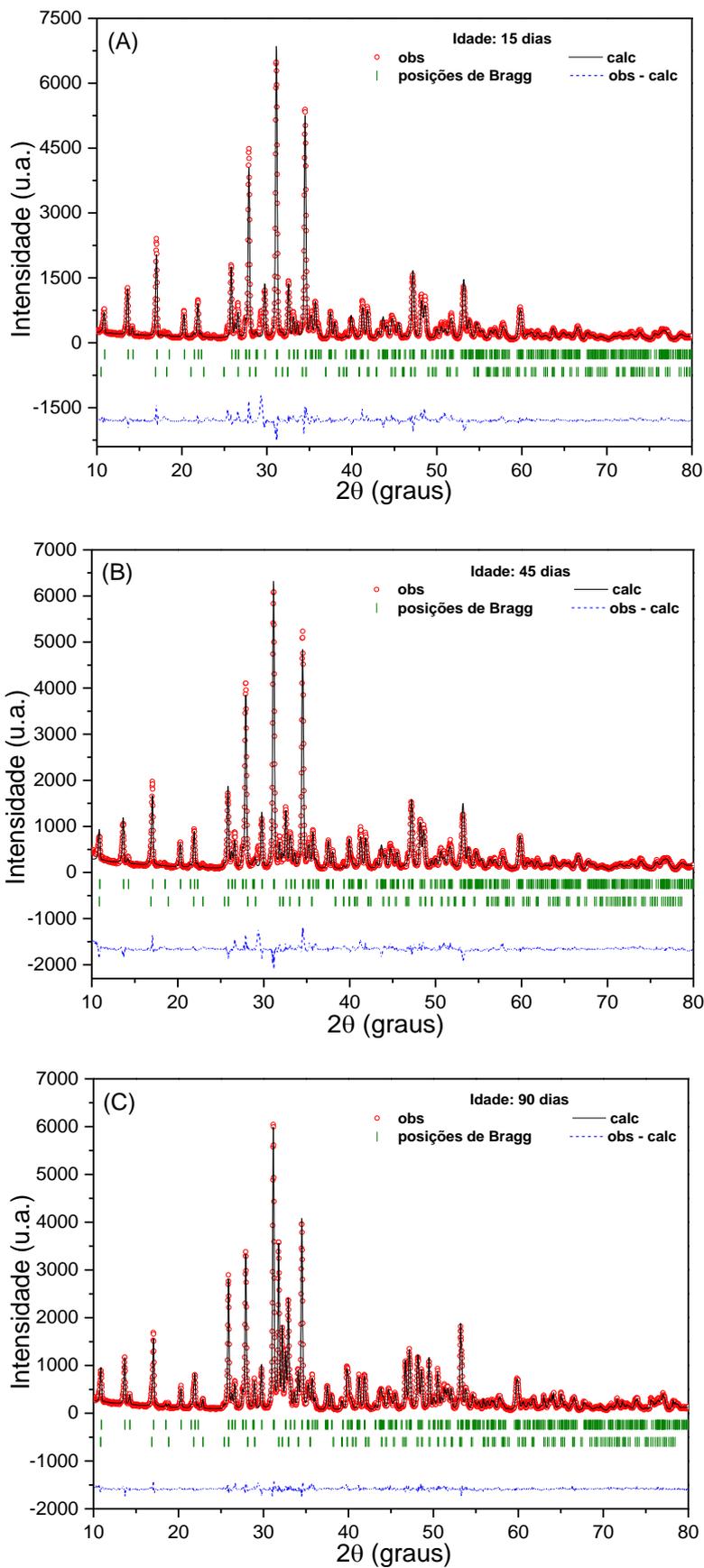


Figura 50 (A - C). Diffractogramas experimentais e calculados obtidos do refinamento para pós de ossos de peixes com as idades de 15, 45 e 90 dias.

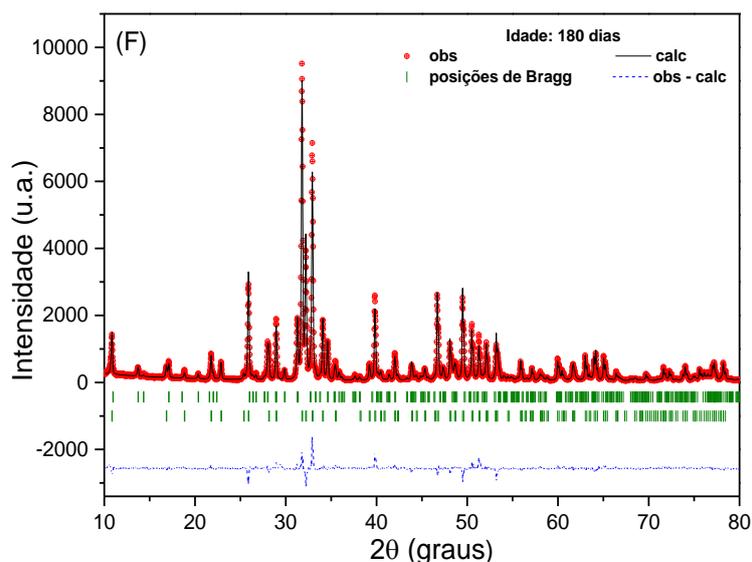
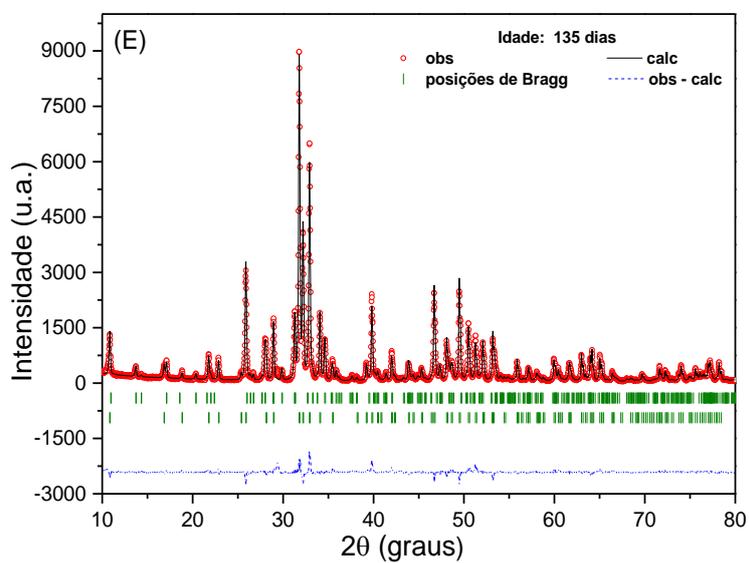
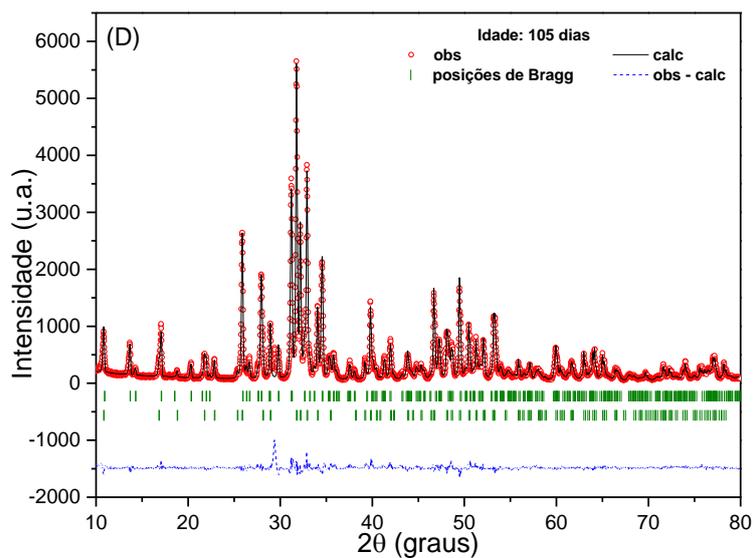


Figura 50 (D - F). (cont.) Difractogramas experimentais e calculados obtidos do refinamento para pós de ossos de peixes com as idades de 105, 135 e 180 dias.

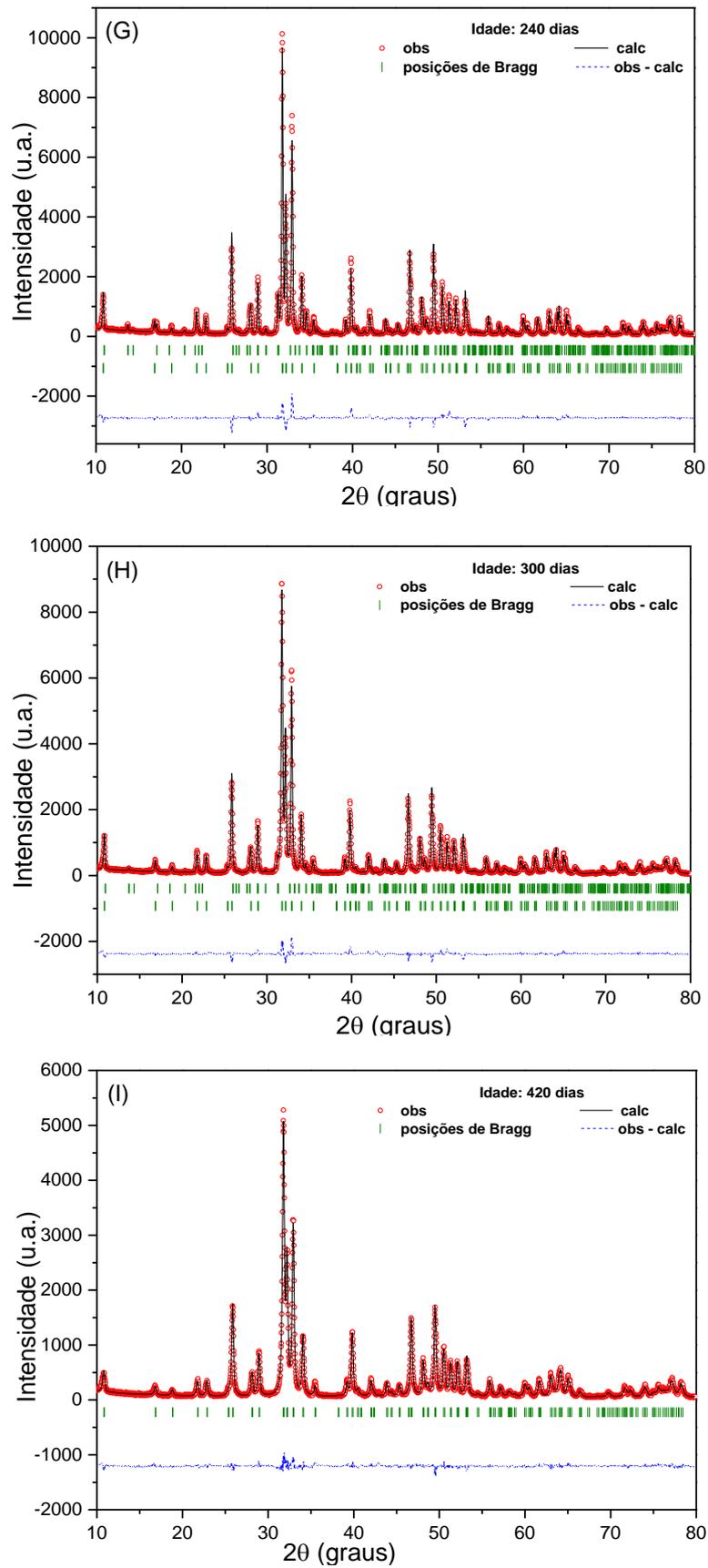


Figura 50 (G - I). (cont.) Difractogramas experimentais e calculados obtidos do refinamento para pós de ossos de peixes com as idades de 240, 300 e 420 dias.

Tabela 16. Parâmetros estruturais da fase β -TCP obtidos pelo processo de refinamento.

| Fase: Beta Fosfato Tricálcico -- β-TCP - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ | | | | | | |
|---|------------|------------------|------------------|----------------|-----------------------|-----------------------------|
| Sistema: Rhomboedral -- Grupo Espacial: R3c (167) -- $\alpha = \beta = 90^\circ$ -- $\gamma = 120^\circ$ | | | | | | |
| Idade (dias) | Massa(%) | a (Å) | b (Å) | c (Å) | V (Å ³) | ρ (g/cm ³) |
| 15 | 99,6 (1,5) | 10,3886 (0,0007) | 10,3886 (0,0007) | 37,291 (0,003) | 3485,7 (0,4) | 3,026 |
| 30 | 96,7 (0,9) | 10,3948 (0,0006) | 10,3948 (0,0006) | 37,296 (0,002) | 3489,9 (0,3) | 3,015 |
| 45 | 91,8 (1,2) | 10,3855 (0,0008) | 10,3855 (0,0008) | 37,27 (0,004) | 3481,7 (0,5) | 3,071 |
| 60 | 87,7 (1,3) | 10,3817 (0,0009) | 10,3817 (0,0009) | 37,255 (0,003) | 3477,4 (0,5) | 3,092 |
| 75 | 84 (1) | 10,4042 (0,0005) | 10,4042 (0,0005) | 37,288 (0,002) | 3495,5 (0,3) | 3,085 |
| 90 | 66,6 (0,5) | 10,3898 (0,0004) | 10,3898 (0,0004) | 37,235 (0,002) | 3480,9 (0,3) | 3,067 |
| 105 | 40,3 (0,6) | 10,3761 (0,0006) | 10,3761 (0,0006) | 37,161 (0,002) | 3464,9 (0,4) | 3,090 |
| 120 | 19,5 (0,4) | 10,3567 (0,0006) | 10,3567 (0,0006) | 37,076 (0,003) | 3444,0 (0,4) | 3,147 |
| 135 | 17,7 (0,4) | 10,3605 (0,0006) | 10,3605 (0,0006) | 37,079 (0,003) | 3446,9 (0,4) | 3,083 |
| 150 | 17,1 (0,4) | 10,3606 (0,0007) | 10,3606 (0,0007) | 37,079 (0,003) | 3446,9 (0,5) | 3,033 |
| 165 | 18,6 (0,4) | 10,3584 (0,0006) | 10,3584 (0,0006) | 37,076 (0,003) | 3445,2 (0,4) | 3,092 |
| 180 | 18 (1) | 10,3607 (0,0006) | 10,3607 (0,0006) | 37,080 (0,003) | 3447,1 (0,4) | 3,091 |
| 210 | 15,8 (0,3) | 10,3564 (0,0006) | 10,3564 (0,0006) | 37,061 (0,003) | 3442,5 (0,4) | 3,094 |
| 240 | 12,1 (0,3) | 10,3610 (0,0006) | 10,3610 (0,0006) | 37,067 (0,003) | 3446,0 (0,4) | 3,142 |
| 270 | 8,9 (0,3) | 10,3623 (0,0008) | 10,3623 (0,0008) | 37,062 (0,004) | 3446,5 (0,5) | 3,183 |
| 300 | 4,1 (0,3) | 10,367 (0,002) | 10,367 (0,002) | 37,070 (0,008) | 3450 (1) | 3,134 |
| 330 | 3,5 (0,2) | 10,370 (0,002) | 10,370 (0,002) | 37,083 (0,008) | 3454 (1) | 3,131 |
| 360 | - | - | - | - | - | - |
| 390 | - | - | - | - | - | - |
| 420 | - | - | - | - | - | - |
| Ficha JCPDS *09-0169 | | 10,4290* | 10,4290* | 37,3800* | 3520,91* | 3,07* |

