



UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA
E ENGENHARIA DE MATERIAIS/UAEMa



ARACELLE DE ALBUQUERQUE SANTOS GUIMARÃES

DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE BIOCMPÓSITO COM
PROPRIEDADES PIEZOMAGNÉTICAS

ARACELLE DE ALBUQUERQUE SANTOS GUIMARÃES

**DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE BIOCMPÓSITO COM
PROPRIEDADES PIEZOMAGNÉTICAS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da UFCG como requisito para obtenção do título de Mestra em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Marcus Vinícius Lia Fook

Campina Grande, 2012





FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCEG

G963d Guimarães, Aracelle de Albuquerque Santos.
Desenvolvimento e caracterização de biocompósitos com propriedades piezomagnéticas / Aracelle de Albuquerque Santos Guimarães. - Campina Grande, 2012.
67f.: il. col.

Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia.
Orientador: Prof. Dr. Marcus Vinícius Lia Fook.
Referências.

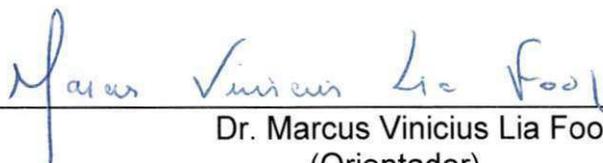
1. Hidroxiapatita. 2. Ferrita de Cobalto. 3. Piezomagnéticos. I. Título.

CDU 678.7 (043)

**DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE BIOCERÂMICA COM
PROPRIEDADES PIEZOMAGNÉTICAS.**

Aracelle de Albuquerque Santos Guimarães

Dissertação Aprovada em 27/02/2012 pela banca examinadora constituída dos seguintes membros:



Dr. Marcus Vinicius Lia Fook
(Orientador)
UAEMa/UFCG



Dr^a. Carmem Dolores de Sá Catão
(Examinadora Externa)
CCT/UEPB



Dr. Rossemberg Cardoso Barbosa
(Examinador Externo)
Pesquisador/UFCG

“O Senhor é meu pastor nada me faltará”

(Salmo 91)

Dedico este trabalho ao meu esposo, Andersson, que nunca me deixou desistir, que me fazia rir, quando eu queria chorar, que sempre me impulsionou, nunca reclamou. Nossa casa é construída sobre a rocha chamada Deus, ainda que venham as tempestades não cairemos.

Ao meu pequeno filho André, pela paciência durante minha ausência, pelo apoio, encorajamento e dedicação e por completar a felicidade que agora sinto.

Obrigada, não foi em vão!

Aos meus pais, pela base que me deram, pelo carinho e cuidados a mim dedicados.

A todos que contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho, que me ajudaram e me mostraram que é possível realizar um projeto quando temos pessoas especiais do nosso lado.

A Deus, o engenheiro da vida, por me orientar e tomar a frente de cada realização neste trabalho.

AGRADECIMENTOS

A Deus, pelo dom da vida, pela presença em cada realização dessa serva, por cada fase de minha vida, por cada obstáculo vencido, pois Ele é o Senhor de todas as coisas e grande é seu nome.

Ao meu esposo, por ser uma fonte inspiradora, por ser tão firme e companheiro, por ser minha fortaleza, pelas dicas e opiniões, pelo comando e pelo silêncio quando necessários.

Aos meus pais, Maria José e Francinildo, que me permitiram a graça de ter uma família tão especial, pela força nos momentos difíceis desta caminhada.

A minha irmã Angélica, pelas dicas do trabalho, pela força com meu pequeno André, mesmo tendo as princesas Livia e Natália para cuidar, pela presença constante e marcante em minha vida, e que, apesar de ser mais nova, muitas vezes me fez sentir uma aprendiz na escola da vida.

Ao meu irmão Jean e a minha cunhada Robergia, que no início da minha caminhada dividiram a atenção antes depositada à pequena Laura com o meu filho André, obrigada pelo carinho.

