



EFEITO DA TEMPERATURA DE SINTERIZAÇÃO EM COMPÓSITOS DE MATRIZ HAp REFORÇADOS POR TiO_2 e Nb_2O_5

Raissa de Paula Baraviera¹ (PIBIC/CNPq/FA/UEM), Wilson Ricardo Weinand² (Orientador) e-mail: wilson@dfi.uem.br

Universidade Estadual de Maringá/Centro de Tecnologia¹/
Centro de Ciências Exatas²/Maringá, Pr.

Área: Ciências Exatas e da Terra, Física.

Palavras-chave: Compósitos, hidroxiapatita, pentóxido de nióbio, rutilo

Resumo

Materiais compósitos são de grande importância para área de biomateriais por combinar dois ou mais materiais e obter um material com propriedades superiores a de seus componentes. Neste trabalho foram produzidos compósitos pela técnica da metalurgia do pó (MP) com o objetivo melhorar as propriedades físicas e mecânicas da cerâmica hidroxiapatita (HAp). Foram utilizados como elementos de reforço os componentes pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) e óxido de titânio-rutilo (TiO_2). Os materiais componentes foram misturados na matriz HAp, submetidas a moagem por alta energia, conformados em prensa uniaxial e sinterizados em diversas temperaturas. As técnicas utilizadas para análise e caracterização dos compósitos permitem observar que as propriedades dos compósitos dependem da proporção dos reforços e da temperatura de sinterização. Verificou-se nos estudos *in vitro*, para os compósitos 3HNT e 7HNT, grande nucleação de apatita que é característica de materiais bioativos.

Introdução

A procura por implantes ortopédicos vem aumentando devido ao crescente aumento de doenças degenerativas relacionadas ao tecido ósseo, em razão da maior longevidade e, pela ocorrência de acidentes que levam a lesões traumáticas necessitando de reparos/substituições ósseas. A HAp apresenta propriedades de bioatividade e biocompatibilidade promovendo a regeneração do tecido ósseo (Weinand, 2009). O óxido de titânio (TiO_2) e o pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) possuem propriedades mecânicas adequadas





para uso como biomaterial, grande resistência a corrosão e são biocompatíveis, principalmente o Nb_2O_5 . Estes óxidos podem ser usados tanto como elemento de liga para melhorar a resistência à corrosão, quanto para melhorar a biocompatibilidade de alguns materiais utilizados para implantes (Nascimento, 2011). O objetivo deste trabalho foi estudar o uso potencial de reforços de TiO_2 e de Nb_2O_5 na produção de compósitos de matriz HAp, via MP, e avaliar a bioatividade dos compósitos em fluido SBF (*simulated body fluid*) (Kokubo, 2007).

Materiais e Métodos

A HAp foi obtida via calcinação de ossos de peixe. O TiO_2 (Vetec Química Fina) foi submetido a tratamento térmico (1100°C) para eliminar a fase anatase. O Nb_2O_5 (CBMM) foi tratado termicamente a 1100°C por 3h para se obter a fase M- Nb_2O_5 . Os materiais foram misturados (regra das misturas) nas proporções em vol (%): 70% HAp + 15% Nb_2O_5 + 15% TiO_2 (7HNT); 50% HAp + 25% Nb_2O_5 + 25% TiO_2 (5HNT); 30% HAp + 35% Nb_2O_5 + 35% TiO_2 (3HNT). As misturas foram moídas por 3h a 300 r.p.m., compactadas a 350 MPa e sinterizadas no intervalo de temperatura entre 1060°C e 1200°C . A variação dimensional (VD), a densidade (ρ) e a porosidade (γ) foram determinadas de acordo com o protocolo proposto em (Weinand, 2009). As massas foram aferidas em uma balança Shimadzu AUW220D com acessório specific gravity measurement. Os testes *in vitro* foram realizados de acordo com o protocolo de Kokubo utilizando uma solução com concentração 1.5 SBF (*solution body fluid*). As amostras foram imersas em SBF pelo período de 28 dias renovando o fluido a cada 7 dias e mantidas em um banho térmico a $36,5^\circ\text{C}$. As análises por DRX foram realizadas em um difratômetro Shimadzu XRD-7000. A espectroscopia foi realizada num espectrofotômetro FT-Raman Bruker acoplado a um FTIR Vertex 70V. A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi realizada no Complexo de Centrais de Apoio à Pesquisa (COMCAP-UEM) em um microscópio Shimadzu Super Scan SS-550.

Resultados e Discussão

Na figura 1 (a) são mostrados os resultados da variação dimensional dos compósitos em função da temperatura de sinterização. Observa-se para o compósito 7HNT e para a HAp um aumento da contração em função da temperatura de 5,70% e 6,73%, respectivamente. Para os compósitos 5HNT e





3HNT, observa-se contração até 1100°C da ordem de 10,22% e 11,68%, e para temperaturas superiores ocorre uma expansão na ordem de 3,13% e 2,07%, respectivamente. Essa expansão possivelmente está relacionada ao aumento da porosidade podendo estar associado ao efeito da coalescência de poros.