Tabela 17. Parâmetros estruturais das fases HAp obtidos pelo processo de refinamento.

| Fase: Hidroxiapatita -- HAp - $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ | | | | | | |
|---|-------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------------|-----------------------------|
| Sistema: Hexagonal -- Grupo Espacial: P63/m (176) -- $\alpha = \beta = 90^\circ$ -- $\gamma = 120^\circ$ | | | | | | |
| Idade (dias) | Massa(%) | a (Å) | b (Å) | c (Å) | V (Å ³) | ρ (g/cm ³) |
| 15 | 0,4 (0,1) | 9,741 (0,007) | 9,741 (0,007) | 6,70 (0,01) | 551 (1) | 3,247 |
| 30 | 3,3 (0,1) | 9,39 (0,02) | 9,39 (0,02) | 6,892 (0,002) | 525,9 (0,2) | 3,174 |
| 45 | 8,2 (0,4) | 9,395 (0,001) | 9,395 (0,001) | 6,887 (0,002) | 526,4 (0,2) | 3,123 |
| 60 | 12,3 (0,5) | 9,407 (0,001) | 9,407 (0,001) | 6,883 (0,001) | 527,5 (0,1) | 3,139 |
| 75 | 15,7 (0,3) | 9,4240 (0,0005) | 9,4240 (0,0005) | 6,8875 (0,0005) | 529,74 (0,06) | 3,140 |
| 90 | 33,4 (0,3) | 9,4208 (0,0004) | 9,4208 (0,0004) | 6,8820 (0,0003) | 528,96 (0,04) | 3,150 |
| 105 | 59,7 (0,6) | 9,4223 (0,0004) | 9,4223 (0,0004) | 6,8837 (0,0003) | 529,25 (0,04) | 3,153 |
| 120 | 80,5 (0,6) | 9,4181 (0,0003) | 9,4181 (0,0003) | 6,8808 (0,0003) | 528,56 (0,03) | 3,165 |
| 135 | 82,3 (0,6) | 9,4197 (0,0003) | 9,4197 (0,0003) | 6,8825 (0,0002) | 528,88 (0,03) | 3,154 |
| 150 | 82,9 (0,8) | 9,4190 (0,0004) | 9,4190 (0,0004) | 6,8822 (0,0003) | 528,77 (0,04) | 3,155 |
| 165 | 81,4 (0,7) | 9,4195 (0,0003) | 9,4195 (0,0003) | 6,8820 (0,0002) | 528,81 (0,03) | 3,157 |
| 180 | 82,0 (0,7) | 9,4191 (0,0003) | 9,4191 (0,0003) | 6,8819 (0,0003) | 528,77 (0,03) | 3,152 |
| 210 | 84,2 (0,6) | 9,4193 (0,0003) | 9,4193 (0,0003) | 6,8828 (0,0002) | 528,85 (0,03) | 3,162 |
| 240 | 87,9 (0,6) | 9,4195 (0,0003) | 9,4195 (0,0003) | 6,8835 (0,0002) | 528,93 (0,03) | 3,155 |
| 270 | 91,1 (0,7) | 9,4189 (0,0003) | 9,4189 (0,0003) | 6,8834 (0,0002) | 528,85 (0,03) | 3,157 |
| 300 | 95,9 (0,7) | 9,4196 (0,0003) | 9,4196 (0,0003) | 6,8844 (0,0003) | 529,00 (0,03) | 3,154 |
| 330 | 96,5 (0,6) | 9,4207 (0,0003) | 9,4207 (0,0003) | 6,8857 (0,0002) | 529,23 (0,03) | 3,148 |
| 360 | 100,0 (0,6) | 9,4211 (0,0003) | 9,4211 (0,0003) | 6,8852 (0,0003) | 529,23 (0,03) | 3,130 |
| 390 | 100,0 (0,6) | 9,4235 (0,0005) | 9,4235 (0,0005) | 6,8870 (0,0004) | 529,64 (0,05) | 3,140 |
| 420 | 100,0 (0,3) | 9,4192 (0,0003) | 9,4192 (0,0003) | 6,8841 (0,0002) | 528,94 (0,03) | 3,177 |
| Ficha JCPDS *09-0432 | | 9,418* | 9,418* | 6,884* | 528,800* | 3,16* |

As variações do volume da célula unitária das fases HAp e β -TCP, em função da massa percentual (fração em massa %) de HAp, na cerâmica bifásica (BCP), estão mostradas na figura 51. Observa-se um aumento gradativo do volume da célula unitária da fase HAp para baixas concentrações, ou seja, idades entre 30 dias ($3,3\pm 0,1\%$) e 75 dias ($15,7\pm 0,3\%$). Entre as idades de 75 e 90 dias ($33,4\pm 0,3\%$) ocorre uma pequena diminuição do volume da célula unitária e para concentrações maiores, até 100% (idades entre 90 e 420 dias), são observadas pequenas oscilações em torno desse valor. Por outro lado, para a fase β -TCP o volume da célula unitária apresenta um pequeno decréscimo entre as idades de 30 e 60 dias, seguido de um pequeno aumento até a idade de 75 dias.

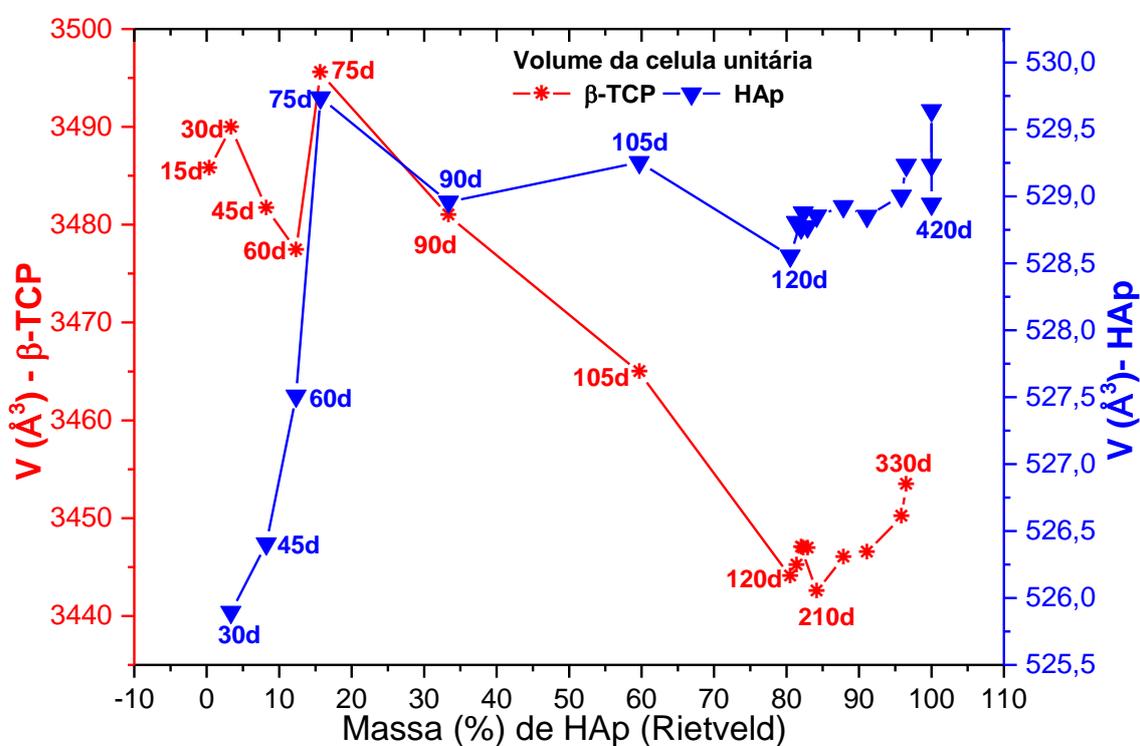


Figura 51. Variação do volume da célula unitária em função da fração percentual de HAp (determinada por Rietveld) da HAp (hexagonal) e da β -TCP (romboédrica) na BCP.

No intervalo de idade entre 75 e 210 dias observa-se uma diminuição a uma taxa, basicamente constante. Para as idades entre 210 e 330 dias ocorre um pequeno aumento no valor do volume da célula unitária. Nas idades superiores a 330 dias, não foi detectada da fase β -TCP por análise de DRX. As variações observadas no volume da célula unitária das fases formadas na BCP decorrem da variação da fração em massa (%) da hidroxiapatita e do β -fosfato tricálcico na BCP.

A variação quantitativa da massa percentual (fração em massa %) das fases HAp e da β -TCP determinada pelo refinamento (método de Rietveld) nos ossos de peixe calcinados em função da idade, estão apresentados na figura 52. Para a idade de 15 dias a concentração (fração em massa %) de HAp é pequena, próxima de zero e aumenta para em torno de 16% na idade de 75 dias. Entre as idades de 75 e 120 dias ocorre um aumento expressivo de 16% para em torno de 81%. A partir de 120 dias, observa-se uma diminuição na taxa de crescimento do percentual de HAp, até a idade de 210 dias. Tal diminuição pode estar associada à baixa atividade metabólica do espécime, uma vez que nesse período ocorreram temperaturas baixas (inverno - dias frios) e também, pela substituição no período, de um tipo de ração por outra, condições em que o espécime deixou de se alimentar normalmente. Isso fica evidenciado ao se analisar a variação da temperatura da água no ato da captura dos peixes (ver gráfico de barras). Assim, nos períodos de frio há uma menor atividade metabólica do espécime, a qual mantém praticamente constante a taxa de crescimento da HAp, na biocerâmica. Na sequência, até 360 dias, a taxa de crescimento aumenta e a concentração de HAp na BCP cresce de aproximadamente 85% (210 dias) e alcança 100% em 360 dias, não se observando variações para idades maiores.

Por outro lado, a quantidade percentual de massa da fase β -TCP tem um comportamento contrário ao da fase HAp, ou seja, para idades menores possui altas concentrações com cerca de 99,62% para idade de 15 dias e, para idades a partir de 360 dias, a fase β -TCP não é mais observada na BCP. Verifica-se ainda, que no intervalo entre 90 e 105 dias de idade, a BCP possui igual proporção de HAp e β -TCP.

A razão molar Ca/P determinada pelo refinamento (método de Rietveld) na BCP, em função da idade dos peixes também aparece apresentada na figura 52. Nota-se que seu valor está relacionado à quantidade (fração em massa %) das fases HAp e β -TCP e esse varia entre um mínimo de aproximadamente 1,49 (idade de 15 dias) e um máximo em torno de 1,68 (idade de 420 dias). Esses valores estão muito próximos daqueles teóricos para as fases β -TCP de 1,50 e da HAp de 1,67. Observa-se um aumento na razão de 1,49 (15 dias) para 1,57 (75 dias) e a partir de 75 dias até 210 dias uma ligeira diminuição para 1,55, que possivelmente está associada às temperaturas baixas ocorridas no período e à alimentação, fatores que inibem o crescimento do espécime. A partir de 210 dias a razão molar Ca/P volta a crescer com o aumento da quantidade da fração em massa (%) de HAp na BCP, alcançando 1,68 para 420 dias.

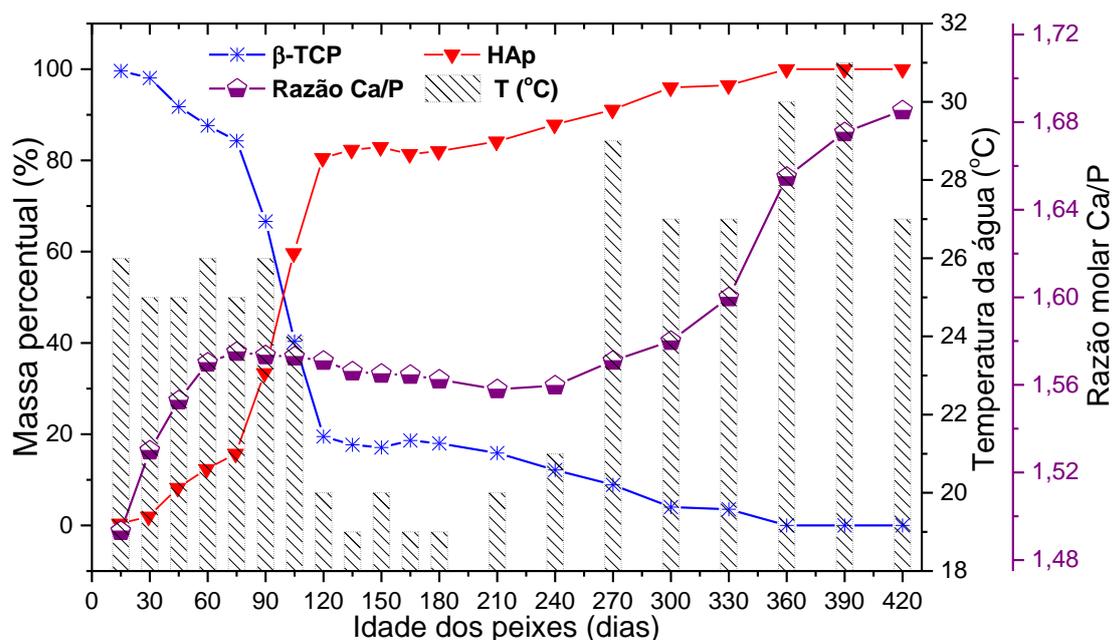


Figura 52. Valor quantitativo da fração em massa (%) das fases β -TCP e HAp presentes nos ossos de peixes calcinados, em função da idade. Temperatura da água (gráfico de barras) no período de realização dos experimentos. Razão molar Ca/P (método de Rietveld).