Ao meu sogro Adnelson e minha sogra Elba, pelos avós que são, pelo amor dedicado ao meu pequeno filho André, pela dedicação nesta caminhada, pelo apoio incondicional, pelos momentos difíceis, pelas lágrimas que me viram derramar nesta última fase, por serem tão presentes na vida de André, nos momentos em que nem eu e nem o pai poderiam estar presentes.

À minha cunhada Adnelba, pelos momentos que dedicou ao meu André a ponto de fazê-lo chamá-la de mamãe, pelos ensinamentos dados a ele quando eu não pude fazer, por cada palavra e filmagem feitas na minha ausência, para que eu pudesse me dedicar ao estudo sem me preocupar.

Aos meus cunhados e suas esposas, pelo apoio e orações, por me ajudarem com palavras ou ações para que este momento se realizasse da melhor maneira possível.

A minha tia e comadre Noelma Cristina, pela correção criteriosa e dicas preciosas, e a todos de minha família que torceram e oraram para que tudo saísse bem, em especial as minha avós, Josefa e Maria, muito obrigada.

A coordenação do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais-UFCG, na pessoa do Prof.Dr. Gelmires de Araújo Neves e ao corpo docente que faz parte da estruturação deste curso.

Ao Prof.Dr. Marcus Vinícius Lia Fook, amigo de sempre, pelo profissional que é. Muito obrigada por ter me aceitado como aluna de pós-graduação e pela paciência, quando não pude me dedicar o quanto deveria. Obrigada por não ter desistido de mim, pela consideração a cada passo que dei nesta caminhada. Obrigada por tudo.

À *minha companheira inseparável* nessa caminhada que hoje se tornou minha amiga, a aluna de iniciação científica Márcia de Fátima, por tanto contribuir com seu conhecimento do projeto, o seu exemplo de força de vontade e seus puxões de orelha me fizeram chegar até aqui.

A CAPES pelo apoio financeiro desta pesquisa.

A todos os meus colegas do Grupo de Biomateriais da UFCG, que tiveram participação direta ou indireta neste trabalho.

Aos membros da banca examinadora, pela colaboração, disposição e indispensável avaliação criteriosa.

A todos aqueles que eu possa ter esquecido, mas que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho, saibam que estão todos guardados em meu coração.

RESUMO

Os traumas em partes do corpo podem trazer inúmeras consequências, dentre elas, a fratura múltipla dos ossos. O tratamento para esses traumas varia desde intervenção cirúrgica a terapêutica. Dentre as terapêuticas existe a Terapia Magnética Pulsada (TMP) que utiliza energia elétrica para dirigir uma série de pulsos magnéticos através do tecido lesado, onde cada pulso magnético induz um sinal elétrico que estimula o reparo celular. O objetivo deste trabalho foi desenvolver um biocompósito com características piezomagnéticas, para tanto, foram preparadas amostras utilizando a ferrita de cobalto (CoFe_2O_4), por apresentar propriedades piezomagnéticas, e a biocerâmica hidroxiapatita (HA) por suas propriedades biológicas contribuírem para regeneração óssea. As amostras foram submetidas às caracterizações de Difração de Raios X (DRX), Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia por Energia Dispersiva de Raios X (EDX) e Magnetômetro da Amostra Vibrante (MAV). Esta pesquisa foi realizada em duas etapas. Na primeira, a fim de obter-se uma temperatura ótima de trabalho, foi utilizada uma composição de 20/80 (CoFe_2O_4 /HA) onde comprovou-se que o compósito apresentou alteração entre as temperaturas de 600°C e 700°C , garantindo uma temperatura de trabalho de 650°C . Na segunda etapa foram utilizadas as composições 2/98(CoFe_2O_4 /HA) e 3/97(CoFe_2O_4 /HA) e temperatura de 650°C , observando-se que as mesmas mantiveram as características referentes as estruturas cristalinas, além de que as propriedades eletromagnéticas e a cristalinidade do compósito sofreram alterações aceitáveis. Com base nos resultados, conclui-se que a ferrita de cobalto (CoFe_2O_4) aumentou a cristalinidade do compósito o que interferiu na morfologia da amostra, esse aumento foi favorável pois, em estudos realizados sobre a HA em relação a suas propriedades foi comprovado que as formas porosas apresentam um maior grau de degradação ao longo do tempo. As condições operacionais de obtenção das amostras e os respectivos tratamentos térmicos foram eficientes e não interferiram nas propriedades eletromagnéticas no compósito de ferrita de cobalto com hidroxiapatita.