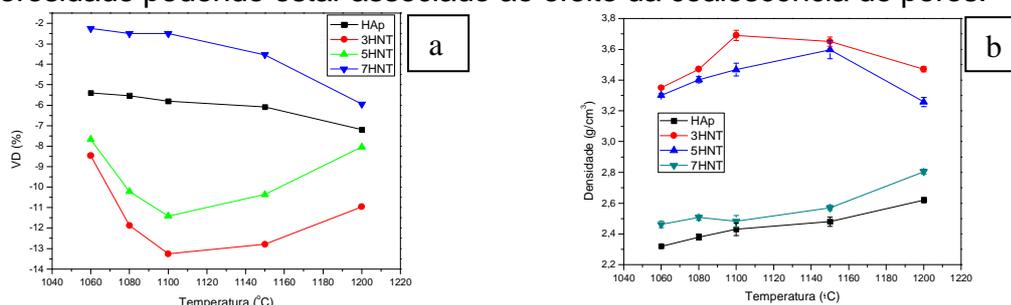


Figura 1: Gráfico da (a) variação dimensional e da (b) densidade dos compostos xHNT e da HAp em função da temperatura de sinterização.

A figura 1 (b) mostra o comportamento da densidade em função da temperatura. Observar-se para HAp e para o composto 7HNT um aumento na densidade da ordem de 11,5% e 14,2%, respectivamente. Os compostos 5HNT e 3HNT mostram um comportamento diferente: no composto 5HNT a densidade apresenta um aumento relativo de 9,1% até 1150°C e a seguir decai para 9,8% até 1200°C; no composto 3HNT há um aumento da densidade na ordem de 8,8% até 1100°C, após essa temperatura a densidade decresce da ordem de 6% até 1200°C. Este comportamento possivelmente está associado à porosidade resultante da liberação de gases no processo de sinterização. A figura 2 mostra os difractogramas de raios-X dos compostos e dos precursores.

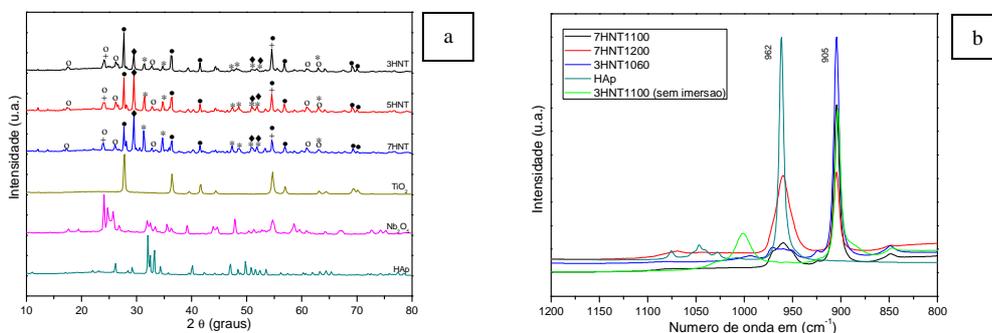


Figura 2: (a) Difractogramas de raio-X dos compostos e dos precursores sinterizados na temperatura de 1060°C: (●) TiO₂, (○) Nb₂O₇Ti, (+) Nb₂O₅, (*) β-TCP, (◆) CaNb₂O₆. (b) Banda 962 cm⁻¹ indicando nucleação de apatita após imersão em SBF.





Observa-se, para todos os compósitos, que as fases estão sobrepostas, dificultando a identificação das mesmas. As fases identificadas foram: TiO_2 (JCPDS-88-1173); Nb_2O_5 (JCPDS-37-1468); β -TCP (JCPDS-09-0169); CaNb_2O_6 (JCPDS-31-0289) e $\text{Nb}_2\text{O}_7\text{Ti}$ (JCPDS-70-2009). Na figura 2(b) são mostrados os espectros Raman das amostras antes e após a imersão em SBF. Podemos observar o surgimento da banda em 962cm^{-1} nas amostras após a imersão em SBF, em relação à amostra sem imersão. Esta banda está relacionada com a formação de apatita em testes *in vitro* e é indicativa de materiais bioativos.

Conclusões

Dos materiais estudados os compósitos 3HNT e 7HNT foram os que apresentaram o maior grau de bioatividade enquanto os compósitos 3HNT e o 5HNT exibiram as melhores propriedades físicas. Este estudo mostra o uso potencial de reforços de TiO_2 e Nb_2O_5 na produção de compósitos de matriz HAp.

Agradecimentos

Os autores agradecem às agências de fomento CNPq e Fundação Araucária.

Referências

Weinand W. R., **Hidroxiapatita natural obtida por calcinação de osso de peixe e sua aplicação na produção de materiais compósitos cerâmicos biocompatíveis**, Doutorado - Programa de Pós-Graduação em Física, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2009.

Nascimento W. J., Bonadio T. G., Weinand, W. R., Lima, W. M., Baesso, M. L., Nanostructured Nb_2O_5 -natural hydroxyapatite formed by the mechanical alloying method: A bulk composite. **Journal Applied. Physics**, v. 101, n. 8, 084701, 2011.

Leonor, I. B., Kim, H., Balas, F., Kawashita, M., Reis, R. L., Kokubo, T., Nakamura, T., Surface potential change in bioactive polymer during the process of biomimetic apatite formation in a simulated body fluid. **Journal of Materials Chemistry**, v 17, p 4057- 4063, 2007.

