

# Produção e caracterização de grânulos de biomateriais HA, HA/SiO<sub>2</sub> e KNN

Pedro de Farias Vanzan<sup>1</sup>, Suzana Noronha Ferreira Ribeiro<sup>1</sup>, Amal Elzubair<sup>1</sup>, Marcelo Henrique Prado da Silva<sup>\*1</sup>

<sup>1</sup>Instituto Militar de Engenharia (IME)

Praça General Tibúrcio, 80 – Urca, Rio de Janeiro (RJ), Brasil

[\\*marceloprado@ime.eb.br](mailto:marceloprado@ime.eb.br)

**RESUMO:** O reparo e a substituição de tecido lesado ou perdido é um problema de extrema importância para a medicina contemporânea. A hidroxiapatita,  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ , (HA), é a biocerâmica mais similar à fase inorgânica do tecido ósseo, além de ser bioativa. Hidroxiapatitas com substituições iônicas parciais e outras biocerâmicas bioativas são adotadas como enxertos ósseos sintéticos. Estes podem ser produzidos em diferentes formas, tais como microesferas, arcabouços porosos ou grânulos. Neste trabalho, HA parcialmente substituída com sílica biogênica e niobato de sódio e potássio (KNN) foram sintetizados e processados sob a forma de grânulos. Os materiais foram calcinados, prensados e sinterizados, posteriormente sendo moídos e peneirados. As amostras foram caracterizadas por difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia por dispersão de energia (EDS). Os resultados mostraram a presença de poros micrométricos e nanométricos nas amostras de HA, com maior porosidade naquelas com maior porcentagem da sílica.

**PALAVRAS-CHAVE:** Hidroxiapatita. Piezeletricidade. Biomateriais. Grânulos.

## 1. Introdução

**O**s biomateriais são materiais biocompatíveis, naturais ou sintéticos, e podem pertencer a qualquer uma das classes de metais, cerâmicas, polímeros ou compósitos. Eles devem ser capazes de substituir parcial ou completamente órgãos ou funções do corpo humano. Os biomateriais metálicos são utilizados em aplicações estruturais, onde a resistência à tração, compressão, flexão e torção são requeridas. Como exemplo, os implantes ortopédicos e odontológicos são projetados de forma que os metais ou ligas metálicas cumpram a função de acordo com a aplicação e o sítio hospedeiro [1]. Uma aplicação de biomaterial metálico não estrutural envolve os “stents” com efeito memória de forma, que são estruturas metálicas flexíveis inseridas no corpo humano após serem deformadas plasticamente, e então, quando atingem a temperatura corpórea, retomam a sua forma original [2].

**ABSTRACT:** Repair and replacement of damaged or lost tissue is a problem of utmost importance for contemporary medicine. Hydroxyapatite,  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ , (HA), is the bioceramic most similar to the inorganic phase of bone tissue, besides being bioactive. Hydroxyapatites with partial ionic substitutions and other bioactive bioceramics are adopted as synthetic bone grafts. These grafts can be produced in different forms, such as microspheres, porous scans, or granules. In this work, HA partially replaced with biogenic silica and sodium-potassium niobates (KNN) were synthesized and processed in the form of granules. The materials were calcined, pressed, sintered, later being ground and sieved. The samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersion spectroscopy (EDS). The results showed the presence of micrometric and manometric pores in the HA samples, with higher porosity in the samples with higher percentage of silica.

**KEYWORDS:** Hydroxyapatite. Piezoelectricity. Biomaterials. Granules.

As cerâmicas biocompatíveis, ou biocerâmicas, são utilizadas em aplicações diversas. Os tipos inertes, ou bioinertes, são utilizados quando a inércia química é um requisito fundamental. De modo geral, são muito duras e resistentes à abrasão. A alumina,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , e a zircônica,  $\text{ZrO}_2$ , são exemplos de biocerâmicas bioinertes, utilizadas em próteses de cabeça de fêmur, onde a inércia química, bem como a resistência à abrasão e à dureza são requisitos relevantes [3]. As biocerâmicas bioativas, por outro lado, têm a capacidade de se ligar quimicamente ao osso. Por esse motivo, são utilizadas como recobrimentos bioativos sobre implantes metálicos, fornecendo a interface de ligação química entre o tecido ósseo e o implante metálico, que cumpre a função estrutural que a biocerâmica não cumpriria [4].

Os biovidros, ou vidros biocompatíveis, são frequentemente elencados no grupo das biocerâmicas, uma vez que são formados por átomos de elementos

metálicos e não metálicos. Além disso, ao sofrerem tratamentos térmicos, podem se tornar parcialmente cerâmicos, ou vitrocerâmicos, e, ainda, se cristalizar totalmente, dando origem a biocerâmicas. Os biovidros bioativos também podem ser utilizados como recobrimentos de implantes metálicos.

Entre as biocerâmicas bioativas, as pesquisas em materiais à base de fosfatos de cálcio vêm se destacando, por apresentarem resultados promissores no reparo de defeitos ósseos. As biocerâmicas bioativas encontram aplicações em tratamentos traumatólogicos para regeneração, cicatrização e reconstituição óssea. A sua biocompatibilidade é um resultado direto da composição química. A hidroxiapatita,  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ , é a biocerâmica mais utilizada como enxerto ósseo sintético, pois é bioativa, ou seja, capaz de se ligar quimicamente ao osso. Adicionalmente, substituições iônicas alteram sua taxa de bioreabsorção em meio biológico. A síntese de hidroxiapatitas com substituições é um assunto muito estudado, uma vez que o osso humano é um material compósito à base de colágeno e nanopartículas de hidroxiapatita, com substituições de íons como  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{Na}^+$  [5].

Biovidros adicionados à hidroxiapatita durante o processo de sinterização dão origem às hidroxiapatitas reforçadas com vidro. Se esses biovidros forem silicáticos, o silício ou o grupo silicato podem entrar na estrutura da hidroxiapatita [6,7]. O dióxido de silício ou sílica ( $\text{SiO}_2$ ), na sua forma amorfa, vem sendo utilizado em aplicações médicas e odontológicas, pois a presença da sílica na composição de um biomaterial contribui com a bioatividade [8]. Isso está diretamente relacionado à facilidade de o material formar pontes de na presença da sílica em meios biológicos [8].

Outras questões relacionadas à sinterização de hidroxiapatitas reforçadas com vidros envolvem a presença de fase líquida, a possibilidade de substituições iônicas durante o processo e a decomposição da hidroxiapatita em fases mais solúveis *in vitro* e *in vivo*.

A sinterização em presença de fase líquida é um pressuposto da produção de compósitos de hidroxiapatitas reforçadas com biovidro. O reforço é proveniente da maior densificação alcançada pela adição do pó de biovidro. Ao fundirem-se, o biovidro molha as partículas de hidroxiapatita e as forças de capilaridade promovem a

densificação. Além disso, há um incremento nos mecanismos difusoriais, uma vez que a difusão no estado líquido é muito mais efetiva do que a no estado sólido. Uma vez que a densificação ocorre por mecanismos difusoriais que aproximam os centros de massa das partículas de pó cerâmico, amostras de GR-HA tendem a ser mais densas do que as de HA prensadas e sinterizadas nas mesmas condições.