Palavras-Chave: hidroxiapatita, ferrita de cobalto, piezomagnéticos.

ABSTRACT

The trauma on the body parts can bring many consequences, among them, multiple fractures of the bones. The treatment may be since surgery until a therapy. Among the therapies, there is the Pulsed Magnetic Therapy (PMT) that uses electricity to run a series of magnetic pulses through injured tissue, where each magnetic pulse induces an electrical signal that stimulates cellular repair. The objective of this study was to develop a biocomposite with piezomagnetics characteristics, so, samples were prepared using cobalt ferrite (CoFe_2O_4) due it piezomagnéticas properties, and hydroxyapatite bioceramic (HA) for their biological properties contribute to bone regeneration. The samples were submitted to characterizations of X-Ray Diffraction (XRD), spectroscopy in the Region of Fourier Transform Infrared (FTIR), Scanning Electron Microscopy (SEM), Energy Dispersive Spectroscopy X-ray (EDX) and Sample Magnetometer Vibrant (MAV). This work was performed in two steps. On the first, to obtain an optimum work temperature was used a composition of 20/80 (CoFe_2O_4 /HA) and where it was shown that the composite has changed between 600°C and 700°C and ensure a work temperature in 650°C . In the second step the compositions used were 2/98 (CoFe_2O_4 /HA) and 3/97 (CoFe_2O_4 /HA) and a temperature of 650°C and it was observed that they have retained the characteristics regarding the crystal structures seen in the first stage, and that the electromagnetic properties and crystallinity of the composite did not change. Based on the results, we conclude that the cobalt ferrite (CoFe_2O_4) increased the crystallinity of the composite which also interfered in the morphology of the sample, this increase is in favor because in studies on hypertension in relation to their properties was proven that the porous shapes have a higher degree of degradation over time. The operating conditions for obtaining the samples and their thermal treatments were effective and did not affect the electromagnetic properties in cobalt ferrite composite with hydroxyapatite.

Keywords: hidroxyapatit, cobalto ferrit, piezomagnetics.