5.5.5. Espectroscopia no infravermelho – FTIR

Na figura 53 são apresentados os espectros FTIR dos ossos de peixe calcinados a 900 °C em função da idade. Observa-se nos espectros, bandas vibracionais características da hidroxiapatita e do β -fosfato tricálcico. Para as idades iguais e superiores a 360 dias, só se detecta bandas características da fase HAp, ou seja, bandas correspondentes aos modos vibracionais ν_s e ν_L do íon OH^- , em 3572,4 e 632,6 cm^{-1} , respectivamente, e bandas do grupo funcional PO_4^{3-} relacionadas aos modos vibracionais ν_1 em 962,4 cm^{-1} , ν_2 em 603,7 e 569,0 cm^{-1} , ν_3 em 1091,6 e 1051,1 cm^{-1} e ν_4 em 474,5 cm^{-1} . Para idades inferiores a 360 dias, também são observadas bandas vibracionais relacionadas ao grupo funcional PO_4^{3-} características da fase β -TCP em 1122,5, 981,7 e 948,7 cm^{-1} [213, 214]. Observa-se que as bandas vibracionais ν_s e ν_L do íon OH^- características da HAp, não são observadas para as idades entre 15 e 75 dias [214, 215] e também, a ocorrência de uma banda relacionada ao íon OH^- em 3643 cm^{-1} , a qual é detectada nas espécimes com menores idades.

As bandas relacionadas ao grupo funcional (ν_3) CO_3^{2-} (carbonatos) são observadas no intervalo entre 1400 e 1560 cm^{-1} decrescendo com o aumento da idade dos peixes e com baixa intensidade para idades superiores a 270 dias. Idêntico comportamento é observado para a banda localizada em 873 cm^{-1} de (ν_2) do íon CO_3^{2-} .

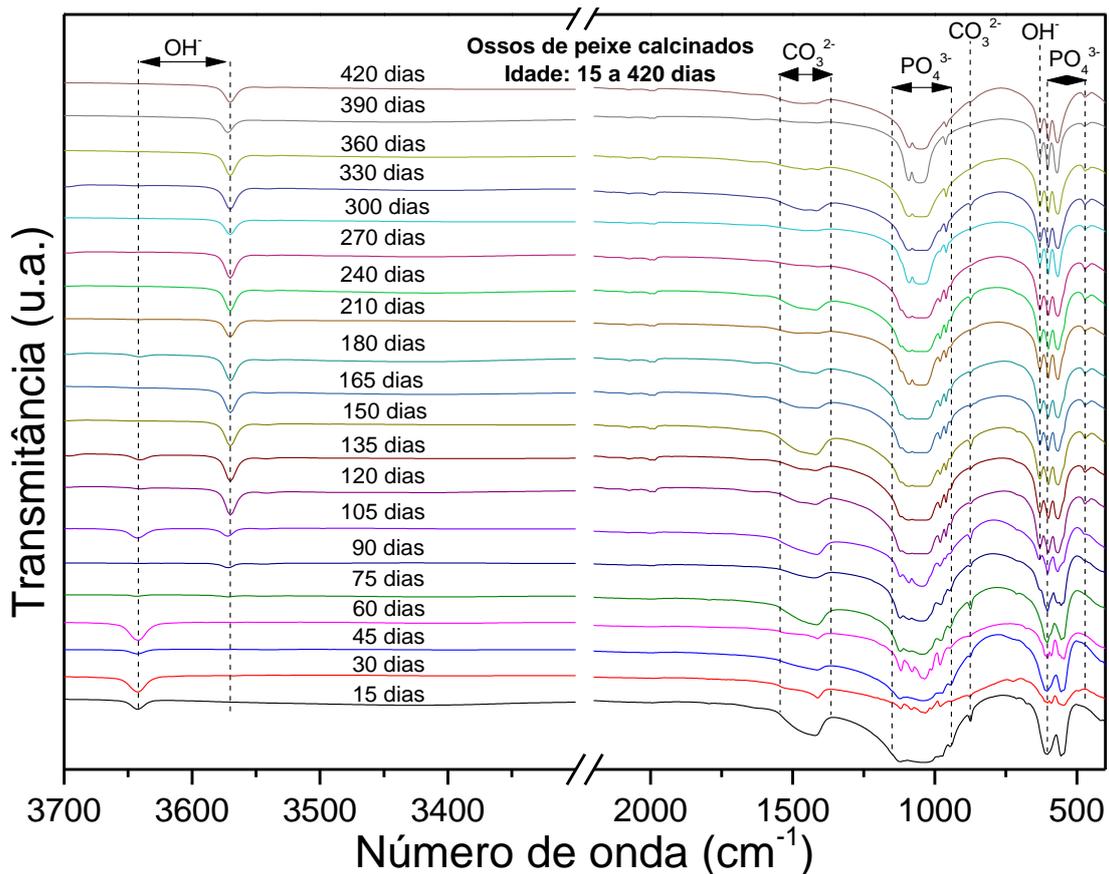


Figura 53. Espectros FTIR dos ossos de peixe calcinados a $900\text{ }^\circ\text{C}$ por 8 h e moídos em moinho de alta energia por 1h, em função da idade dos peixes.

5.5.6. Espectroscopia Raman

Na Figura 54 (A) e (B) e 55 estão apresentados os espectros Raman dos ossos de peixe calcinados a $900\text{ }^\circ\text{C}$, para as idades entre 15 e 150, 165 e 420 e 60 e 75 dias, respectivamente. Observa-se nesses espectros a evolução das bandas características do grupo funcional PO_4^{3-} relacionadas aos modos vibracionais ν_1 , ν_2 , ν_3 e ν_4 . Destaca-se o modo vibracional ν_1 no intervalo entre 930 e 1000 cm^{-1} do íon PO_4^{3-} , no qual se observa, em função do aumento da idade dos peixes, uma intensa evolução das bandas localizadas em 951 e 971 cm^{-1} , da fase β -TCP e da banda da HAp localizada em 962 cm^{-1} , sendo sua posição associada ao grau de cristalinidade da HAp [216, 217].

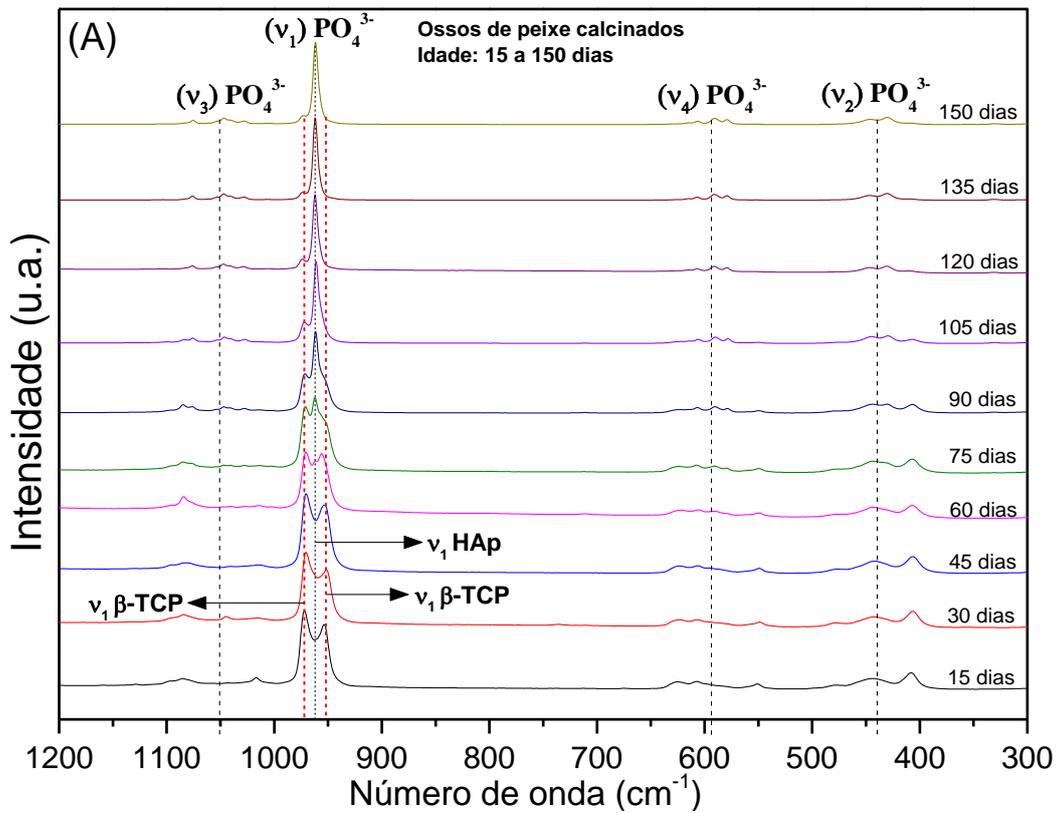
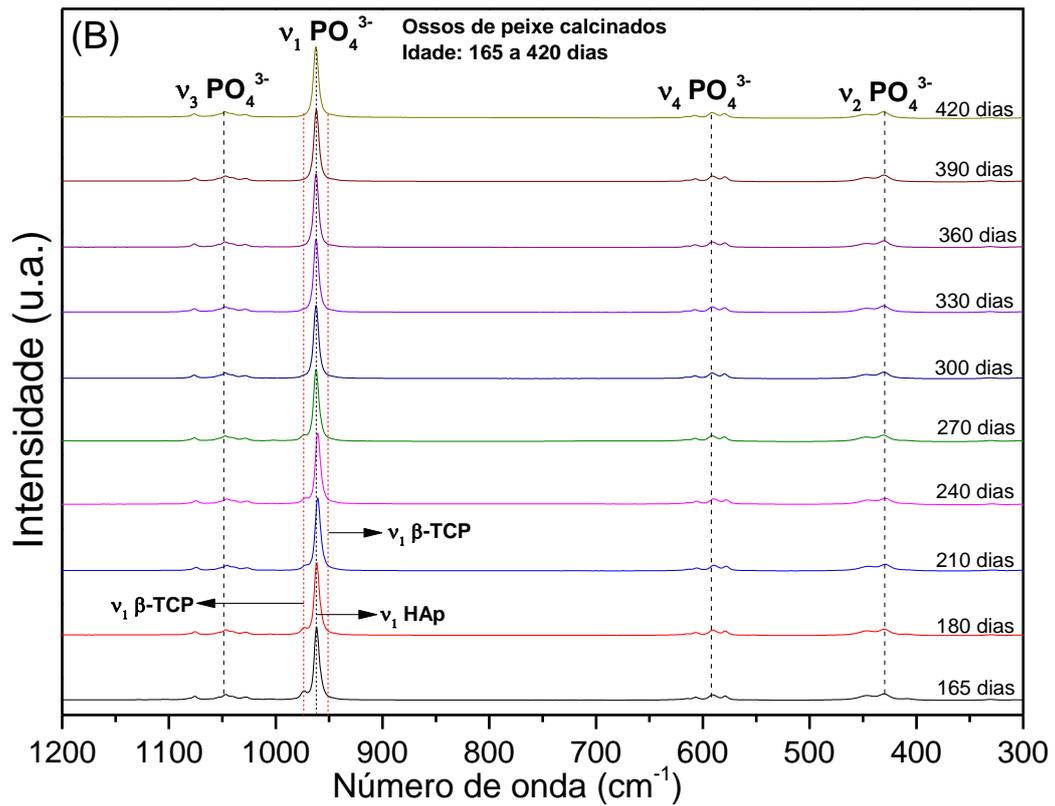


Figura 54 (A e B). Espectros Raman da biocerâmica (BCP) obtidos de ossos de peixe calcinados a 900°C . (A) idades entre 15 e 150 dias e (B) idades entre 165 e 420 dias.

Observa-se com o aumento da idade dos peixes uma gradual atenuação das bandas relativas à fase β -TCP e que não são mais detectadas para idades superiores a 360 dias. Por outro lado, observa-se o inverso com a banda em 962 cm^{-1} da HAp e que a partir de 360 dias, o espectro Raman obtido é característico da fase HAp. Assim, entre as idades de 75 dias e 360 dias, o espectro é formado pela superposição dos espectros das duas fases, enquanto para as idades entre 15 e 60 dias há uma predominância das bandas relativas à fase β -TCP, localizadas em 951 e 971 cm^{-1} . Entre as idades de 60 e 75 dias observa-se o surgimento do pico em 962 cm^{-1} (ver figura 55) que é associado ao modo de estiramento simétrico ν_1 do grupo PO_4^{3-} da fase HAp, e a sua posição está relacionada ao grau de cristalinidade da HAp [218].