Aditivos de sinterização podem reagir com o pó cerâmico majoritário de várias formas: dando origem a uma nova fase, promovendo substituições iônicas parciais na fase majoritária, ou até mesmo se mantendo como uma segunda fase não solúvel na fase majoritária [9]. Uma vez que a estrutura da hidroxiapatita admite substituições de grupos aniônicos e catiônicos, a utilização de biovidros como aditivos de sinterização (reforço) ao pó de hidroxiapatita é uma estratégia para a síntese de hidroxiapatitas parcialmente substituídas [10]. Dependendo da composição do biovidro, grupos catiônicos e/ou aniônicos podem promover substituições parciais ou totais na estrutura da HA [10].

Propriedades da hidroxiapatita, como bioatividade, estabilidade térmica e taxa de biorreabsorção *in vivo* e *in vitro* são diretamente relacionadas à cristalinidade e a substituições catiônicas e aniônicas na rede cristalina da HA [10]. Substituições catiônicas e aniônicas alteram a cristalinidade da HA em função da criação de defeitos na rede. As substituições com íons  $\text{F}^-$  e  $(\text{CO}_3)^{2-}$  têm efeitos opostos na cristalinidade: enquanto a substituição de grupos  $(\text{OH})^-$  por ânions  $\text{F}^-$  aumenta a cristalinidade, substituições dos mesmos grupos  $(\text{OH})^-$  por grupos aniônicos  $(\text{CO}_3)^{2-}$  diminuem a cristalinidade da HA – este efeito é observado também quando grupos  $(\text{CO}_3)^{2-}$  substituem grupos  $(\text{PO}_4)^{3-}$  [10]. Isso explica porque as fluorapatitas são mais cristalinas do que as carbonato apatitas.

Entre os elementos químicos com relevância biológica, o silício se destaca por favorecer a biominalização, tendo importante papel no metabolismo ósseo [8, 11]. O silício é, portanto, um dos elementos estudados em substituição parcial na estrutura da hidroxiapatita e biovidros. Na hidroxiapatita, os grupos silicato,  $(\text{SiO}_4)^{4-}$ , substituem parcialmente os grupos fosfato,  $(\text{PO}_4)^{3-}$ . Muitos autores estabelecem o limite de 5 %p/p Si (aproximadamente, 1.7 mol de Si/1 mol de HA). As

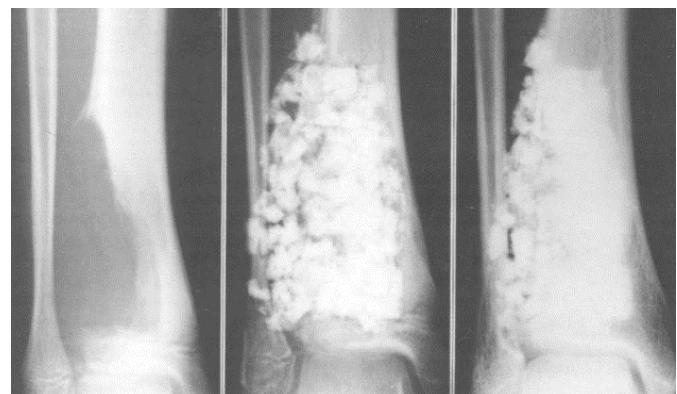
adições de silício introduzem defeitos na estrutura da HA, induzindo à decomposição em fases como fosfato tricálcico,  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , após sinterização [11].

A cristalinidade da hidroxiapatita é afetada pelas substituições iônicas e atinge diversas propriedades, entre elas a bioatividade. Quanto mais cristalina, menos bioativa e menor será a taxa de reabsorção *in vivo* e *in vitro*. Por esse motivo, as fluorapatitas são menos bioativas e apresentam baixas taxas de biorreabsorção *in vivo* e *in vitro* [12]. A estabilidade térmica também é dependente da cristalinidade: quanto mais cristalina, mais estável termicamente a HA será. Portanto, a sinterização de hidroxiapatitas com diferentes graus de cristalinidade, à mesma temperatura, pode dar origem a diferentes fases. Hidroxiapatitas altamente cristalinas são também altamente estáveis termicamente, aumentando a temperatura de decomposição térmica da HA. Por outro lado, substituições que causem redução de cristalinidade reduzem a temperatura de decomposição térmica da HA. Como exemplo, a sinterização de fluorapatita e carbonato apatita, à mesma temperatura, pode gerar fluorapatita altamente cristalina como única fase, na amostra de fluorapatita sinterizada, e hidroxiapatita e fosfato tricálcico, na amostra de carbonato apatita sinterizada [13]. Esses efeitos mostram que os compósitos GR-HA podem ser mais ou menos bioativos do que a HA pura; mais ou menos biorreabsorvíveis *in vivo* e *in vitro* do que a HA pura; constituídos por diferentes fases, como HA, HA parcialmente substituída, fosfato tricálcico ortorrômbico ( $\alpha$ -TCP) ou fosfato tricálcico romboédrico ( $\beta$ -TCP), entre outras [14]. Comparando a hidroxiapatita com fosfatos tricálcicos, a ordem de biorreabsorção *in vivo* e *in vitro* é:  $\alpha$ -TCP> $\beta$ -TCP>HA.

Cerâmicas à base de fosfatos de cálcio bifásicos, contendo HA +  $\beta$ -TCP, ou trifásicos, contendo HA +  $\alpha$ -TCP +  $\beta$ -TCP, são uma estratégia para o desenvolvimento de enxertos ósseos aloplásticos (sintéticos). Os enxertos ósseos podem ser autógenos, quando provêm do próprio paciente; alógono, quando vêm de doadores da mesma espécie; xenógenos, quando têm origem em animais de outra espécie; e aloplásticos ou sintéticos [15]. Os enxertos aloplásticos apresentam a vantagem, sobre os alógenos e xenógenos, de não serem vetores transmissores de patógenos. Os enxertos autógenos são considerados o padrão ouro para reparo ósseo, pois

carregam fatores de crescimento do próprio doador. Esses enxertos são osteoindutores, capazes de induzir a diferenciação de células indiferenciadas em osteoblastos. Entretanto, lesões extensas necessitariam a criação de um defeito extenso no doador, o que representa uma morbidade [16]. As biocerâmicas mais utilizadas como enxertos aloplásticos são a HA, fosfato de cálcio bifásico (HA + TCP) e os biovidros.