LISTA DE SIGLAS

ASTM – American Society for Testing and Materials

Ca^{2+} - Cálcio

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

CoFe_2O_4 – Ferrita de Cobalto

CERTBIO - Laboratório de Desenvolvimento e avaliação de Biomateriais do Nordeste

DRX – Difração de Raios X

EDX – Espectroscopia Dispersiva de Raios X

FDA - Food and Drug Administration

FTIR – Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier

ICDD - Internacional Center for Diffraction Data

MEV – Microscópio Eletrônico de Varredura

MAV - Magnetômetro da Amostra Vibrante

PO_3^{-4} – Fosfato

TMP- Terapia Magnética Pulsada

UFCG – Universidade Federal de Campina Grande

UFPE- Universidade Federal de Pernambuco

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Campo eletromagnético.....	19
Figura 2: Domínio magnético.....	21
Figura 3: Representação da célula unitária da estrutura espinélio normal.....	23
Figura 4: Estrutura espinélio inverso da CoFe_2O_4	25
Figura 5: Obtenção da hidroxiapatita pelo processo via úmida.....	31
Figura 6: Reações envolvidas na síntese do precursor polimérico pelo método de Pechini.....	32
Figura 7: Obtenção da ferrita de cobalto pelo método de Pechini.....	33
Figura 8: Processo de obtenção do compósito utilizando 20/80($\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{HA}$).....	34
Figura 9: Processo de obtenção do compósito utilizando 2/98 e 3/97($\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{HA}$).....	35
Figura 10: DRX Hidroxiapatita pura.....	39
Figura 11: DRX Ferrita de Cobalto.....	39
Figura 12: DRX da composição 20/80 ($\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{HA}$) submetida à temperaturas de 600° e 700°.....	40
Figura 13: FTIR da ferrita de cobalto (CoFe_2O_4).....	42
Figura 14: FTIR Hidroxiapatita.....	42
Figura 15: FTIR da composição 20/80 ($\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{HA}$) submetida à temperaturas de 600° C e 700° C.....	43
Figura 16: MEV da composição 20/80 ($\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{HA}$) submetida à temperaturas de 600 ° C e 700° C.....	45
Figura 17: EDX da Ferrita de Cobalto Pura.....	47
Figura 18: EDX Hidroxiapatita pura.....	47
Figura 19: EDX da composição 20/80($\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{HA}$).....	48
Figura 20: DRX das composições submetida à temperatura de 650° C.....	50
Figura 21: FTIR da composição submetida à temperatura de 650° C.....	52
Figura 22: MEV das composições submetida à temperatura de 650° C.....	53
Figura 23: EDX da composição submetida à temperatura de 650° C.....	55
Figura 24: Curva de histerese da propriedade magnética do composto de ferrita de cobalto pura.....	57
Figura 25: Curva de histerese da propriedade magnética das composições de 2/98($\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{HA}$) e 3/97($\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{HA}$).....	57

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	13
2 OBJETIVOS	16
2.1 Geral.....	16
2.2 Específico.....	16
3 REVISÃO DA LITERATURA	17
3.1 Fraturas ósseas.....	17
3.2 Terapia Magnética Pulsada.....	18
3.3 Campo eletromagnético.....	19
3.4 Teoria dos domínios magnéticos.....	20
3.5 Ferromagnetismo.....	21
3.6 Ferritas.....	22
3.7 Biomateriais.....	25
3.7.1 <i>Biocerâmicas</i>	26
3.8 Biocompósito piezomagnético hidroxiapatita com ferrita de cobalto.....	29
4 MATERIAIS E MÉTODO	30
4.1 Materiais.....	30
4.2 Método.....	30
4.2.1 <i>Sínteses da Apatita em Pó - Processo de Obtenção da Hidroxiapatita</i>	31
4.2.2 <i>Síntese do pó - Processo de obtenção da Ferrita de Cobalto</i>	32
4.2.3 <i>Obtenção do compósito Piezomagnético</i>	33
4.4 Caracterizações do compósito ferrita de cobalto/hidroxiapatita.....	36
4.4.4 <i>Difração de Raios X (DRX)</i>	36
4.4.1 <i>Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)</i>	36
4.4.2 <i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</i>	37
4.4.3 <i>Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (EDX)</i>	37
4.4.5 <i>Propriedades Magnéticas</i>	37
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	38
5.1 Primeira etapa da pesquisa.....	38
5.1.1 <i>Difração de Raios X</i>	38
5.1.2 <i>Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)</i> ..	41
5.1.3 <i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</i>	44
5.1.4 <i>Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (EDX)</i>	46
5.2 Segunda etapa da pesquisa.....	49
5.2.1 <i>Difração de Raios X</i>	50

5.2.2 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)..	51
5.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	53
5.2.4 Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (EDX)	54
5.2.5 Propriedade Magnética	56
6 CONCLUSÕES	59
7 PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS	60
REFERÊNCIAS.....	61
ANEXOS	66
ANEXO A – DRx da Hidroxiapatita pura	66
ANEXO B – DRx da Ferrita de Cobalto pura.....	67