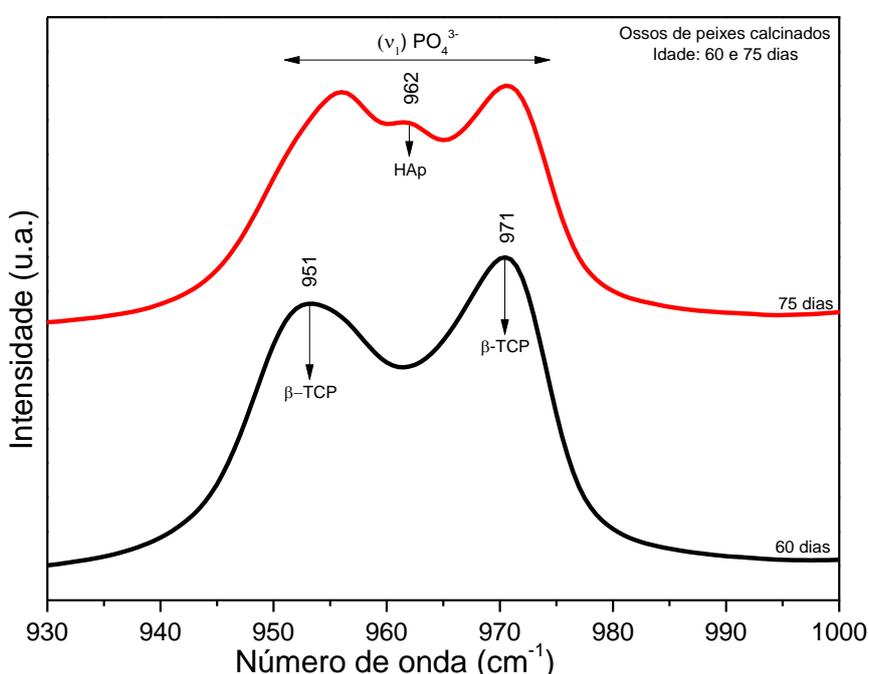


Figura 55. Espectros Raman para as idades de peixe de 60 e 75 dias, relativos à região das vibrações ν_1 do íon PO_4^{3-} das fases HAp e β -TCP.

Na figura 56 são mostrados os espectros Raman para as idades de 15, 105 e 420 dias. Para melhor visualização das bandas correspondentes aos modos vibracionais ν_2 , ν_3 e ν_4 , a região relativa ao modo vibracional ν_1 , do grupo funcional PO_4^{3-} , foi dividida por um fator de dez. No espectro relativo à idade de 420 dias observa-se bandas em 432 e 448 cm^{-1} do modo de deformação ν_2 , bandas em 582 , 593 e 609 cm^{-1} do modo de deformação ν_4 e em $1029,5$, $1048,5$ e 1077 cm^{-1} do modo de estiramento ν_3 , todos associados a HAp. Para a idade de 15 dias são detectadas bandas da fase β -TCP em: 407 e 442 cm^{-1} do modo ν_2 , em 593 , 607 e 623 cm^{-1} associadas ao modo ν_4 e em 1016 , 1045 e 1084 cm^{-1} do modo ν_3 [218].

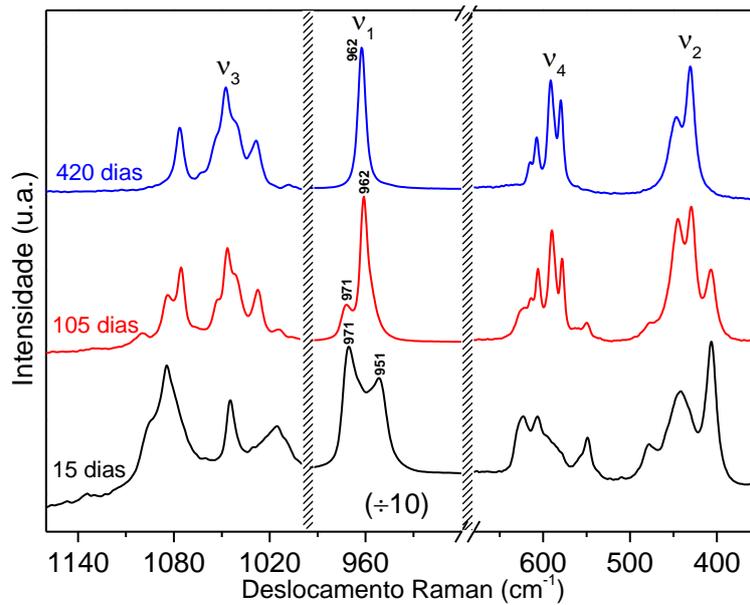


Figura 56. Espectros Raman para as idades de peixe com 15, 105 e 420 dias, com destaque para os modos vibracionais ν_2 , ν_3 e ν_4 do íon PO_4^{3-} , relacionados às fases HAp e β -TCP.

Na figura 57 são apresentados os espectros Raman dos ossos de peixe calcinados a 900 °C para as idades entre 15 e 420 dias para o intervalo entre 3000 e 3700 cm^{-1} . Observa-se em 3572,2 cm^{-1} a banda vibracional correspondente ao modo de estiramento (ν_s) do grupo OH. Esta banda é observado a partir da idade de 75 dias e é característica da HAp. Para algumas idades há a ocorrência de uma banda relacionada ao íon OH^- em 3617 cm^{-1} [214].

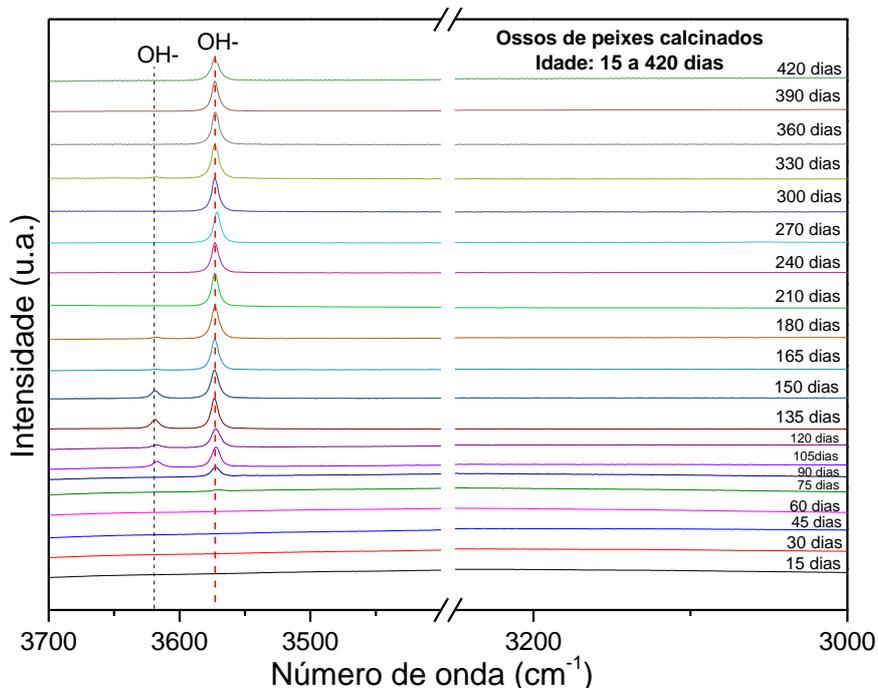


Figura 57. Espectros Raman dos ossos de peixe calcinados a 900 °C, com destaque para a banda de estiramento (ν_s) do grupo OH da hidroxiapatita.

5.5.6.1. Concentração relativa das fases HAp e β -TCP por Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma técnica não destrutiva e utilizada para identificar diferentes fases em um material, sendo assim uma ferramenta adequada para distinguir fases em biocerâmicas de fosfato de cálcio (BCP). A metodologia apresentada a seguir permite estimar a concentração relativa das fases HAp e β -TCP em ossos de peixe calcinados em função da idade. O método utiliza os picos do modo de estiramento simétrico (ν_1) do íon PO_4^{3-} da fase β -TCP em 951 e 971 cm^{-1} e HAp em 962 cm^{-1} , sendo este último relacionado ao grau de cristalinidade da HAp. Para o estudo foi selecionada a região entre 920 e 1015 cm^{-1} . Os espectros foram normalizados e então foram analisados considerando a soma dos espectros relativos aos ossos de peixe com idade de 15 dias (fase β -TCP) e de 420 dias (fase HAp), como ilustrado na figura 58. Para esta ilustração foi utilizado o espectro obtido para espécimes com 90 dias. A partir da área integrada de cada contribuição ao espectro, foi obtida a concentração relativa de cada fase em função da idade dos peixes, cujo resultado é apresentado na figura 59.

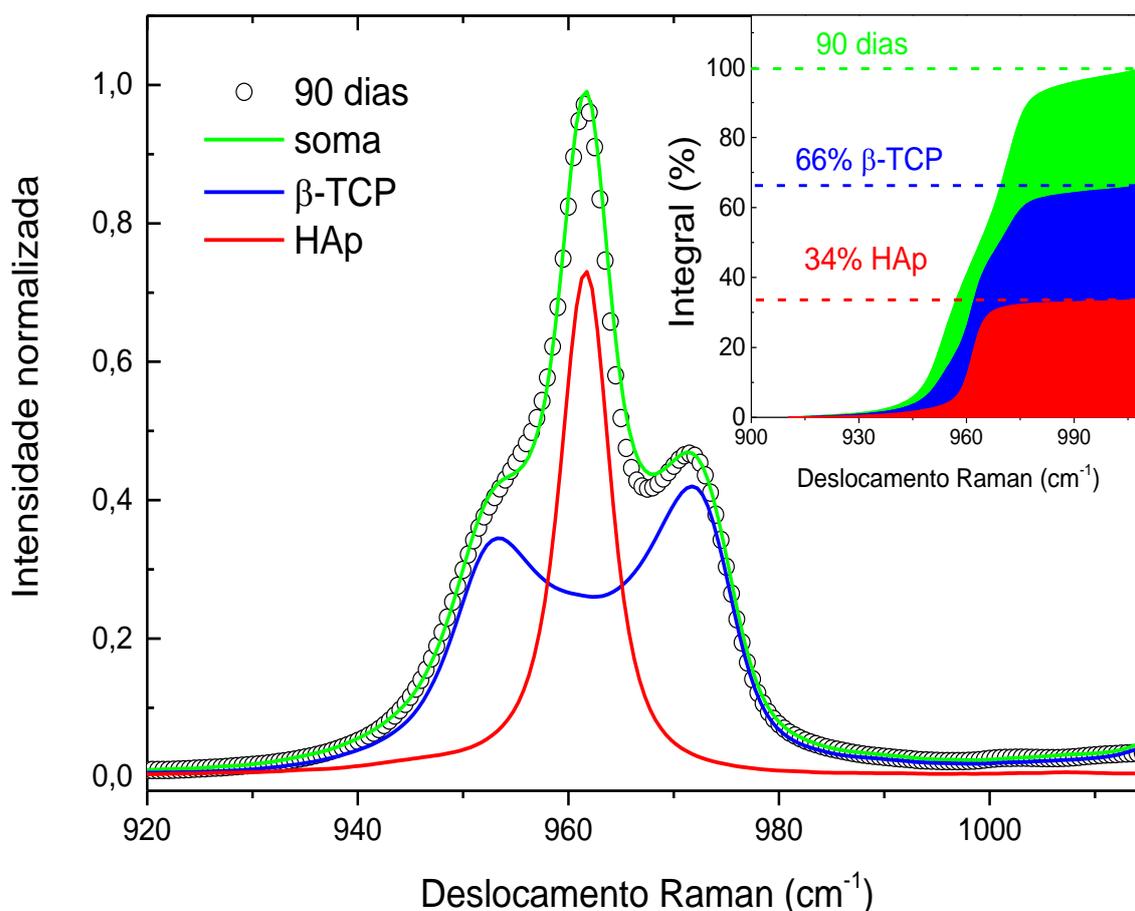


Figura 58. Ajuste do espectro Raman para os ossos de peixe calcinados com a idade 90 dias considerando as contribuições das fases β -TCP e HAp. No detalhe: cálculo da integral referente a cada fase.

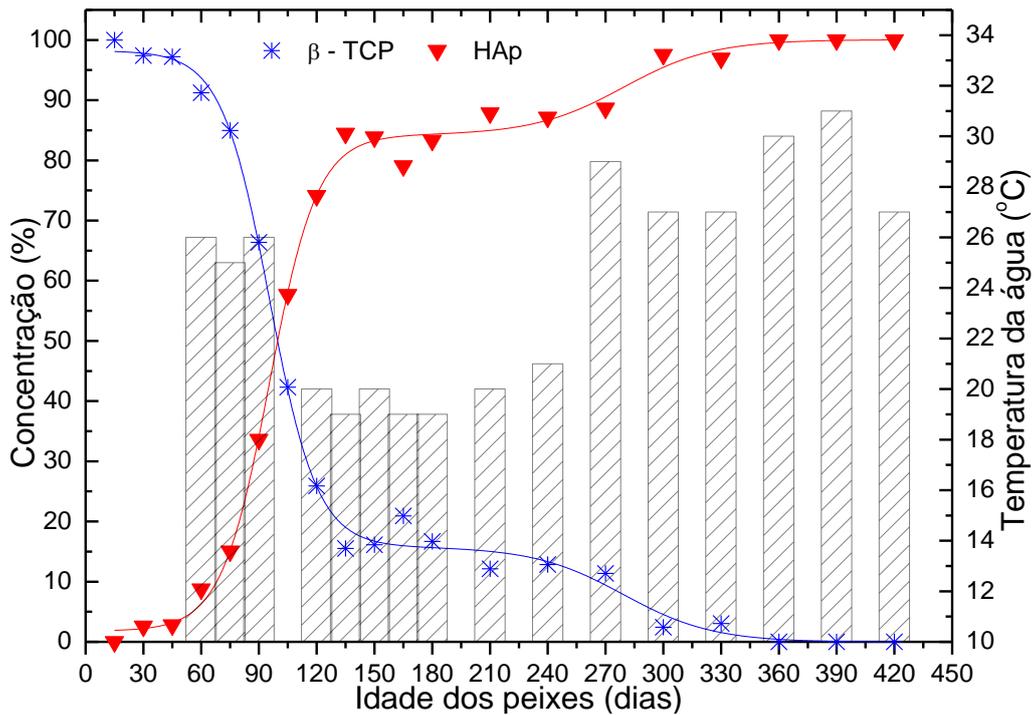


Figura 59. Concentrações das fases β -TCP e HAp em função da idade dos peixes estimadas por espectroscopia Raman pela metodologia proposta. Gráfico de barras relativo a temperatura da água no período de realização dos experimentos. As linhas são apenas guias visuais.