**Fig. 1** - Regeneração óssea com ajuda de enxerto contendo HA. Fonte [17].



(a) (b) (c)

A Figura 1 ilustra a utilização de um enxerto aloplástico no reparo de um defeito ósseo. Dessa forma, apresenta, em (a), um defeito ósseo; em (b), pode-se observar o defeito logo após o preenchimento com grânulos de HA; e, em (c), observa-se a imagem radiográfica do defeito logo após a cirurgia, bem como 3 anos depois. [17]. A última geração de enxertos aloplásticos abrange grânulos e arcabouços porosos de biocerâmicas bioativas, biorreabsorvíveis e, preferencialmente, osteoindutoras. Estudos recentes apresentam biocerâmicas piezoelétricas como uma nova alternativa aos fosfatos de cálcio e biovidros [18]. Estudos *in vivo* indicam que a estimulação elétrica de corrente contínua aplicada a um local de implante melhora a osseointegração do implante em estágio inicial e a resistência interfacial, além disso, aumenta a formação de tecido ósseo. Materiais piezoelétricos podem ser usados para mimetizar a capacidade do osso de gerar potenciais elétricos, sob ação de uma carga mecânica, sem a necessidade de uma fonte de energia externa

[18]. As biocerâmicas bioativas e piezoelétricas, como os niobatos de sódio – que são potássio –, unem bioatividade e piezoelectricidade, uma combinação única de propriedades que mostra o potencial do KNN como candidato para enxerto aloplástico [18].

Neste trabalho, grânulos de hidroxiapatita pura, (HA0), hidroxiapatita com sílica biogênica, (HA5) e (HA10), e KNN foram produzidos e caracterizados.

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

Os materiais utilizados foram: pós de HA; sílica,  $\text{SiO}_2$ ; pós de KNN calcinados a diferentes temperaturas; e esferas de cera de polietileno (Licowax PE 830 da Clariant). A sílica utilizada no trabalho é proveniente da esponja de água doce da espécie Metaniareticulata, coletada na região amazônica. Os pós da HA foram misturados com 5% a 10% do peso de sílica.

O método de obtenção da hidroxiapatita baseou-se na precipitação em meio aquoso de uma solução precursora contendo cátions,  $\text{Ca}^{2+}$ , e ânions,  $(\text{PO}_4)^{3-}$ , com controle de pH em temperatura ambiente. A rota de síntese é descrita por [19]. Esse método envolve reações aquosas entre os precursores do fosfato e do cálcio, com controle de e temperatura da solução. Primeiramente, foi preparada uma suspensão de hidróxido de cálcio 0,5M, , sob agitação magnética; em seguida, uma solução 1M, (ácido lático), também sob agitação magnética, e adicionada à primeira suspensão. Uma solução de 0,3M, (ácido fosfórico), foi preparada, sob agitação magnética, e adicionada à mistura lentamente, a uma taxa de . A solução final foi denominada solução precursora. Após 24 horas em agitação, adicionou-se uma solução de hidróxido de sódio, , para ajuste do da solução ao valor de 12, permitindo a precipitação da hidroxiapatita. O precipitado resultante foi envelhecido por 24 horas, sem agitação, e filtrado em papel filtro, com sistema de vácuo e ressuspensão dos precipitados filtrados em água deionizada em abundância, para a retirada do NaOH remanescente. Nessa etapa, foi alcançado o 7. O precipitado foi retirado do filtro e seco em estufa a 60°C durante 24 horas.

Para incorporação da sílica na hidroxiapatita, foi utilizada uma rota que se baseia na produção de um

compósito contendo hidroxiapatita obtida pelo método de precipitação em meio aquoso e sílica proveniente da esponja de água doce calcinada. Foram utilizadas cinco diferentes porcentagens para a produção de uma barbotina à base de hidroxiapatita, sílica biogênica, água e polietilenoglicol (PEG). Após a obtenção do compósito em forma de pasta, com as cinco composições diferentes, realizou-se a impregnação dessa pasta em esponjas poliméricas, que funcionam como arcebouço poroso para a impregnação da pasta cerâmica. As esponjas poliméricas foram imersas na pasta por 12 horas, após esse processo foram retiradas e encaminhadas para tratamento térmico, com taxa de aquecimento de 0,5°C/min até 550°C, com permanência em patamar de 550°C durante 2 horas para a eliminação do PEG e outros aditivos orgânicos, quando há.

A síntese do KNN foi realizada pelo método sol gel. A princípio, segundo o método proposto por Jigong et al. [8], a síntese pelo método sol gel foi escolhida pela simplicidade e pelo nível de homogeneidade que o material final apresenta. Foram usados como matéria-prima: carbonato de potássio, ; carbonato de sódio, ; óxido de nióbio (V), e ácido cítrico, . Os carbonatos pesados foram dissolvidos em água deionizada e agitados por 20 minutos. O ácido cítrico foi dissolvido em água deionizada em um bêquer e, então, adicionado à solução de carbonatos. Uma pequena quantidade de uma solução de amônia foi gotejada para ajustar o e formar o sol. Óxido de nióbio (V) foi adicionado ao sol e a mistura foi moída utilizando bolas de alumina por 8 horas. A pasta (Figura 3) foi seca a 120°C para formar o xerogel. O xerogel resultante foi calcinado nas diferentes temperaturas de 650°C, 700°C e 750°C por 2 horas para obter os pós.

Os pós foram misturados individualmente com esferas de cera de polietileno, em uma proporção volumétrica de 65% (v/v) e 35% (v/v) de pó. A etapa seguinte foi a prensagem dos pós, sendo aplicada pressão de 50MPa por 1 minuto. Os corpos verdes das amostras foram sinterizados, com rampa de aquecimento até 550°C, para eliminação das esferinhas de PE, com taxa de aquecimento de 0,5°C/min, permanência de 2 horas em 550°C. A sinterização ocorreu a uma taxa de 3°C/min até a temperatura de sinterização de 1100°

com permanência de 1 hora em 1100°C. As pastilhas sinterizadas foram moídas e, posteriormente, peneiradas com tamanhos de grânulos entre 0.18mm e 0.71mm. Finalmente, a estrutura dos grânulos produzidos foi caracterizada por DRX em um difratômetro X'PERT PRO MRD, PANalytical, operando com fonte de cobalto-CoK<sub>α</sub> ( $\lambda=1,789\text{ \AA}$ ), corrente de 30 mA e voltagem de 40 kV, varredura de 10 a 80° 2θ e um passo de 0,02 segundos. As análises qualitativas de fases das amostras foram realizadas com o software HighScore Plus. A morfologia e a composição química dos grânulos foram avaliadas utilizando-se um microscópio eletrônico de varredura, com fonte de emissão de campo (MEV-FEG), modelo QUANTA 250 FEG da fabricante FEI, acoplado com espectrômetro de dispersão de energia (EDS), modelo Bruker 6-60.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

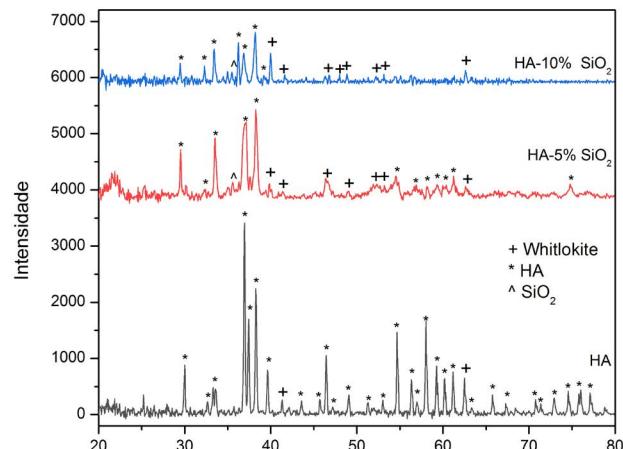
#### 3.1 Análise em DRX

Os resultados das análises por DRX nas amostras de HA e HA parcialmente substituídas com SiO<sub>2</sub>, após sinterização a 1100°C, são apresentados na Figura 2. Observou-se que as amostras sem adição de sílica biogênica apresentaram uma única fase: hidroxiapatita (HA). As amostras que receberam 5%p/p e 10%p/p de SiO<sub>2</sub> tiveram presença de whitlockita, Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, e sílica, SiO<sub>2</sub>. Esses resultados comprovam o efeito da adição de sílica biogênica na estabilidade térmica da HA, uma vez que as amostras que receberam adição dessa substância exibiram transformação de fase após sinterização a 1100°C, enquanto as amostras de HA pura exibiram uma única fase, hidroxiapatita, após o tratamento térmico na mesma temperatura. Esse resultado corrobora os estudos que apontam o efeito da adição de sílica à HA.