1 INTRODUÇÃO

Os traumas em partes do corpo podem trazer inúmeras consequências, dentre elas, a fratura múltipla dos ossos. Algumas fraturas podem ser resolvidas espontaneamente sem diagnóstico prévio, enquanto, outras podem acarretar risco de morte e são consideradas emergências médicas. A maioria das fraturas são de causa traumática e resultam da aplicação de uma força sobre o osso maior que a sua resistência. Pode ocorrer no local de um impacto (fratura direta), num local afastado da zona de impacto (por exemplo, fratura da clavícula após queda sobre a mão - fratura indireta), ou por contração muscular violenta, para tratamento de tais fraturas, na maioria dos casos, a cirurgia surge como última opção, estando reservada para casos particulares como fraturas expostas ou quando certas modalidades de tratamento não são eficazes. A escolha terapêutica leva em consideração a avaliação de múltiplos fatores como idade do paciente, local da fratura e gravidade da lesão, sendo possível modalidades de tratamentos como, exercícios, hidroterapia, acunpultura ou terapia utilizando pulsos elétricos como a terapiamagnética pulsada, de forma que estimule a formação do calo ósseo (COLTON,1998).

A Terapia Magnética Pulsada (TMP) consiste numa técnica que utiliza energia elétrica para dirigir uma série de pulsos magnéticos através do tecido lesado, onde cada pulso magnético induz um sinal elétrico que estimula o reparo celular, partindo desta definição citada por Markov (2007), desenvolveram estudos sobre como surgiu e como é utilizada esta técnica.

A literatura mostra que os campos magnéticos pulsantes podem reduzir a sensação de dor quase imediatamente, devido ao aumento parcial da pressão de oxigênio no tecido afetado, pelo aumento da perfusão local e pela velocidade do fluxo sanguíneo capilar, melhorando assim a micro circulação tecidual (BASSET et al.,1974).

A TMP mostrou-se favorável em estudos realizados por profissionais da área de reumatologia e fisioterapia (MOONEY, 1990; MARKOV, 2007) e faz uso de materiais que viabilizam sua aplicação. Partindo desse princípio, os biomateriais podem contribuir diretamente melhorando os resultados desta terapia. Uma das áreas prioritárias da pesquisa está vinculada à biotecnologia no tocante ao

desenvolvimento de novos biomateriais. Estes podem ser empregados, durante um período de tempo, ou por tempo indeterminado, podendo ser um todo, ou parte integrante de um sistema para tratamento, ampliação ou substituição de quaisquer tecidos, órgãos ou funções corporais (RATNER, 1996).

Para o desenvolvimento dos biomateriais podem ser utilizados materiais já encontrados no cotidiano humano, dentre esses, encontram-se os polímeros, os metais e as cerâmicas (CALLISTER, 2005).

As cerâmicas, quando utilizadas como biomateriais, são denominadas biocerâmicas e inclui todos os tipos de cerâmicas implantados no corpo que estão disponíveis em microesferas, camadas ou coberturas finas em implantes metálicos, redes porosas e compostas apresentando componentes poliméricos (KRIEGER, 2003).

As cerâmicas de fosfato de cálcio têm merecido lugar de destaque entre as denominadas biocerâmicas por serem biocompatíveis não influenciando negativamente o ambiente biológico, não apresentam toxicidade local e sistêmica pela ausência de respostas a corpo estranho ou inflamações, apresentam aparente habilidade em interagir com o tecido hospedeiro e se assemelham à composição do osso (ROSE, BRYAN-FRANKSON, 2008). Entre esses materiais, a hidroxiapatita tem sido bastante empregada em sistemas de liberação controlada de fármacos ou como arcabouço para tecidos celularizados (ROSSI et al., 2006)

Outros materiais podem ser incorporados a uma biocerâmica, a exemplo da ferrita que são cerâmicas normalmente não condutivas as quais têm aplicações como componentes magnéticos na Engenharia Elétrica. Dependendo das propriedades magnéticas, distinguem-se ferritas duras e ferritas moles ("soft"). As moles apresentam alta resistividade combinada às propriedades ferrimagnéticas podendo ser utilizadas em altas ou baixas frequências, o que lhes confere uma grande vantagem sobre outros materiais ferrimagnéticos (PUJAR et al., 1997).