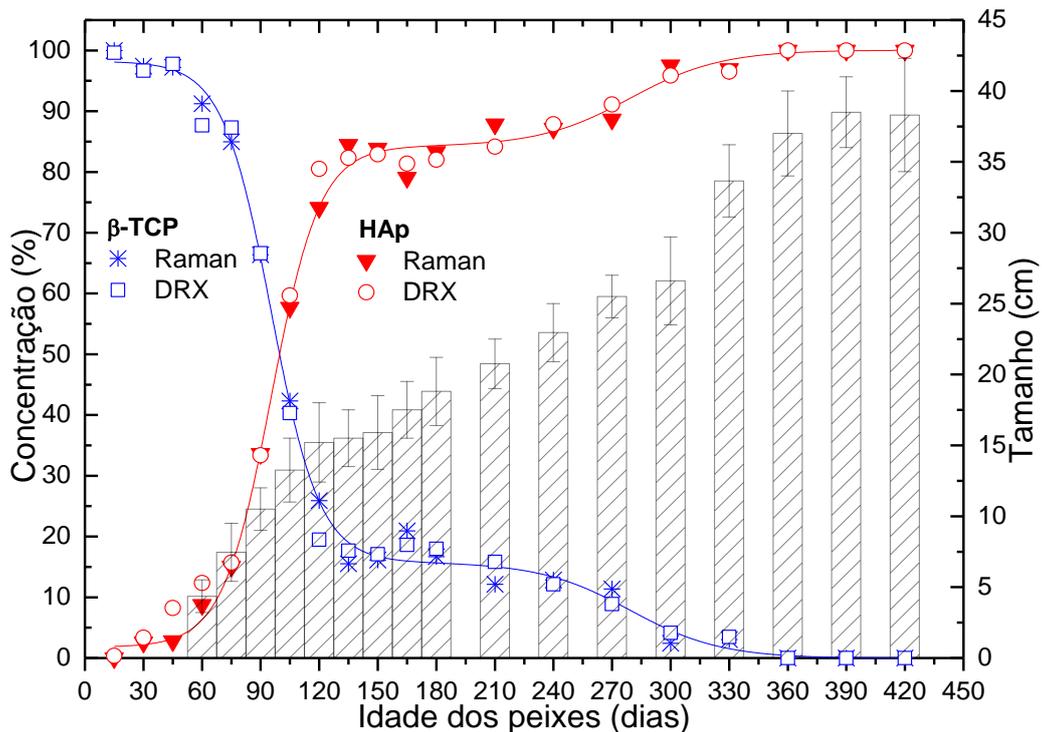


Figura 60. Comparação entre as concentrações das fases β -TCP e HAp em função da idade dos peixes obtidos por espectroscopia Raman, DRX e tamanho médio dos espécimes analisados. As linhas são apenas guias visuais.

Os resultados obtidos, quando comparados com os obtidos por difração de raios-X e refinamento pelo método de Rietveld (item 5.5.4.1), apresentam uma

excelente concordância, como pode ser observado na figura 60. Assim, a técnica por espectroscopia Raman permite identificar e distinguir as fases HAp e β -TCP em cerâmicas bifásicas e também estimar a concentração relativa dessas fases.

Estes resultados mostram que com o controle de temperatura e do ambiente e adequada alimentação dos peixes, é possível obter as quantidades desejadas de cada fase a partir da escolha ideal da idade dos peixes, podendo assim obter concentrações ajustadas das fases HAp e β -TCP, destinando essa nova biocerâmica (BCP) produzida, para usos específicos na ortopedia médica e na odontologia.

6. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos nesse trabalho foram conclusivos para atingir os objetivos propostos tanto para determinar as composições e temperaturas de sinterização ideais para a produção do compósito HAp/Nb₂O₅, quanto para produzir a cerâmica bifásica BCP a partir da calcinação de ossos de peixes tilápia em função de sua idade.

• Para a produção e caracterização dos **compósitos (100-x)HAp+(x)Nb₂O₅** em função da concentração e da temperatura de sinterização conclui-se que:

- ❖ O volume percentual de pentóxido de nióbio induz nos compósitos, principalmente no intervalo entre 1040 a 1150 °C, uma redução no início do ponto de fusão possibilitando sinterizá-los em temperaturas menores proporcionando um menor custo de produção em termos de energia e também uma melhora nas propriedades físicas e na dureza Vickers;
- ❖ O tratamento térmico dos compósitos Nb₂O₅-HAp, nas temperaturas utilizadas, induz a perda do grupo funcional OH da HAp e, as reações que ocorrem no processo, entre a hidroxiapatita e o pentóxido de nióbio resultam em compósitos formados pelas fases: β-fosfato tricálcico Ca₃(PO₄)₂; óxido de fósforo nióbio PNb₉O₂₅; óxido de cálcio nióbio CaNb₂O₆ e óxido diniobato dicálcio Ca₂Nb₂O₇, cujas frações em massa (%), dependem da composição e da temperatura;
- ❖ As propriedades físicas e a microdureza Vickers dos compósitos produzidos apresentam um elevado grau de dependência tanto em relação à concentração como em relação a temperatura de sinterização;
- ❖ A composição H4N6, sinterizada a 1100 °C, foi a que apresentou os melhores valores para as propriedades físicas, ou seja, a maior contração linear (~9,75%), a maior densidade (~3,85 g/cm³) e a menor porosidade (~4,00%) e que essas propriedades praticamente não variam entre as temperaturas 1040 e 1100 °C;
- ❖ Das composições investigadas, as intermediárias H7N3 H6N4, H5N5, H4N6 e H3N7, são as que apresentam uma sensível redução do início do ponto de fusão em comparação aos materiais precursores, possivelmente pela ocorrência de sinterização com fase líquida, obtendo-se valores superiores para a densidade e dureza em temperaturas menores.

• Com relação à produção, caracterização e análise quantitativa de fases da **cerâmica bifásica BCP** obtida por calcinação de ossos de peixe em função da idade, conclui-se que:

- ❖ Ossos de peixe calcinados a 900 °C por 8 h em função da idade permitem obter uma cerâmica bifásica (BCP) composta pelas fases HAp e β -TCP com diferentes frações em massa (%) e com uma razão molar Ca/P entre 1,5 (β -TCP) e 1,67 (HAp);
- ❖ As análises de raios-X associadas ao método de refinamento de Rietveld permitiram quantificar a fração em massa (%) das fases HAp e β -TCP em ossos de peixe calcinados em função da idade bem como da razão molar Ca/P;
- ❖ A espectroscopia Raman possibilitou identificar e distinguir as bandas vibracionais relacionados às fases HAp e β -TCP, principalmente as relacionadas ao modo vibracional ν_1 dessas fases, localizadas no intervalo entre 900 e 1000 cm^{-1} e também, estimar a fração relativa dessas fases, cujos valores, quando comparados com a fração em massa percentual (%) obtidos pelo método de Rietveld, mostram excelente concordância.
- ❖ Os resultados indicam que com o controle de temperatura e uma alimentação eficiente dos peixes, é possível obter as quantidades desejadas das fases HAp e β -TCP a partir da escolha ideal da idade dos peixes, ou seja, concentrações adequadas para uso específico na ortopedia médica e na odontologia.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Realizar a análise química quantitativa por espectroscopia de absorção atômica dos dos compósitos à base de pentóxido de nióbio e também das cerâmicas de fosfato de cálcio antes e após o processo de sinterização;
- Analisar por difração de raios-X, com controle de temperatura, para determinar o início da formação das fases resultantes nos compósitos estudados;
- Determinar outras propriedades mecânicas como: módulo de Young; tenacidade à fratura; resistência à flexão; à compressão e a torção;
- Utilizar a técnica fotoacústica OPC (Open Photoacoustic Cell) com a finalidade de obter a difusividade térmica do material a partir de amostras em pó ou na forma de bulk;
- Submeter a cerâmica bifásica BCP, obtida por calcinação de ossos de peixe em função da idade e os compósitos selecionados a testes de *in vivo* e avaliar citotoxicidade dos iocompósitos à base de pentóxido de nióbio e das cerâmicas de fosfato de cálcio; em colaboração com a Professora Dra. Luzmarina Hernandez do Departamento de Ciências Morfológicas (DCM-UEM);
- Desenvolver e analisar suportes porosos (*scaffolds*) pelas técnicas da metalurgia do pó utilizando elementos espaçadores (*space holder*) tanto para a cerâmica bifásica quanto para os compósitos;

8. BIBLIOGRAFIA

- [1] Park, J., Lakes, R.S., Biomateriais an introduction, 3^a Ed., Springer Science, (2007).
- [2] Weinand, W. R. “Hidroxiapatita natural obtida por calcinação de osso de peixe e sua aplicação na produção de materiais compósitos cerâmicos biocompatíveis.” Tese (doutorado), Universidade Estadual de Maringá, Maringá-Pr, (2009).
- [3] Boskey, A. L. “Musculo skeletal Disorders and Orthopedic Conditions”, Journal of American Medical Association (JAMA), February 7, Vol. 285, n.5, p. 619-623.
- [4] Rodrigues, L. R. “Síntese e caracterização de hidroxiapatita e titânia nanoestruturada para a fabricação de compósitos” Diss. (Mestrado), UNICAMP, Campinas-SP, (2008).
- [5] 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, J. Ap. Physics, 100, (2006), 094312.
- [6] Coelho, T. M., Nogueira, E. S., Steimacher, A., Medina, A. N., Weinand, W. R., Lima, W. M., Baesso, M. L., Bento, A. C. Thermal properties of natural Nanostructured hydroxyapatite extracted from fish bone waste, J. Ap. Physics, 101, (2007), 084701.
- [7] Nad, S., Sharma, P., Roy, I., Maitra A. Anomalous nanostructured titanium dioxide, Journal of Colloid and Interface Science, 264, (2003), 89.
- [8] Weinand, W. R., Gonçalves, F. F. R., Lima, W. M. Effect of temperature in physical mechanical behavior and in titanium-hydroxyapatite composites interability, Mat. Sci. Forum, 530-531, (2006), 249-254.
- [9] Sridhar, T. M; Mudali, K. U e Subbaiyan M. Sintering atmosphere and temperature on hydroxyapatite coated type 316L stainless steel, Corr. Sci., 45, (2003), 2337-2359.
- [10] Oktar, F. N., Hydroxyapatite-TiO₂ composites, Material Letters, 60, (2006), 2207.
- [11] Chiaverini V. “Metalurgia do Pó Técnica e Produtos” Ass. Bras. de Metais, São Paulo (1988).
- [12] Smith, W. F., “Princípios de Ciência e Engenharia dos Materiais” 2^a ed., McGraw-Hill, Columbus OH-USA (1993).
- [13] Henriques V. A. R., et. al. Obtenção de ligas de titânio alumínio por metalurgia do pó. 17^o CBECIMat , 15 a 19 de nov. de 2006, Foz do Iguaçu, Brasil, pág. 5497-5506.
- [14] Pham, C., Greenwood, J., Cleland, H., Woodruff, P., Maddern, G. “Bioengineered skin substitutes for the management of burns: a systematic review” Burns, 33 (2007), pág. 946 - 957.
- [15] Drexler J. W. “Materials Engineering for Enhanced Tissue Scaffold Mechanical Properties” Tese (doutorado), The Ohio State University, Columbus–OH-USA, (2010).
- [16] Hanninka G. and Arts C. J. J. “Bioresorbability, porosity and mechanical strength of bone substitutes: What is optimal for bone regeneration?” Injury, Int. J. Care Injured, 42, (2011), S22–S25.

- [17] Wagner, D. O., Aspenberg, P., Where did bone come from? An overview of its evolution, 82 (4), 393-398, 2011.
- [18] Araújo, M. S. O., Fook, M. V. L., Furtafo, T. F. S., Silva, M. F. A., Melo, O. B. Síntese e caracterização de hidroxiapatita carbonatada obtida pelo método de precipitação, Campina Grande – RN, COLAOB, 2012.
- [19] Ramirez, C. A. O. Estudo por microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução de nanopartículas de hidroxiapatita e hidroxiapatita carbonatada em diferentes estágios de cristalização, Tese de doutorado do CBPF, Rio de Janeiro, 2010.
- [20] Kawachi, E. Y.; Bertran, C. A.; Reis, R. R.; Alves, O. L. Biocerâmicas: tendências e perspectivas de uma área interdisciplinar. Química Nova, 23(4) (2000): 518-522.
- [21] Shi, D. Jiang, G. Synthesis of hydroxyapatite films on porous Al₂O₃ substrate for hard tissue prosthetics. Materials Science and Engineering C, v.06, p.175-82, 1998.
- [22] Haase, K.; Rouhi, G. Prediction of stress shielding around an orthopedic screw: using stress and strain energy density as mechanical stimuli. Computers in Biology and Medicine, v. 43, p. 1748-1757, 2013.
- [23] Silva, V. V., Lameiras, F. S., Domingues, R. Z. C. Sci. Tec. 61 (2001) 301-310.
- [24] Krieger, S., Biocerâmica, Universidade de São Paulo, maio de 2003.
- [25] Nascimento W. J. “Preparação e caracterização físico-mecânica, microestrutural e térmica de compósitos à base de nióbio e hidroxiapatita.” Dissertação (Mestrado) PFI/Universidade Estadual de Maringá, Maringá-Pr, (2009).
- [26] <http://www.ebah.com.br/content/ABAAA9FYAF/elemento-niobio>, acessado em 17/01/2012.
- [27] <http://niobiodobrasil.blogspot.com.br/2011/11/elemento-niobio.html>, acessado em 30/03/2012.
- [28] Alfanas, C. S., et al. “Teste de biocompatibilidade, aplicação e obtenção de novos materiais a partir do Nióbio”, 25º Reunião Anual da Soci. Bras. de Química – SBQ.
- [29] 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.
- [30] Zanetta, B. D., et al., “Reações teciduais ao implante de corpos de nióbio. Estudo histológico em coelhos”, RBC, 9, n. 36, 291-294, 2002.
- [31] de Souza, R. M. F., Fernandes, L. E., Guerra, W. Nióbio. Química Nova na Escola, Vol. 35, N° 1, p. 68-69, 2013.
- [32] Rocha, D. N., Gobbo, L. de A., da Silva, M. H. P. Production and characterization of niobate apatita. J. Mater. Res. Technol., 2013, 2(1), 24-29.
- [33] Taddei, E. B., Henriques, V. A. R., Silva, C. R. M., Cairo C. A. A., Botino M. C. Revista Matéria, v. 12, n. 1, pp. 120-127, 2007.