Observou-se, ainda, que a fase HA mostrou picos menos intensos e mais largos nas amostras que receberam adição de sílica biogênica. Este resultado corrobora o efeito de substituições iônicas com grupos (SiO<sub>4</sub>)<sup>4-</sup> na cristalinidade da HA [11]. Esses autores reportam a criação de defeitos na estrutura da HA, em decorrência de substituições de grupos (PO<sub>4</sub>)<sup>3-</sup> por grupos (SiO<sub>4</sub>)<sup>4-</sup>. De fato, [21] reportaram a criação de vacâncias de grupos (OH)<sup>-</sup> devido à necessidade do

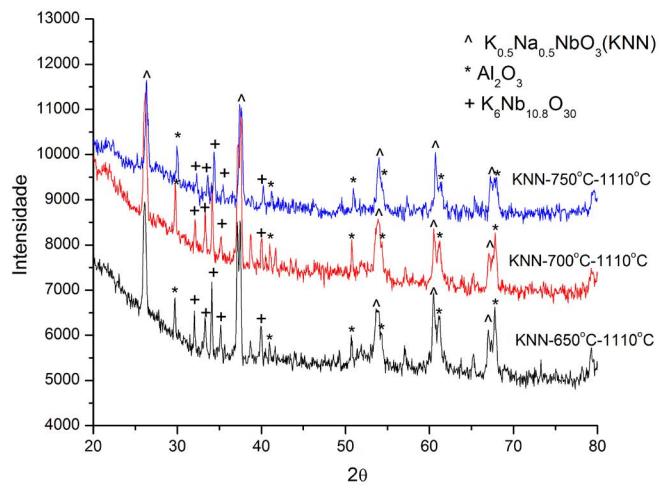
reequilíbrio de cargas, já que há diferença entre as cargas dos grupos (PO<sub>4</sub>)<sup>3-</sup> e grupos (SiO<sub>4</sub>)<sup>4-</sup>. A divergência entre os raios iônicos das espécies envolvidas também contribui para a geração e tensões na rede da HA e, consequentemente, redução da cristalinidade observada em amostras com substituições iônicas.

**Fig. 2** - Difratograma de raios X das amostras de HA com e sem adição de sílica biogênica.



Os resultados das análises por DRX nas amostras de KNN são apresentados nas Figuras de 3 a 5. Foram identificadas três fases: K<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>NbO<sub>3</sub>, K<sub>6</sub>Nb<sub>10.8</sub>O<sub>30</sub> (KNN) e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, sendo o KNN a fase majoritária. Observaram-se alguns picos correspondentes à presença de alumina, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Esse resultado provavelmente está associado ao processo de moagem durante a síntese.

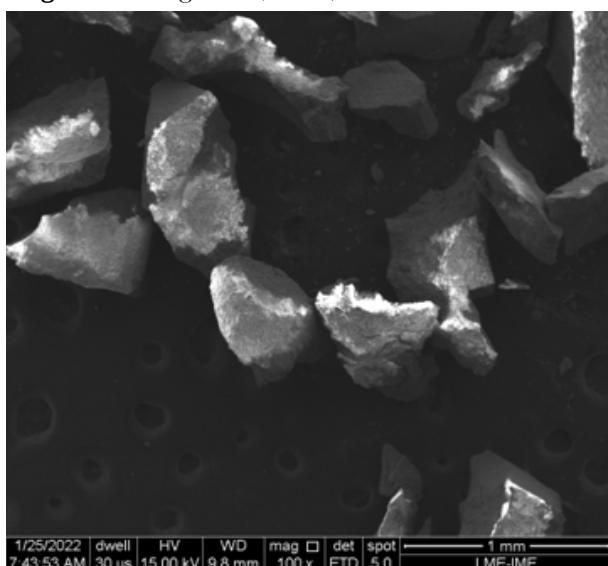
**Fig. 3** - Difratogramas de raios X das amostras de KNN.



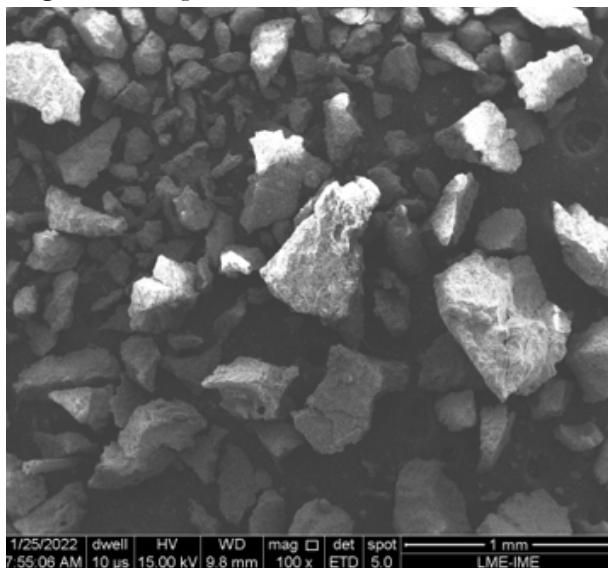
### 3.2 Análise em MEV

Os resultados das análises das amostras de HA por microscopia eletrônica de varredura com fonte de emissão de campo (MEV-FEG) são apresentados nas Figuras de 4 a 9. Essas figuras mostram que o tamanho dos grânulos se situou na faixa prevista pelo peneiramento. Um aumento na porosidade, à medida que se aumenta a porcentagem da sílica, pode ser visto nas Figuras de 7 a 9.

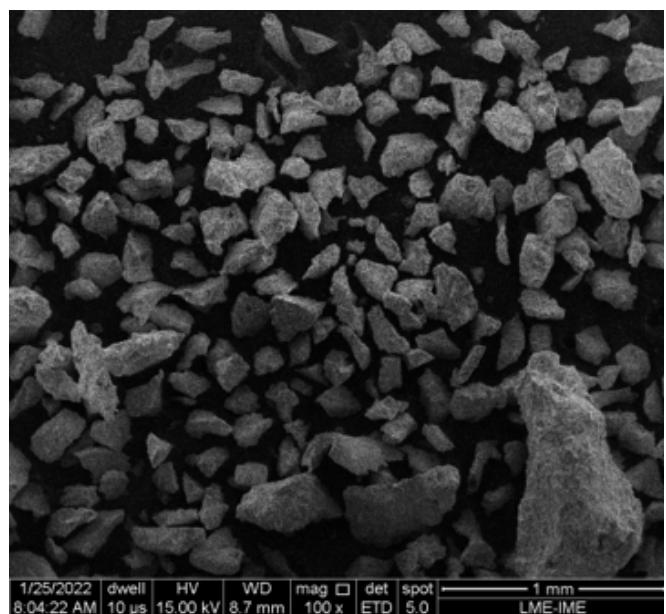
**Fig. 4** - Micrografia (MEV) da amostra HA0 - 100X.