A ferrita de cobalto classifica-se como ferrita mole e apresenta propriedades piezomagnéticas e/ou piezoelétricas, ou seja, quando uma tensão é aplicada no material um campo magnético é gerado e, por conseguinte, um campo elétrico, tornando-se, então, um campo eletromagnético (KAMIHARA et al., 2006).

Quando o paciente movimenta o membro fraturado e fixado com uma biocerâmica piezomagnética, a tensão aplicada de forma não constante no

biocompósito pode gerar um campo magnético pulsado no ritmo das movimentações, esse pulso magnético, pela definição de campo eletromagnético, estimula o surgimento de pulsos elétricos, que auxiliam os pulsos elétricos naturalmente gerados pelas células que compõem o osso e que participam ativamente do reparo celular, acelerando ainda mais o processo de cicatrização (KAMIHARA et al., 2006).

Devido à necessidade humana no tratamento das fraturas ósseas, acredita-se que o desenvolvimento de um biocompósito que acelere a cicatrização do osso lesado, estimulada através dos movimentos desenvolvidos pelo próprio paciente a partir da TMP, seja uma relevante alternativa.

2 OBJETIVOS

2.1 Geral

Desenvolver um biocompósito com características piezomagnéticas para possível aplicação na regeneração óssea.

2.2Específico

- Obter um biocompósito de ferrita de cobalto e hidroxiapatita;
- Analisar propriedades eletromagnéticas do material;
- Analisar a influência da ferrita de cobalto(CoFe_2O_4) na cristalinidade e morfologia da amostra.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 Fraturas ósseas

A fratura é descrita por uma ruptura do osso. O tecido mole em torno da interrupção pode também ser ferido. As fraturas ósseas podem ser o resultado de lesões causadas por quedas ou colisões de veículos, como também por doenças, a importância médica das fraturas está intimamente relacionada às complicações associadas como dor, incapacidade, hemorragia, tromboembolismo, choque e morte (WANNMACHER, 2005).

As categorias de fraturas são do tipo simples quando o osso é quebrado em um só lugar, cominutivas ocorrendo a fratura vários lugares com pelo menos 3 fragmentos ósseos, aberta é descrita pelo ferimento da pele expondo o osso quebrado (também chamado "composto"), já encerra é quando a pele está intacta sobre o osso quebrado, ainda existem a undisplaced onde os pedaços de osso quebrados estão alinhados e deslocados quando os pedaços de ossos quebrados não estão alinhados. (VOLPON, 2011).

O tratamento pode ser do tipo fixação interna, que segue com procedimento cirúrgico onde são inseridos nos fragmentos de osso hastes metálicos fios ou parafusos. Já o casting ocorre quando o osso é manipulado de volta a posição inicial e um molde de gesso ou de fibra de vidro é colocado para impedir o movimento. Tem-se ainda a fixação externa de pinos que vão desde dentro do osso através da pele esta é ligada a um anel ou uma barra de fora da pele que mantém os pinos no lugar. (SHARON et al., 2004).

A escolha terapêutica leva em consideração a avaliação de múltiplos fatores como idade do paciente, local da fratura e gravidade da lesão, sendo possível modalidades de tratamentos como, exercícios, hidroterapia, acunpultura ou terapia utilizando pulsos elétricos como a terapiamagnética pulsada, de forma que estimule a formação do calo ósseo (COLTON, 1998).

3.2 Terapia Magnética Pulsada

A Terapia Magnética Pulsada (TMP) consiste numa técnica que utiliza energia elétrica para dirigir uma série de pulsos magnéticos através do tecido lesado onde cada pulso magnético induz um sinal elétrico que estimula o reparo celular, partindo desta definição citada por Markov, Marko, 2007, desenvolveu estudos sobre como surgiu e como é utilizada esta técnica.