- [34] Bolzon, L. B. “Nb₂O₅ como Fotocatalisador para Degradação de Índigo de Carmina” Tese (Mestrado), Universidade de Brasília-UnB, (2007).
- [35] Azevedo, L. M. dos S. Síntese do niobato de sódio a partir do óxido de nióbio e do nióbio metálico. Dissertação (mestrado) IME, Rio de Janeiro, 2010.
- [36] Martins, A. D., da Costa, L. L. Simpósio de Educação, Tecnologia e Sociedade.
- [37] Tagliaferro, G. V., et. al. Adsorção de chumbo, cádmio e prata em óxido de nióbio (V) hidratado preparado pelo método da precipitação em solução homogênea, *Quim. Nova*, Vol. XY, No, 00, 1-5, 200, (2010).
- [38] Rodrigues, L. A., Pinto da Silva, M. L. C. Adsorção de íons fosfato em óxido de nióbio hidratado, *Química Nova*, Vol.32, No.5, 1206-1211, (2009).
- [39] da Fonseca, M. C., et. al. Transferificação etílica do óleo de soja catalisada por óxido de nióbio dopado por potássio, 31^a Reunião anual da Soc. Brasileira de Química.
- [40] Costa, D. S., et. al. Aplicação de um complexo quiral de nióbio como catalisador da reação de Henry, 31^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química.
- [41] Peterle, S. K., et. al. Efeito da Temperatura na Reação de Esterificação do Ácido Oléico Utilizando Pentóxido de Nióbio como Catalisador, 32^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química.
- [42] Braga, V. S., et. al. Catalyst Materials Based on Nb₂O₅ Supported on SiO₂-Al₂O₃.
- [43] Özer, N., Barreto, T., Büyüklımanlı, T., Lampert, C. M. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 36 (1995), 433-443.
- [44] Pawlicka, A., Atik, M., Aegerter, M. A. *Thin Solid Films*, 301, (1997), 236-241.
- [45] Avellaneda, C. O., Aegerter, M. A., Pawlicka, A. *Q. Nova*, 21 (3) (1998), 365-367.
- [46] De Albuquerque Maranhão, S. L., Torresi, R. M., *Q. Nova*, 21(3) (1998) 284 -288.
- [47] Rosário, A. V., Pereira, E. C. *Cerâmica* vol. 45 n. 291, São Paulo, Jan/Fev., 1999.
- [48] Nagarajan, S., Raman, V., Rajendran, N. Synthesis and electrochemical character. of porous niobium oxide coated 316L SS for orthopedic applications. *Materials Chemistry and Physics*, 119, (2010), 363-366.
- [49] Bertotti, M., Pletcher, D. Catálise eletroquímica da redução do bromato em superf. modificadas por filmes de molibdênio, *Química Nova*, 21, (2), (1998).
- [50] da Silva, A. G. S. G. Estudo do comportamento eletroquímico do sistema nióbio /pentóxido de nióbio (Nb/Nb₂O₅) sob carregamentos cíclicos de hidrogênio, dissertação de mestrado, UFPR/PRH, fevereiro de 2007.
- [51] Brejão, A. S., Moraes, M. O., Vendrametto, O. Tendências para o Uso de Nióbio no Setor de Microeletrônica “CLEANER PRODUCTION TOWARDS A SUSTAINABLE TRANSITION” São Paulo – Brazil – May 20th to 22nd – 2015.

- [52] Aegerter, M. A. Sol-gel niobium pentoxide: A promising material for electrochromic coatings, batteries, nanocrystalline solar cells and catalysis *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 68, (2001), 401-422.
- [53] <http://www.cbmm.com.br/pt/Paginas/Uses-EndUsers-Niobium.aspx> ace.12/12/17.
- [54] Vieira, D. C., et. al. Análises térmicas e processo de sinterização da cerâmica $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ dopada com CuO, *Química Nova*, Vol. 32, No.7, 1704-1709, 2009.
- [55] Cabral, R. F., et. al. Processamento e caracterização morfológica do compósito Al_2O_3 -YAG aditivado com nióbia, *Cerâmica*, 56, (2010), 129-134.
- [56] Frazão, M. C., Vieira da Silva, M. G., Linhares T. S., Lago, A. D. N., Lima, D. M. Biovidro 45S5: um avanço biotecnológico nos materiais restauradores da odontologia, *Revisões de Literatura, FOL • Fac. de Od. de Lins/Unimep* 25(2) 47-55 jul.-dez. 2015.
- [57] Alves, N. P., Tokoro, R. Estudo e desenvolvimento de eletrodos de Nb/ Nb_2O_5 visando aplicações em determinações de pH, divulgação de trabalho de pesquisa realizado no Instituto de Química da USP, ano 2000.
- [58] Mavropoulos, E. Dissertação de mestrado submetida à Escola Nacional de Saúde Pública da Fundação Oswaldo Cruz, (1999).
- [59] DePaoli, M. A. Plásticos Inteligentes. *Química Nova Interativa*, Soc. Br. de Quím.
- [60] Dorozhkin, S. V. Medical Application of Calcium Orthophosphate Bioceramics, *BIO 2011*, 1-51 @ CCAAS.
- [61] Pires, A. L. R., Bierhalz, A. C. K., e Moraes, A. M. Biomateriais: tipos, aplicações e mercado. *Química Nova*, Vol. 38, No. 7, 957-971, 2015.
- [62] Bellini, O. J. “Síntese e Caracterização de uma Matriz Óssea de Fosfato de Cálcio e Nanocompósitos Fosfato de Cálcio/ SiO_2 para Substituição e Regeneração Óssea.” Dissertação de mestrado - CCT/UDESC, p. 101, 2007.
- [63] Murugan, R., Ramakrishna, S. “Nanostructured biomaterials” In: *Encyclopedia of nanoscience and nanotechnology*, California Am. Scientific Publ., v. 7, 595-613, 2004.
- [64] Murugan, R., Ramakrishna S. Development of nanocomposites for bone grafting. *Composites Science and Technology*. 2005, 65:2385–406.
- [65] Hench, L. L., Wilson, J. An introduc. to bioceramics. Singapore: World Scientific, Singapore, (1994), 199.
- [66] <http://www.patentesonline.com.br/processo-de-obten-o-de-hidroxiapatita-via-calca-inacao-do-osso-de-peixe-73781.html>. acessado em 23/04/2017. Carta Patente nº PI 0506242-0, INPI. Inventores: Wilson Ricardo Weinand e Walter Moreira Lima.
- [67] Fara, A. N. K. A., and Abdullah, H. Z. Characterization of Derived Natural Hydroxyapatite (HAp) Obtained From Different Types of Tilapia Fish Bones and Scales. *Procee. of the 23rd Scie. Conf. of Microscopy society Malaysia (SCMSM 2014)*.
- [68] Nagai, T., Izumi, M., & Ishii, M. Fish scale collagen. Preparation and partial characterization *International Journal of Food Sci. and Technology* 2004, 39, 239–244.

- [69] Mustafa, N., Ibrahim, M. H. I. R. Asmawi, Amin, A. M. Hydroxyapatite extracted from Waste Fish Bones and Scales via Calcination Method. Un.Tun Hus.Onn Malaysia.
- [70] B. Ratna Sunila, M. Jagannathamb. Producing hydroxyapatite from fish bones by heat treatment, *Materials Letters*, 185, (2016), pp. 411-414.
- [71] <http://recolast.com.br/blog/criacao-de-peixes/a-temperatura-da-agua-influenciano-crescimento-da-tilapia/>. Acessado em 5/11/2017.
- [72] <http://www.panoramadaaquicultura.com.br/paginas/Revistas/59/Tilapias59.asp>.
- [73] Alaor, M. J. Efeito da Temperatura no desempenho e na morfometria de tilápia, *oreochromis niloticus*, de linhagem tailandesa. Tese de Doutorado, Universidade Federal de Viçosa, maio de 2006.
- [74] <http://www.notapositiva.com/pttrbestbs/quimica/12-novosmateriais-biomateriais-e-compositos>. Acessado em 04/08/2013.
- [75] Williams, D. F. Electrochemical aspects of corrosion in the physiological environ., fundamental aspects of biocompatibility, Ed., Williams D. F. (Boca Raton, FL: CRC press) vol. 1, (1981).
- [76] Williams, D. F. Definitions in biomaterials, Proceedings of a consensus Conferen. of the European Society for Biomaterial, Chester, England, March 3-5, (1986).
- [77] Williams, D. F. "Definitions in Biomaterials". Elsevier, Amsterdam (1987).
- [78] Anastácio, A. G., de Oliveira, F. F., Ferreira, R. C., Vieira, R. M. e Camelo, W. F. A importância dos biomateriais e suas aplicações. An. XVI CONEMI 27 a 30/09/ 2010.
- [79] Blom, A. "Which *scaffold* for which application?" *Curr. Orth.*, 21 (2007) 280-287.
- [80] Fook, A. C. B. M., Aparecida, A. H., Fook, M. V. L. Desenvolv. de biocerâmicas porosas de hidroxiapatita para utilização como *scaffolds* para regeneração óssea. *Revista Matéria*, v. 15, n.3, p. 392-399, 2010.
- [81] Guo Ya-Jun, et. al. Hollow carbonated hydroxyapatite microspheres with mesop. structure: Hydrothermal fabrication and drug delivery property. *Materials Science and Engineering C*, 33, (2013), p. 3166-3172.
- [82] Mondal, S., Pal, U., Dey, A. Natural origin hydroxyapatite *scaffold* as potential bone tissue engineering substitute. *Ceramics International*, 42, (2016), 18338-18346.
- [83] <http://www.inovacaotecnologica.com.br/noticias /noticia.php. acessado 26/3/13>.
- [84] Kurashina, K., Kurita, H., et.al. Ectopic osteogenesis with biphasic ceramic sof hydroxyapatite and tricalcium phosphate in rabbits. *Biom.*, 23, p.407-412, 2002.
- [85] Nagahara, K., Isogai, M., et al. Osteogenesis of hydroxyapatite and tricalcium phosphate used as a bone substitute. *Int. J. Oral Maxillo facial Impl.*,v.7, p.72-79, 1992.
- [86] Hench, L. L. Biomaterials: a forecast for the future. *Biomaterials*, v.19, 1998.
- [87] S. F. Hulbert, R. S. Young, J. J. Klawitter, C. D. Talbert, and F. H. Stelling. Potential of ceramic materials as permanently implantable skeletal prostheses. *J. Biomed. Mater. Res.* 4, (1970), 433.

- [88] Elizabete Y. Kawachi, Celso A. Bertran, Ralpho R. dos Reis e Oswaldo L. Alves. *Biocerâmicas: tendências e perspectivas de uma área interdisciplinar*. Q. N., 23, (2000).
- [89] Wanpeng, C., Hench, L. L. *Bioactive materials*, Cer. Internation., 22, (1996), 493.
- [90] Oliveira, J. M., et. al. Macroporous hydroxyapatite scaffolds for bone tissue engin. applications: Physicochemical characterization and assessment of rat bone marrow stromal cell viability *Jour. of Biomedical Materials Research Part A*, pp. 175-189, 2009.
- [91] Lin, C.; Lin, F. H.; Liao, C. J.; Chen, K. S.; Sun, J. S.; Lin, C. P. Petal-like Apatite formed on the surface of tricalcium phosphate ceramic after soaking in distilled water. *Biomaterials*, v. 22, p. 2981, 2001.
- [92] Dorozhkin S. V. “Calcium orthophosphate-based bioco. and hybrid biomaterials” *J. Mater Sci*, 44, (2009), 2343.
- [93] Disegi, J. A., Eschbach, L. Stainless steel in bone surgery, *Journal of the Care of the Injured*, 31, (2000), 2.
- [94] Hench, L. L., Ethridge, E. C. *Biomater. an interfacial approach*, New York (1992).
- [95] De Jong, W. F. *Rec. Trav. Chim.* 1926, 45, 445.
- [96] LeGeros, R. Z. “Calcium phosphate in oral biology and medicine” *Monographs in oral science*, 15, S. Karger, N. Y., (1991).
- [97] Oréface, R. L., Pereira, M. M., Mansur, S. H. *Biomater.: fundamentos e aplicações*, Ed. Cultura Médica, 1ª Edição Rio de Janeiro, (2006).
- [98] Guastaldi, A. C. e Aparecida, A. H. Fosfatos de cálcio de interesse biológico: importância como biomateriais, propriedades e métodos de obtenção de recobrimentos. *Quimica Nova*, Vol. 33, No. 6, 1352-1358, 2010, Revisão.
- [99] Yubao L., Xingdong Z., Groot. K. “Hydrolysis and phase transition of alpha-tricalcium phosphate. *Biomaterials*, 18, (1997), 737.
- [100] Liu B., and Lun D. X. “Current Application of β -tricalcium Phosphate Composit. In orthopaedics” *Orthopaedic Surgery*, 4, (2012), 139-144.
- [101] Elliott, J. C. “Structure and Chemistry of the apatites and other calcium orthop.”, Elsevire Science B. V., Amsterdam (1995).
- [102] 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.
- [103] Romero, R; Ramos-Barrado, J. R; Martin, F; Leinen, D. Nb₂O₅ th. films obtained by chemical spray pyrolysis. *Surface and interface analysis*. Málaga:36, 888- 891, 2004.
- [104] Weissman, J. G., Ko, E. I. e Wynblatt, P., “Morphology of nickel supported on silica, niobia, and binary oxide thin films”, *Journal of catalysis*, v. 125, pp. 9-34, 1990.
- [105] Nico, C., Monteiro, T., Graça, M. P. F. Niobium oxides and niobates physical properties: Review and prospects. *Progress in Materials Science*, 80, (2016), 1–37.