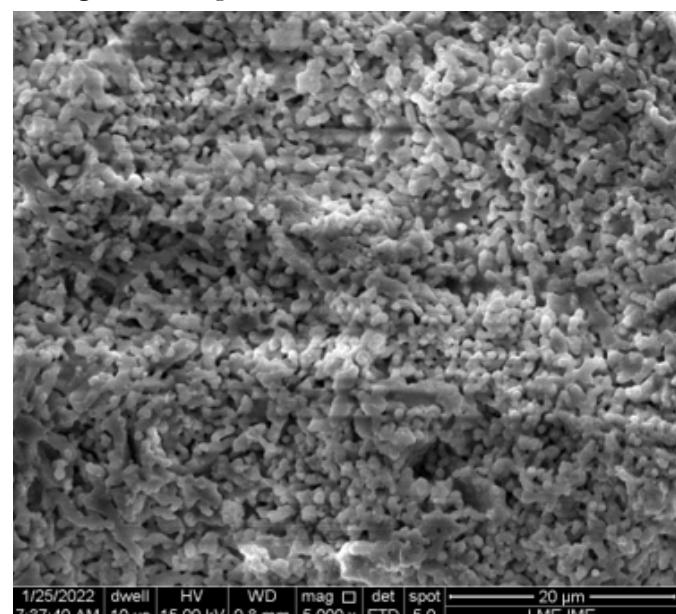
**Fig. 5** - Micrografia (MEV) da amostra HA5 - 100X.



**Fig. 6** - Micrografia (MEV) da amostra HA10 - 100X.

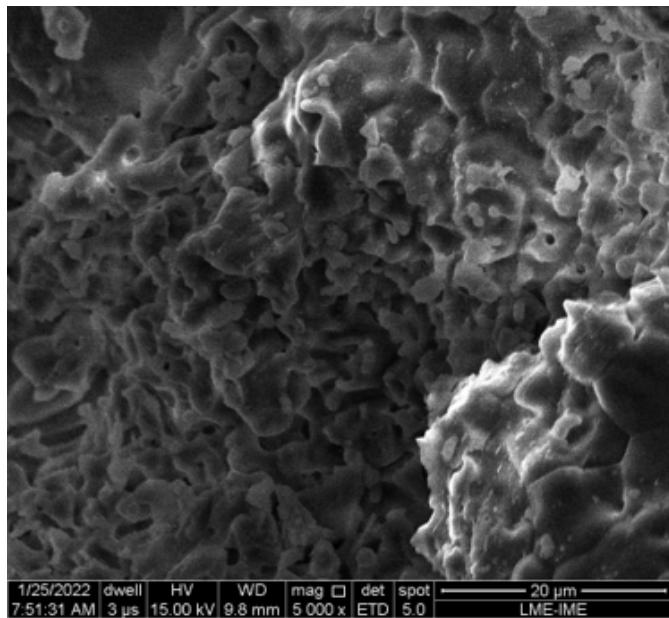


**Fig. 7** - Micrografia (MEV) da amostra HA0- 5000X.

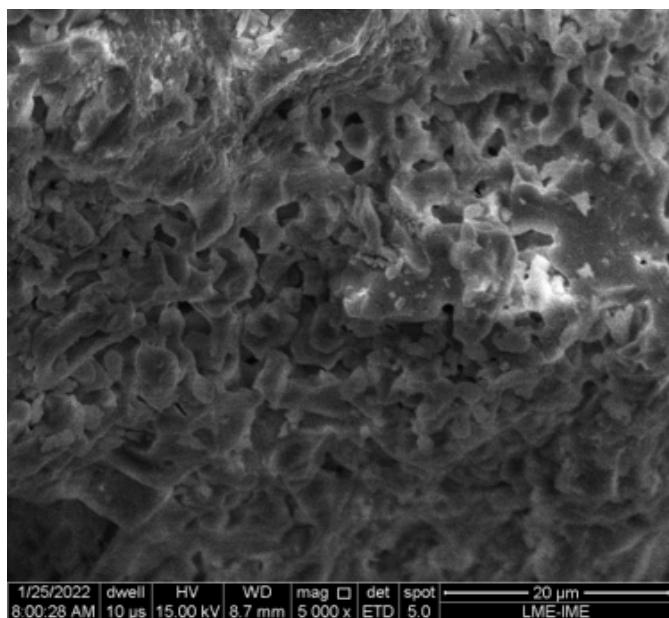


Os resultados das análises em MEV das amostras de KNN são apresentados nas Figuras de 10 a 15. As figuras de 10 a 12 também confirmaram a faixa de tamanhos de partículas, de acordo com o processo de peneiramento. As figuras de 12 a 15 revelaram alterações nas morfologias dos grânulos, com aumento da temperatura de calcinação.

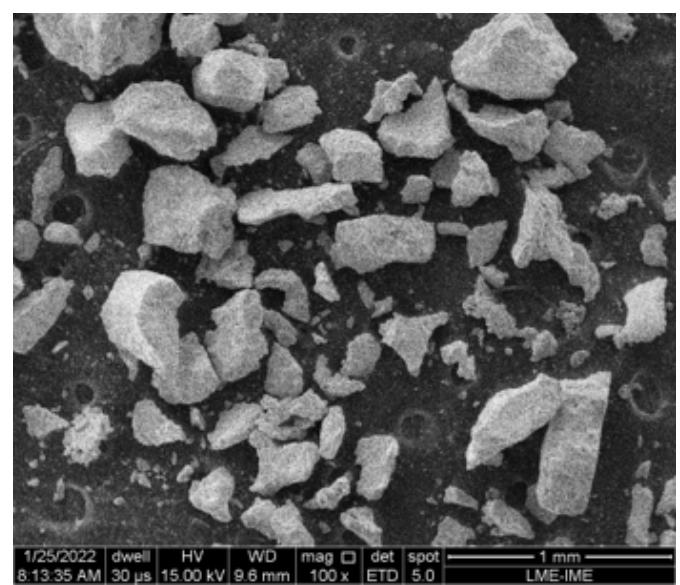
**Fig. 8** - Micrografia (MEV) da amostra HA5 - 5000X.