O uso da TMP para aplicações clínicas remonta há mais de 500 anos. No século 15, o médico suíço Paracelso, alquimista, utilizava "lodestones" (é um dos dois únicos minerais que é encontrado naturalmente magnetizado), ou naturalmente peças magnetizadas do mineral magnetita, para tratar doenças como a epilepsia, diarreia e hemorragia (CHAPLIN, 2006).

Embora o potencial elétrico para ajudar a cicatrização óssea tenha sido relatado por volta de 1941 apenas em meados de 1950 os cientistas estudaram seriamente o assunto. Fukada et al., 1977, descobriram que o potencial elétrico do osso fornece evidências na promoção da osteogênese, formação óssea.

Durante a década de 1970, Basset et al., 1974, apresentaram uma nova abordagem no tratamento de fraturas, uma técnica que empregou um sinal de frequência muito específico a bifásica baixa. Desde então a estimulação elétrica tem sido mostrada para aumentar significativamente a probabilidade de aceleração na cicatrização óssea (MACKENZIE; VENINGA, 2004; BOSE, 2001).

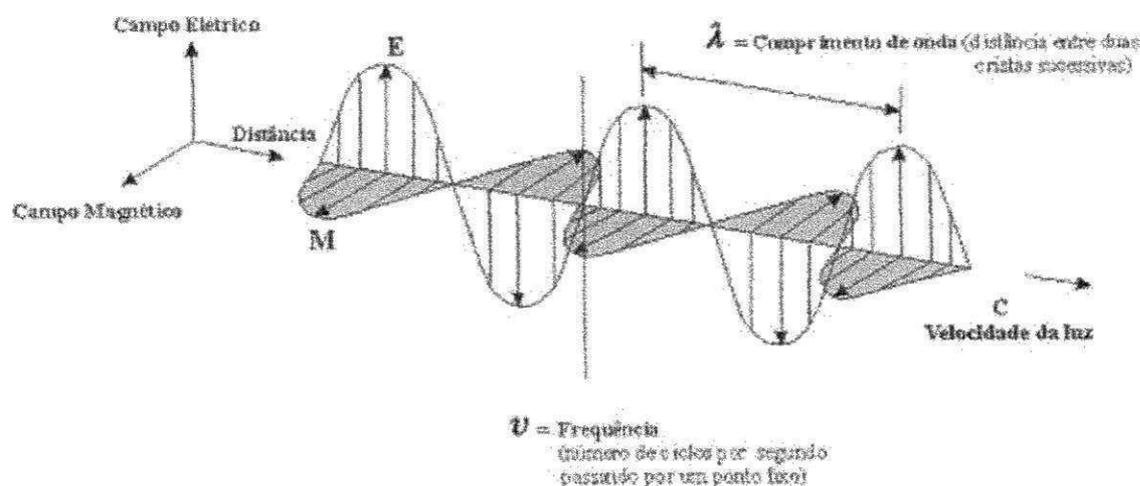
Em 1979, o Food and Drug Administration (FDA) aprovou os dispositivos não invasivos utilizando campos eletromagnéticos pulsados, destinados a estimular o crescimento ósseo. Em 1991, a terapia foi aprovada nos E.U.A para o uso adjuvante no tratamento paliativo da dor pós-operatória e edema nos tecidos moles superficiais. O uso da estimulação por terapia magnética pulsada (TMP) foi proposto para ser utilizado durante ensaio clínico. Já em 2004, o sistema de campo eletromagnético pulsado foi aprovado pela Food and Drug Administration (FDA) como adjuvante da cirurgia de fusão cervical em pacientes com alto risco de não-fusão (CORDAS, 2006).

Desta forma a experiência clínica realizada com TMP como um tratamento eficaz para o traumatismo dos tecidos é ampla, especialmente nas fases iniciais da inflamação (DALLARI et al., 2009).