- [106] Ciuccio, R. L., et. al. Análise comparativa de propriedades de cerâmica avançada para aplicações em implantodontia. In nov. *Implant J, Biomater Esthet*, São Paulo, v.5, n.1, p.15-21, jan./abr. 2010.
- [107] Rigo, E. C. S., et. al. Implantes metálicos recobertos com hidroxiapatita. *Revista Brasileira de Engenharia Biomédica*, v.15, n.1-2, p. 12-29, jan/ago 1999.
- [108] Landi, E., Celotti, G., Logroscino, G., Tampieri, A. Carbonated hydroxyapatite as bone substitute. *Journal of the European Ceramic Society* 23, (2003), 2931-2937.
- [109] Fadeev, I.V. et. al. Syntesis and Struture of Magesium-Substituted Hydroxyap.. *Inorganic Materials*, Vol.39, No. 9, 2003, pp. 947-950.
- [110] Turrer, C. L., Ferreira, F. P. M. Biomateriais em cirurgia crânio maxilo facial: princípios básicos e aplicações: rev. de lit. *Rev. Bras. Cir. Plast.*, v. 23, p.234-239, 2008.
- [111] Mears, D. C. Metals in medicine and surgery. *Int. Metals Rev.*, p. 119-155, 1977.
- [112] Niinomi, M. Mechanical properties of biomedical titanium alloys. Department of Production Systems Engineering, Toyohashi University of Technology, Toyohashi, Japan. Elsevier Science S. A, 1998.
- [113] Li, S. J.; Yang, R.; Niinomi, M.; Hao, Y. L.; Cui, Y. Y.; Guo, Z. X. Phase transformation during aging and resulting mechanical properties of two Ti-Nb-Ta-Zr alloys. *Materials Science and Technology*, v. 21, p. 678-686, 2005.
- [114] Almeida, L. H.; Grandini, C. R.; Caram, R. Anelastic spectroscopy in a Ti alloy used as biomaterial. *Materials Science and Engineering A*, v.521-522, p.59-62, 2009.
- [115] Cremasco, A., Messias, A. D., Espósito, A. R., Duek, E. A. S. R., Caram, R. Effect sof alloying elements on the cytotoxic response of titanium alloys. *Materials Science and Engineering C*, v.31, p.833-839, 2011.
- [116] Aleixo, G. T. Estabilidade e Meta estabilidade de Fases em Ligas TiNb. Tese (Mestrado) – Faculdade de Engenharia Mecânica, UNICAMP, Campinas, 2006.
- [117] Kawachi, E. Y., Bertran, C. A., Kubota, L. T. Biocerâmicas tendências e perspectivas de uma área interdisciplinar. *Biomaterials*, vol. 19, p. 2329, 1998.
- [118] Nasab, M. B., Hassan, M. R. Metallic biomaterials of knee and hip – A review. *Trends Biomaterials Artificial Organs*, v. 24, n. 1, p. 69-82, 2010.
- [119] Scholz, M. S., et al. The use of composite materials in modern orthopaedic medicine and prosthetic devices: a rev. *Composites Sci. and Tech.*, pp. 791–1803, 2011.
- [120] Novaes Jr. A. B., et al. Influence of Implant Surfaces on Osseointegration. *Braz. Dent. J.*, vol. 21, no. 6, Ribeirão Preto, 2010.
- [121] C. Suryanarayana, Mechanical alloying and milling, *Pr. Mat. Sci.* 46, (2001) 39.
- [122] Schaffer, G. B., Forrester, J. S. *Journal of Materials Sci.* 32, (1997), 3157-3162.
- [123] Al-Azzawi A., Baumli P., Mucsi G. Mechanical alloying and milling, dispon.em: http://www.unimiskolc.hu/~microcad/publikaciok/2015/B1_Ali_AlAzzawi.pdf

- [124] Torres, C. S.; Shaeffer, L. Efeito da moagem de alta energia na morfologia e Compressibilidade do compósito WC-Ni, *Matéria* (Rio J.), vol. 15 no.1, Rio de J., 2010.
- [125] Habibe, A. F. et. al. Moagem de alta energia de ligas odontológicas à base de Co-Cr-Mo, 68º Congresso Anual da ABM, 2013.
- [126] Cardoso, H. A. I., Zavaglia, C. A. C., Motisuke, M. Análise da influência de dois processos distintos de moagem nas propriedades do pó precursor e do cimento de beta-TCP, *Cerâmica*, 58 (2012), 225-228.
- [127] Coelho, R. E., Almeida, G. B., Ambrózio, F. Caracterização de Ligas de lumínio Produzido por Metalurgia do Pó, CCS, *Revista ETC n° 2*, CEFET-BA.
- [128] Carreño, N. L. V., et. al. Nanocompósitos cerâmicos a partir do processo de moagem mecânica de alta energia. *Quimica Nova*, V.31, N°5, 962-968, 2008.
- [129] M. Tamai, K. Isama, R. Nakaoka, T. Tsuchiya, J. *Artif. Organs*, 10, 22, (2007).
- [130] M. H. Fathi, M. Salehi, V. Mortazavi, S. B. Mousavi, A. Parsapour, *Surf. Eng.* 22, 353, (2006).
- [131] da Silva, M. H. P., A. M. R. Monteiro, J. A. C. Neto, S. M. O. Morais, F. F. P. dos Santos. *Key Eng. Mater.* 254-256, 439, (2004).
- [132] S. Salman, U. Karacayli, O. Gunduz, E. S. Kayali, A. Z. Sengil, P. Valerio, S. Agathopoulos, F. N. Oktar, *Bioceramics* 22, 607 (2009).
- [133] Musetti, H. P., et. al. Uso de Nanopartículas de Hidroxiapatita Pura e Impreg. com Nb₂O₅ Para Aplicações em Fotocatálises. *Emprapa Instrumentação*, São Carlos, 10 a 13 de junho de 2013.
- [134] Lima, W. M., *Materiales compuestos de matriz acero inoxidable austenítico reforzado com intermetálicos: comportamiento mecânico, a corrosión y desgaste*, Tese de doutorado. Universidad Carlos III de Madrid, (1999).
- [135] de Lima, C. J., et. al. Resposta do tecido subcutâneo de camundongos a implanta. de um novo biovidro a base de óxido de nióbio, *Matéria*, 16 no.1, Rio de Janeiro 2011.
- [136] Pauline, S. A. e Rajendran N. Biomimetic novel nanoporous niobium oxide coating for orthopaedic applications. *Applied Surface Science*, 290, (2014), 448- 457.
- [137] Demirkol, N., Oktar, F. N. and Kayali, E. S. Mechanical and Microstrutural Properties of Sheep Hydroxyapatite (SHA)-Niobium Oxide Composites, *Act Physica Polonica A*, n. 1, Vol. 121, (2012).
- [138] Demirkol, N., et al. Comparison of Mechanical of Sheep Hydroxyapatite (SHA) and Commercial Synthetic Hydroxyapatite (CSHA)-MgO Composites. *Key Engineerin. Materials*, Vols. 493-494, (2012), pp 588-593.
- [139] Demirkol, N., Oktar, F. N. and Kayali, E. S. Influence of Niobium Oxide on the Mechanical Properties of Hydroxyapatite. *Key Eng. Mat.*, Vs. 529-530 (2013) pp 29-33.
- [140] Lima, W. M.; Weinand, W. R.; Grossi, R. C. Influência da Compactação e da Adição de Cobre na Porosidade e Permeabilidade de Filtros de AISI-316L. 12º Congr. Bras. de Eng. e Ciência dos Materiais. *Agua de Lindóia*, SP, 1996, v. 01, p. 840-843.

- [141] Weinand, W. R.; Lima, W. M.; Bento, A. C.; Baesso, M. L.; Medina Neto, A. Correlação da Difusividade e da Condutividade Térmica com a Porosidade e a permeabilidade de Materiais Porosos Produzidos Via P/M. Anais da SULMAT - 2000. Joinville: UDESC, v. 5, p. 419-427.
- [142] Weinand, W. R.; Lima, W. M.; Colucci, C. C.; Velasco, F. Production of the Power Niobium by Hydretation and Single Milling. AMPT1, 2001, Leganés, Spain. New Developments on Powder Technology, 2001. v. 3, p. 1243-1246.
- [143] Weinand, W. R.; Lima, W. M.; Rotta, M. Contactos Eléctricos de Materiales Compuestos de Matriz Cobre Electrolítico Reforzado por $AlCr_2$. Congresso de Metalurgia UPADI 2001, Santa Cruz, Bolívia, 2001.
- [144] Weinand, W. R.; Lima, W. M.; Biondo, V.; Nogueira, E.S.; Medina neto, A.; Baesso, M. L.; Bento, A. C. Microstructural Effects on Thermal Properties of Vacuum Sintered Stainless Steel. XII International Conference on Photoacoustic and Photothermal Phenomena, Toronto-Canada. Proceedings, 2002, p. 222.
- [145] Weinand, W. R.; Lima, W. M.; Rotta, M. Comportamento de Desgaste da Liga Cu+C+ $AlCr_2$ Obtida pelas Técnicas de Metalurgia do Pó. CBECIMAT, 2002, Natal: UFRN, 2002, v. 1. p. 1250.
- [146] Weinand, W. R.; Lima, W. M.; Rotta, M. Influência do Intermetálico $AlCr_2$ nas Propriedades Elétricas de Materiais Utilizados em Contatos Elétricos. Anais do SULMAT 2002. Joinville: UDESC, 2002, v. CD, p. 1058-1064.
- [147] Weinand, W. R.; Lima, W. M.; Nogueira, E.; Baesso, M. L.; Bento, A. C. Efeitos Microestruturais nas Propriedades Térmicas do Aço Inox Sinterizado à Vácuo. XXV Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, 2002, Caxambú - MG.
- [148] Weinand, W. R.; Lima, W. M.; Santos, O A A dos; Paesano Junior, A.; Ortega, F. H. M. Effect the Calcination Time of Fish Bones in the Synthesis of Hydroxyapatite. Fourth International Latin-American Conference on Powder Technology., 2003, Guarujá-SP, Anais do PTECH 2003, p. 152.
- [149] Lima, W. M.; Weinand, W. R.; Biondo, V.; Nogueira, E. S.; Medina, A. N.; Baesso, M. L.; Bento, A. C. Microstructure effects on the thermal properties of vacuum sintered AISI 316L stainless steel. Review of Sci. Instruments, v. 74, n.1, p. 716, 2003.
- [150] Weinand, W. R.; Lima, W. M.; Gonçalves, F. R.; Ortega, F. H. M. Efeito do tempo de moagem na evolução microestrutural da hidroxiapatita obtido via calcinação de osso de peixe. Congr. em Ciência de Mat. do Mercosul-Sulmat 2004, Joinville SC.
- [151] Weinand, W. R.; Lima, W. M.; Ortega, F. H. M; Gonçalves, Felipe F R. Influência do tempo de moagem no processamento e na microestrututa do compósito Titânio-Hidroxiapatita. XVI Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais-Cbecimat, 2004, Pôrto Alegre, v. 1, p. 1409.
- [152] Weinand, W. R.; Lima, W. M.; Gonçalves, F. F. R.; Ortega, F. H. M. Effect of sintering temperature in behaviour and titanium-hydroxyapatite composite sinterability. Fifth Internacional Latin-Am. Conf. on Powder Technol.-PTECH 2005, Salvador - BA.

- [153] 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, v. 498, p. 600-605, 2005.
- [154] Lima, W. M.; Biondo, V.; Weinand, W. R.; Nogueira, E. S. ; Medina, A. N.; Baesso, M L.; Bento, A. C. The effect of porosity on thermal properties: towards a threshold of particle contact in sintered stainless steel. *Journal of Physics. Condensed Matter*, UK, v. 17, p. 1239-1249, 2005.
- [155] Weinand, W. R.; Lima, W. M.; Medina Neto, A.; Bento, A. C.; Baesso, M. L.; Coelho, T. M. Correlação entre microestrutura e propriedades térmicas da hidroxiapatita natural: Efeito do tempo de moagem e calcinação. XXVIII Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, 2005, Santos, SP.
- [156] Weinand, W. R.; Rotta, M.; Lima, W. M.; Bento, A. C.; Medina Neto, A.; Baesso, M. L. Propriedades Térmicas do Compósito Nb+H+Cu Preparado por Mechanical Alloying e Submetido a Tratamento Térmico. XXVIII Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, 2005, Santos, SP.
- [157] Weinand, W. R.; Nogueira, Elderi S.; Bento, A. C.; Lima, W. M.; Biondo, V.; Baesso, M. L. Threshold of the Thermal Properties dependence on porosity in sintered stainless steel. XXV Encontro Nacional de Física da Mat. Cond., 2005, Santos, SP.
- [158] Weinand, W. R.; Lima, W. M.; Gonçalves, Felipe, F. R. Influência da temperatura de sinterização nas propriedades físico-mecânicas e microestrutural da hidroxiapatita natural obtida de ossos de peixe. 17º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2006, Foz do Iguaçu Pr.
- [159] Weinand, W. R.; Lima, W. M.; Baesso, M. L.; Bento, A. C. Numerical approach to determine the elastic modulus of sintered natural hydroxyapatite. Sixth International Latin-American Conference on Powder Technology-PTECH 2007, 2007, Búzios, RJ.
- [160] 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*, v. 104, p. 083711, 2008.
- [161] Weinand, W. R.; Lima, W. M.; Baesso, M.; Bento, A. C. The Influence the milling time in the structural parameters and in the cristallinity of the natural hydroxyapatite. VII Encontro da SBPMat 2008, Guarujá - SP.
- [162] Nascimento W. J., Bonadio T. G. M., Freitas V. F., Weinand W.R., Baesso M.L., Lima W. M. "Nanostructured Nb₂O₅-natural hydroxyapatite formed by the mechanical alloying method: A bulk composite" *Materials Chemistry and Physics* 130, (2011), 84.
- [163] Baesso, M. L.; Bonadio, T. G. M.; Lima, W. M.; Nascimento, W. J.; Weinand, W. R. Characterization of the (x)HAp+(1-x)Nb₂O₅ nanostructured composite via Rietveld method. IX Brazilian MRS Meeting, 2010, Ouro Preto- MG.
- [164] Baesso, M. L.; Bonadio, T. G. M.; Lima, W. M.; Weinand, W. R. Apatite formation on nanostructured composite hydroxyapatite-niobium in simulated body fluid. Encontro de Física 2011, Foz do Iguaçu- Pr.