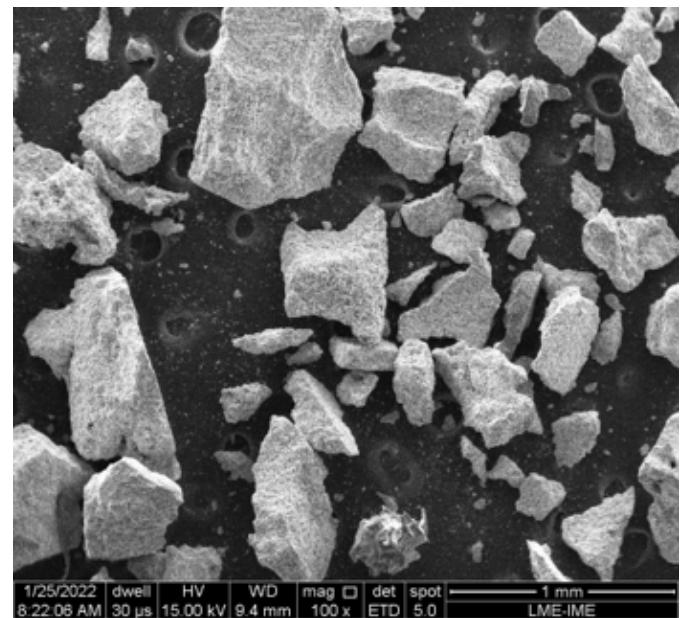
**Fig. 9** - Micrografia (MEV) da amostra HA10 - 5000X.



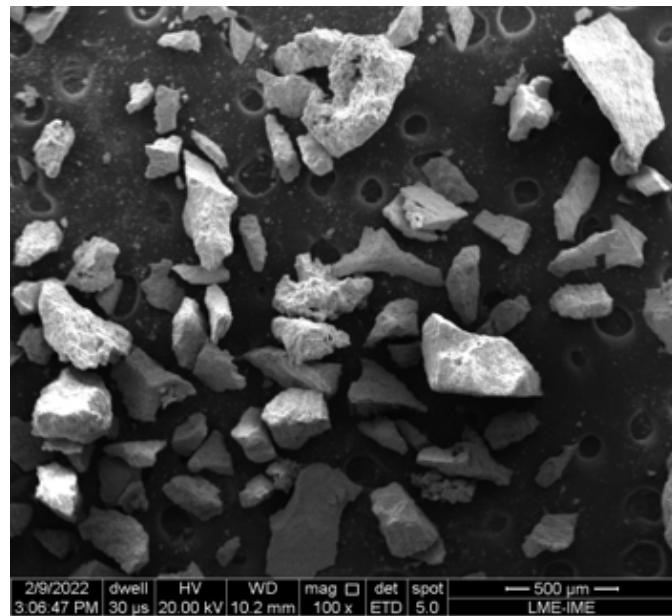
**Fig. 10** - Micrografia (MEV) da amostra KNN650 - 100X.



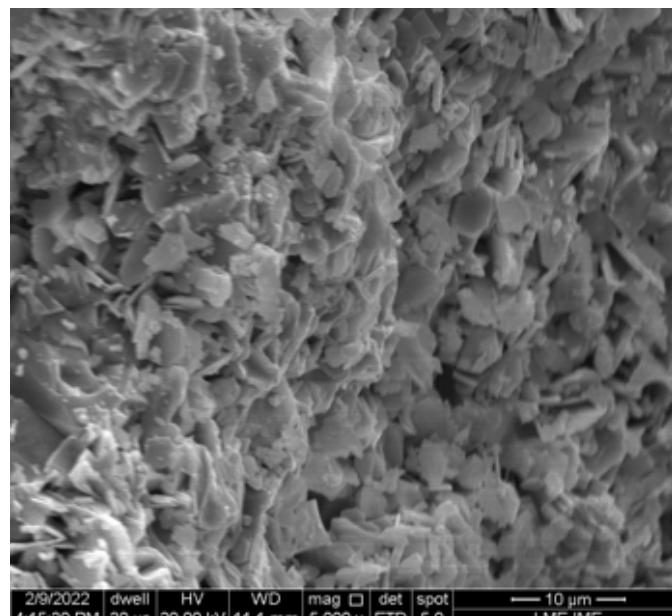
**Fig. 11** - Micrografia (MEV) da amostra KNN700 - 100X.



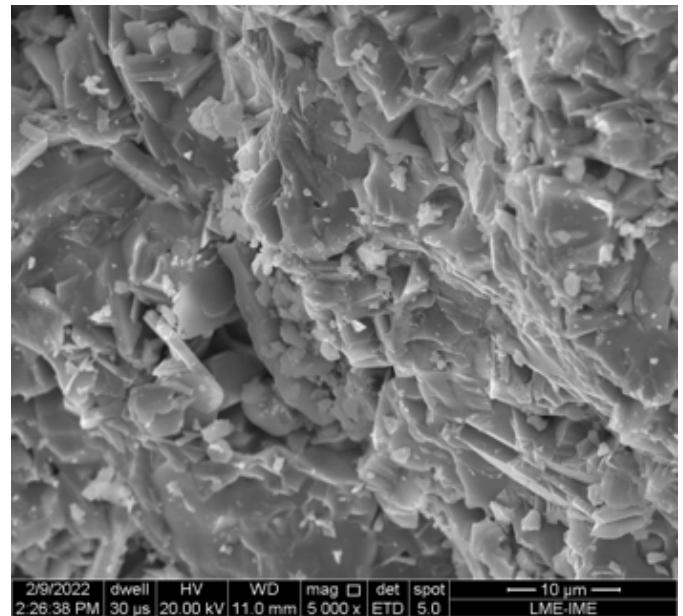
**Fig. 12** - Micrografia (MEV) da amostra KNN750 - 100X.



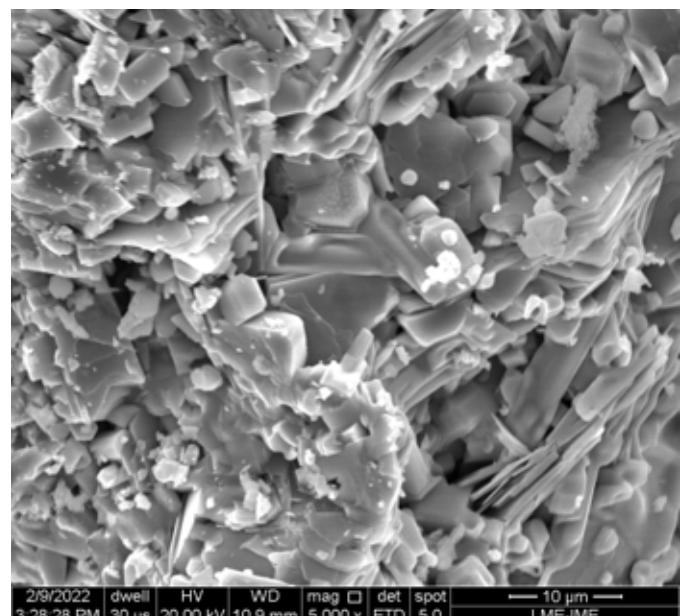
**Fig. 13** - Micrografia (MEV) da amostra KNN650 - 5000X.



**Fig. 14** - Micrografia (MEV) da amostra KNN700 - 5000X.



**Fig. 15** - Micrografia (MEV) da amostra KNN750 - 5000X.

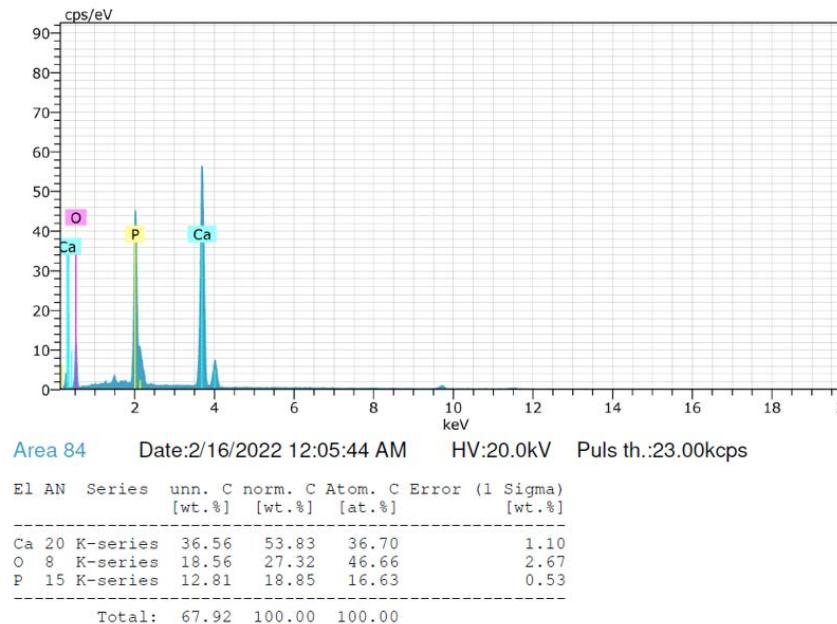


### 3.2 Análise em EDS

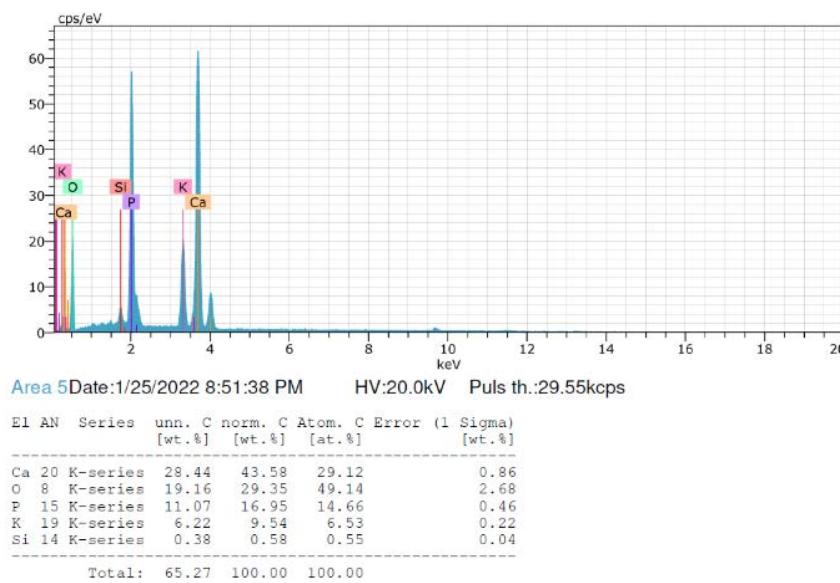
As análises por espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS), nas amostras de HA, confirmaram a presença dos elementos Ca, P e O, como mostrado no espectro apresentado na Figura 16. Nesta

mesma figura, uma tabela com as frações atômicas e em peso também é apresentada. Entretanto, cumpre salientar que a EDS é uma técnica de análise química semiquantitativa. Apesar dessa limitação, os resultados das análises por EDS corroboraram os resultados obtidos pelas análises em DRX nas amostras de HA.

**Fig. 16** - Espectro de EDS da amostra HA0.

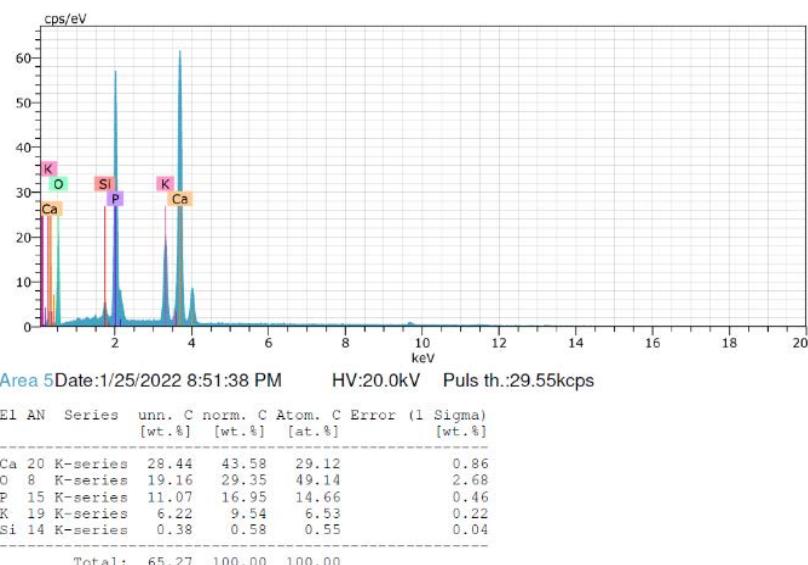


**Fig. 17** - Espectros de EDS da amostra HA5.

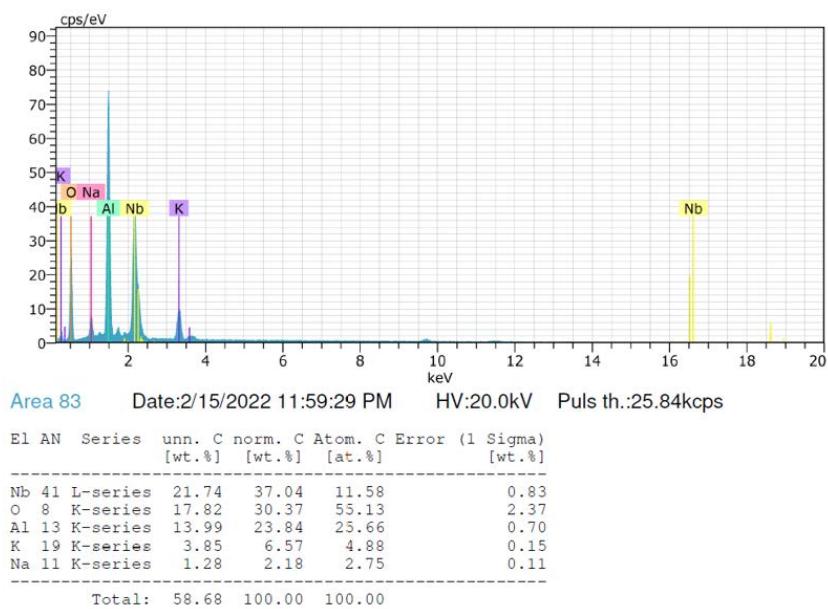


Os resultados das análises por EDS nas amostras de HA com adição de sílica biogênica revelaram a presença dos elementos Ca, P, O e Si, como mostrado nas Figuras 17 e 18. Esse resultado corrobora os resultados obtidos nas análises por difratometria de raios X das amostras de HA que receberam adição de sílica biogênica, uma vez que todas as amostras apresentaram a fase  $\text{SiO}_2$ .