- [165] Bonadio, T. G. M., “Estudos dos Compósitos TiO₂-Hidroxiapatita e Nb₂O₅-Hidroxiapatita: Comportamento Físico-mecânico, Estrutural e de Bioatividade”. Dissertação (Mestrado), Universidade Estadual de Maringá, Maringá-Pr, (2011).
- [166] Kiyochi, H. J. “Estudo *ex vivo* do compósito hidroxiapatita-pentóxido de Nióbio (HA-Nb) como biomaterial empregado para o reparo ósseo em defeitos de calvária” Tese (Mestrado), Universidade Estadual de Maringá, Maringá-Pr, (2013).
- [167] Candido, A. G. Compósito baseado em HA-beta-TCP Nb₂O₅ estimula a osteoindução durante o reparo de defeitos de tamanho crítico em calvária de ratos. Dissertação (Mestrado em Odontologia Integrada)-UEM, Maringá-Pr, (2014).
- [168] Pasquinelli, H. B. A. Compósito de hidroxiapatita-pentóxido de nióbio na forma de arcabouço induz regeneração óssea em defeito de tamanho crítico em calvária de ratos. Dissertação (Mestrado em Odontologia integrada) – UEM, Maringá-Pr, (2015).
- [169] Bonadio, T. G. M., Sato, F., Medina, A. N., Weinand, W. R., Baesso M. L. “Bioactivity and structural properties of nanostructured bulk composites containing Nb₂O₅ and natural hydroxyapatite”. *Journal of Applied Physics*, 11, (2013), 223505.
- [170] Weinand, W. R.; Hernandez, L.; Bonadio, T. G. M.; Baesso, M. L.; Kiyochi Junior, H. J.; Candido, A. G.; Petta, B.; Ferezini, J.; Almeida F. L. A. Hydroxyapatite, beta tricalcium phosphate (beta-TCP) and niobium pentoxide composite: a promising biomaterial on bone repair. III Luso-Brazilian Congress of Experimental Pathology, 2013, Tiradentes, v. 7, p. 38-38.
- [171] Bonadio, T. G. M. ; Hernandez, L.; Weinand, W. R.; Seron, M. A.; Candido, A. G.; Kiyochi Junior, H. J. Composite based in HA-TCP-Nb₂O₅ induces osteoinduction: study using composite in bulk form. IV Luso-Brazilian Congress of Experimental Pathology, 2014, Recife, v. 6, p 13-13.
- [172] Baesso, M L.; Bonadio, T. G. M.; Weinand, W. R; Hernandez, L.; Pasquinelli B. A.; Seron, M. A. Bone regeneration using *scaffold* based on HA-beta-TCP-Nb₂O₅: Histological study. IV Luso-Brazilian Cong. of Exp. Path., 2014, Recife, v. 6, p. 12-13.
- [173] Bonadio, T. G. B., “Biocompósitos de pentóxido de nióbio, hidroxiapatita e β-fosfato tricálcio: produção, caracterização e estudos *in vivo* como suportes ósseos denso e poroso. Tese (doutorado), PFI/Universidade Estadual de Maringá.
- [174] Weinand, W. R.; Bonadio, T. G. M.; Martins T. M. A.; Pavan, A. J.; Gavazoni, A. Studying the behavior of calcium sulfate: bioativity and solubility in simulated body fluid. *Dental Press Implantology*, 2015.
- [175] Mariucci, V. V. G.; da Cruz, J. A.; Bonadio, T. G. M.; Picolloto, A. M.; Weinand, W. R.; Lima, W. M.; Medina, A. N.; Bento, A. C. Effective Thermal Diffusivity Study of Powder Biocomposites via Photoacoustic Method. *Braz. Journ. of Physics.*, v. 45, p. 525-531, 2015.
- [176] Bonadio, T. G. M.; Freitas, V. F.; Tominaga, T. T.; Miyahara, R. Y.; Rosso, J. M.; Cótica, L. F.; Baesso, M. L.; Weinand, W. R.; Santos, I. A.; Guo, R.; Bhalla, A. S. Polyvinylidene fluoride/hydroxyapatite/β-tricalcium phosphate multifunctional biocom.: potentialities for bone tissue engineering. *Cur. Applied Physics*, v. 17, p. 767-773, 2017.

- [177] da Cruz, J. A., Carvalho, C. C., da Cunha, N. M., Navas, L. M. G. M. M., Walter M. Lima, Weinand, W.R., Medina Neto, A., Sato, F. Aplicação da espectroscopia Raman no estudo da evolução das fases HAp e β TCP na cerâmica bifásica obtida de ossos de peixe em função da idade. V EnBraER, 3-6/12/17, Cam. do Jordão, SP, Brasil.
- [178] ASTM C373-88(1999)-https://www.astm.org/DIGITAL_LIBRARY/index.html.
- [179] JCPDS - International Centre for Diffraction Data of this page and all contents. All Rights Reserved. Conditions of Use. 12 Campus Blvd., Newtown Square, PA U.S.A. Info Contact: Info@icdd.com – Site Contact: webmaster@icdd.com.
- [180] ICSD-www.portaldapesquisa.com.br/databases/sites
- [181] Casa Grande, H. L. . Curso Introductório ao Método Rietveld Maringá-Pr., 2007.
- [182] Siesler, H.; Ozaki, W.; Kawata, Y.; Heise, S. H. M. Near-Infrared Spectroscopy: Principles, Instruments, Applications. Wiley-VCH, 2002.
- [183] Holler, F. J., Skoog, D. A., Crouch, S. R. Princípios de Análise Instrumental-6ª Edição. Artmed Editora S.A. Bookman, 2009.
- [184] Faria, Dalva L. A. de. Entenda o que é espectroscopia Raman. Química viva – Crq-iv, Araraquara, 01 jul. 2011.
- [185] Pasquini, C. Near Infrared Spectroscopy Fundamentals, Practical Aspects and Analytical Applications. Instituto de Química, UNICAMP, Campinas, 2002.
- [186] Rodrigues, A. de G., Galzerani, J. C. (Org.). Espectroscopias de infraverm., Raman e de fotoluminescência: potencialidades e complementaridades. Revista Brasileira de Ensino de Física, São Carlos, v. 34, n. 4, p.1-9, 7 dez. 2012.
- [187] Goodhew P. J., Humphreys J., Beal R. “Electron Microscopy and Analysis”, 3th Edition. Taylor & Francis, London, (2001).
- [188] Padilha, A. F. “Materiais de Engenharia: Microestrutura e Propriedades”, Curitiba, Brasil, (2000).
- [189] Coelho, M. N., Maia, A. O. G., Vieira, S. M. Porque o orifício em uma chapas e dilata de forma igual à própria chapa? C. Br. de E. Fís., v. 34, n. 1, 324-330, abr. 2017.
- [190] Cesarina, S. R., Freitas, Í. A. F. S., Pereira, M. L. G. Pereira, T. C. R. Simões, A. A. L. Influência de Diferentes Processos de Conformação nas Características Finais de Produtos Cerâmicos Ferreira Cerâmica Industrial, 14 (3), Maio/Junho, 2009
- [191] Wendhaused, P. A. P. “Análises térmicas” Apostila do curso de caracterização de materiais III da UFSC.
- [192] Gallagher P. K. “Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry”. Elsevier, Sci. B. V., Amsterdam, (1998).
- [193] Thangamani, N., Chinnakali, K., Gnanam, F. D., The effect of powder processing on densification, microstructure and mechanical properties of hydroxyapatite, Ceramics International, 28, (2002), 355.

- [194] Kittel, Charles. *Introdução à Física do Estado Sólido*. Tradução: Adir M. Luiz. 5ª ed. Rio de Janeiro: Guanabara Dois S.A., 1978.
- [195] Huang, B. X., Wang, K., Church, J. S. and Li, Ying-Sing. Characterization of Oxides on niobium by Raman and infrared spectroscopy. *Electrochimica Acta*, 44, (1999), 2571-2577.
- [196] Ristic M., Popovic S., Music S. Sol-Gel Synthesis and characterization of Nb₂O₅ powders. *Materials Letters*, 58, (2004), 2658.
- [197] Hardcastle, F. D. and Wachs, I. E. Determination of niobium-oxygen bond distances and bond orders by Raman spectroscopy. *Solid St. Ionics* 45, (1991), 201-213.
- [198] Ann Mcconnell, A., Anderson, J. S., Rao, C. N. R. Raman spectra of niobium oxides. *Spectrochimica*, 32 A, (1976), 1067-1076.
- [199] Beattie, R., Gilson, T. R. Oxide Phonon Spectra *Journal of the Chemical Society: Inorganic, Physical Theoretical A*, (1969), 2322 -2327.
- [200] Hyun-Seung Ryu, Kug Sun Hong, Jung-Kun Lee, DeugJoong Kim, JaeHyup Lee, Bong-Soon Chang, Dong-ho Lee, Choon-Ki Lee, Sung-Soo Chung. Magnesia-doped HA/ β -TCP ceramics and evaluation of their biocompatibility. *Bio*. 25 (2004) 393–401.
- [201] German. R. M. “Liquid phase sintering” Plenum Press, Nova York, (1985).
- [202] K. C. Mathai, S. Silva, A. John, S. Solomon, J. K. Thomas. Structural, Optical, and compacrness characteristics of nanocrystalline CaNb₂O₆ synthesized through an auto igniting combustion method. *Adv. in Condensed Matter Physics* (2014) ID 735878.
- [203] Kauppinen J. K, D. J., Moffatt, H. H., Mantsch, D. G., Cameron. Fourier self-deconvolution: A method for resolving intrinsically overlapped bands. *Appl. Spectrosc.* 35, (1981), 271.
- [204] Barth, A., Harris, P. Infrared spectroscopy – Past and Present. In: *Biological and Biomedical Infrared Spectroscopy*, (2), (2009), 1–52.
- [205] Zhou, G. L. Feng, L. Li, F. X. Huang, H. Z. Shen, H. Yang. *Journal of Advanced Dielectrics*. Vol. 7, No. 2, (2017), 1750013, (5 pages), 17J.
- [206] W. Q. Wang, Q. Zhou and D. P. Xu, In situ Raman spectroscopy and X-ray and X-ray diffraction of pressure-induced phase transition in columbite CaNb₂O₆, *J. Alloys Compd.* 579, 267, (2013).
- [207] Husson. E., Repelin Y., Dao N. Q., Brusset H. “Normal coordinate analysis for CaNb₂O₆ of columbite structure” *The Journal of Chemical Physics*, 66 (1977) 5173.
- [208] M. A. Walters, Y. C. Leung, N. C. Blumenthal, R. Z. LeGeros and K. A. Konsker, *J. Inorg. Biochem.* 1990, 39,193-200. 7. C. Rey, *Biomat.*, 1990, 11, 13-15.
- [209] Cimdina, B., Borodajenko, N. Research of Calcium Phosphates Using Fourier Transform Infrared Spectroscopy. *Infrared Spectroscopy – Materials Science, Engineering and Technology Infrared Spectroscopy*, *intech.com*, 2012, 124-148.

- [210] Klein, CPAT, Driessen, AA, De Groot K, van den Hooff, A, Groot K, Biomed J. Biodegradation behavior of various calcium phosphate materials in bone tissue Mater. Res. A 1983, 17, 769-84.
- [211] Yamada S, Heyman D, Bouler J. M, Daculsi G. Osteoclastic resorption of calcium phosphate ceramics with different hydroxyapatite/ β -tricalcium phosphate ratios Biomaterials. 1997, 18, 1037-41.
- [212] Sobczak-Kupiec. A., Wzorek. Z. "The influence of calcination parameters on free calcium oxide content in natural hydroxyapatite". Cer. Internat., 38,(2012), 641–647.
- [213] Rehman, I, Bonfield. Characterization of hydroxyapatite and carbonated apatite by photo acoustic FTIR spectroscopy J. Mater. Sci.: Mat. in Medicine, v. 8, (1997), p. 1-4.
- [214] Cusco, R., R. Guitián, S., Aza de S., Artús L. Differentiation between Hydroxyapatite and β -Tricalcium Phosphate by Means of μ -Raman Spectroscopy. Journal Of The European Ceramic Society, v. 18, p.1301-1305, 1998.
- [215] Penel, G, Leroy, G, Rey, C, Bres, E. Microraman spectral study of the PO_4 and CO_3 vibrational modes in synthetic and biological apatites. Calcified Tissue International, v. 63, (1998), 475-481.
- [216] Nascimento, Adriane do. Estudo de transição de fase no aminoácido L-Leucina por espectroscopia Raman. 2016. 75 f. Dissertação (Mestrado) – Curso de Física, Departamento de Física, Universidade Estadual de Maringá, Maringá-Pr.
- [217] Haack, Micheli de Souza. Identificação e caracterização de materiais por espectroscopia Raman. 2015. 33 f. TCC (Graduação) - Curso de Física, Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.
- [218] Kim, D. H, Hwang, K. H, Lee, J. D, Park, H. C, Yoon, S.Y. Long and short range order structural analysis of *in situ* formed biphasic calcium phosphates. Biomaterials Research, DOI 10.1186/s40824-015/0036/0 (2015).