**Fig. 18** - Espectro de EDS da amostra HA10.



**Fig. 19** - Espectro de EDS da amostra KNN650.



Os resultados das análises por EDS nas amostras de KNN revelaram a presença dos elementos K, Na, Nb, O e Al, como mostrado na Figura 18. Esse resultado corrobora o resultado obtido na análise por difratometria de raios X, que revelou a presença da fase  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . De fato, observaram-se a presença dos elementos Al e O nos espectros de EDS das amostras de KNN.

## 4. conclusões

Ao comparar os grânulos de HA entre si, observou-se um aumento na porosidade, bem como da quantidade da sílica. Essa característica é uma vantagem para a aplicação como enxerto, uma vez que o aumento de área específica decorrente do aumento de porosidade contribui para a bioatividade do composto, além de permitir a permeação de fluidos corpóreos. As análises feitas para os grânulos de KNN indicaram que não houve transformações de fases nas temperaturas de calcinação. Após sinterização a 1100°C, as três amostras apresentaram as três fases:  $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ ,  $K_6Nb_{10.8}O_{30}$

## Referências

- [1] GORAINOV, V.; COOK, R.; LATHAM, J. M.; DUNLOP, D. G.; OREFFO, R. O. C. Bone and metal: An orthopaedic perspective on osseointegration of metals. *Acta Biomaterialia*, v. 10, n. 10, p. 4043-4057, 2014.
- [2] MAY, A.; SELMAIER, M.; HOCHBERGER, J.; GOSSNER, L.; MÜHLDORFER, S. HAHN, E. G., ELL, C. Memory metal stents for palliation of malignant obstruction of the oesophagus and cardia. *Gut*, v. 37, n. 3, p. 309-313, 1995.
- [3] ALVES, H. L. R., STAINER, D., BERGMANN, C. P. Método alternativo para fabricação de cabeça femoral cerâmica para próteses de quadril. *Revista Brasileira de Engenharia Biomédica*, v. 20, n. 2-3, p. 81-88, 2004.
- [4] RIGO, E. C. D. S.; OLIVEIRA, L. C.; SANTOS, L. A.; BOSCHI, A. O.; CARRODEGUAS, R. G. Implantes metálicos recobertos com hidroxiapatita. *Revista Brasileira de Engenharia Biomédica*, v. 15, n. 1-2, p. 21-29, 1999.
- [5] HENCH, L. L. Biomaterials: a forecast for the future. *Biomaterials*, v. 19, n. 16, p. 1419-1423, 1998.
- [6] FARZADI, A.; SOLATI-HASHJIN, M.; BAKHSHI, F. Synthesis and characterization of hydroxyapatite/β-tricalcium phosphate nanocomposites using microwave irradiation. *Ceramics International*, v. 37, n. 1, p. 65-71, 2011.
- [7] PUPIO, F. SANTOS, R.B.M., CAMARGO, N.H.A., DELIMA, S.A., GEMELLI, E. Síntese e caracterização de pós nanocompósitos fosfato de cálcio/SiO<sub>2</sub>n para aplicações biomédicas. In: Congresso Latino Americano de Órgãos Artificiais e Biomateriais, 5., 2008, Ouro Preto: COLAOB', 2008. v. 1, p. 1-6.
- [8] BELLINI, O. J. Síntese e caracterização de uma matriz óssea de fosfato de cálcio e nanocompósitos de fosfato de cálcio/SiO<sub>2</sub>n para substituição e regeneração óssea. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.
- [9] GERMAN, R. M.; RABIN, B. H. Enhanced Sintering Through Second Phase Additions. *Powder Metallurgy*, v. 28, n. 1, p. 7-12, 1985.
- [10] ROCHA, D. N.; SILVA, M. H. P.; GOBBO, L. A. Produção de hidroxiapatita parcialmente substituída com nióbio. *Revista Militar de Ciência e Tecnologia*, p. 11-17, 2012.
- [11] SZURKOWSKA, K.; KOLMAS, J. Hydroxyapatites enriched in silicon–Bioceramic materials for biomedical and pharmaceutical applications Progress in Natural Science: Materials International, v. 27, n. 4, p. 401-409, 2017.
- [12] CHENG, K.; WENG, W.; QU, H.; DU, P.; SHEN, G.; HAN, G. et al. Sol-gel preparation and in vitro test of fluorapatite/hydroxyapatite films. *Journal of Biomedical Materials Research*, v. 69B, n. 1, p. 33-37, 2004.
- [13] DJOUALLAH, S.; BELHOUCHE, H., KENZOUR, A.; KHERIFI, D. Sintering behavior of fluorapatite-based composites produced from natural phosphate and alumina. *Ceramics International*, v. 47, n. 3, p. 3553-3564, 2021.
- [14] DUCHEYNE, P.; RADIN, S.; KING, L. The effect of calcium phosphate ceramic composition and structure on in vitro behavior. I. Dissolution. *Journal of Biomedical Materials Research*, v. 27, n. 1, p. 25-34, 1993.
- [15] GIRÒN BASTIDAS, J.; BALDIN, E. K. K.; GODOI, T. P. M.; OLIVEIRA, L. S. D.; MACHADO, G. M.; MALFATTI, C. D. F.; PRANKE, P. H. L. Biomaterials for bone regeneration: an orthopedic and dentistry overview. *Brazilian Journal of Medical and Biological Research*, v. 54, n. 9, 2021

(KNN) e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, sendo a alumina proveniente do processo de moagem. A presença de poros (baixa densidade) e a contaminação com alumina podem comprometer a sua piezoelectricidade, indicando que a rota de processamento deve ser ajustada.

## Agradecimentos

O presente trabalho foi realizado com apoio do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM) e Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES).

- [16] BAUER, T. W.; MUSCHLER, G. F. Bone graft materials. An overview of the basic science. *Clinical Orthopaedics and Related Research*, v. 371, p 10-27.
- [17] OONISHI, H. Orthopaedic applications of hydroxyapatite. *Biomaterials*, v. 12, n. 2, p. 171-178, 1991.
- [18] POON, K. K.; WURM, M. C.; EVANS, D. M.; EINARSrud, M. A.; LUTZ, R.; GLAUM, J. Biocompatibility of  $(\text{Ba,Ca})(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$  piezoelectric ceramics for bone replacement materials. *Journal of Biomedical Materials Research*, v. 108B, p. 1295-1303.
- [19] PRADO DA SILVA, M. H., NAVARRO DA ROCHA, D. BR n PI 020110137091, 2011.
- [20] JIGONG, H.; ZHIJUN, X. U.; RUIQING, C.; YANJIE, Z.; QIAN, C.; PENG, F. et al. Characterization of  $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$  powders and ceramics prepared by a novel hybrid method of sol-gel and ultrasonic atomization. *Materials and Design*, v. 31, n. 6, p. 3146–3150, 2010.
- [21] GIBSON, I. R.; BEST, S. M.; BONFIELD, W. Chemical characterization of silicon-substituted hydroxyapatite. *Journal of Biomedical Materials Research*, v. 44, p. 422-428, 1999.