3.3 Campo eletromagnético

O campo elétrico é o campo de força provocada por cargas elétricas, (elétrons, prótons ou íons) ou por um sistema de cargas. Por outro lado, o campo magnético é derivado da ação de cargas elétricas em movimento ou pela ação de ímãs. Ambos são campos de força, representados matematicamente por vetores denominados vetor campo elétrico e vetor campo magnético que podem coexistir combinados, gerando o que se denomina de campo eletromagnético (Figura 1). A descoberta do campo eletromagnético ocorreu em 1831, quando Michael Faraday enunciou que a variação em um campo magnético gera um campo elétrico. Já o físico escocês James Clerk Maxwell (1831-1879) se perguntou se o contrário poderia ser feito, ou seja, uma variação de campo elétrico poderia gerar um campo magnético. Dessa idéia veio uma das mais importantes descobertas do século 19, que é a existência das ondas eletromagnéticas. Essas ondas foram produzidas experimentalmente pela primeira vez alguns anos após a morte de Maxwell, pelo físico alemão Heinrich Hertz (1857-1894) (TIPLER, 2006).

Figura 1: Campo eletromagnético



Fonte: TIPLER, 2006

A partir desta descoberta percebe-se que uma carga elétrica é capaz de criar a sua volta uma região de perturbação conhecida como campo elétrico oscilante, que pode variar com o tempo. A variação desse campo elétrico será capaz de gerar um campo magnético, que, por sua vez, também é variável. Esse campo magnético variável será capaz de gerar outro campo elétrico e esse novo campo elétrico irá criar outro campo magnético e assim sucessivamente. A sucessão de campos magnéticos e elétricos também auxilia na compreensão do que seja o campo eletromagnético. (BISQUOLO, 2011).

O emprego do Campo eletromagnético na reabilitação de pacientes tem se desenvolvido constantemente com o auxílio de indutores e pedras de magnetita. (OSCHMAN, 2003).

A aplicação de campo eletromagnético em mamíferos tem contemplado as seguintes aplicações: redução de processo alérgico; aceleração da regeneração tissular de tecidos moles como, cartilagens, tendinite, tratamento muscular e, principalmente, em tecido ósseo e nervoso (MARKOV, 2007).

3.4 Teoria dos domínios magnéticos

Os ímãs permanentes possuem em suas extremidades dois pólos denominados norte e sul. Quando este é dividido em duas partes, surgem dois ímãs, cada qual com seu pólo norte e sul. A divisão sucessiva destes ímãs leva a menor unidade magnética denominada Domínio Magnético, sendo este o menor arranjo atômico que contribui para formação do campo magnético a nível microscópico. Além disso, os ímãs permanentes possuem também os domínios magnéticos alinhados entre si, o que confere a esses materiais a característica de gerar campos magnéticos naturalmente, independente de ações externas. (CHAMPAGNE, 2007).

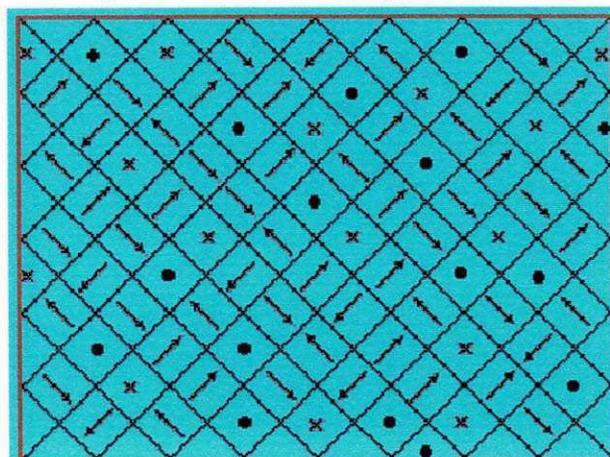
Para explicar a influência do domínio magnético em um ímã, deve-se saber que como o elétron é uma partícula eletricamente carregada, a teoria dos Domínios Magnéticos sugere que o magnetismo é uma propriedade de uma carga em movimento. Dois tipos de movimentos eletrônicos são importantes neste modelo posto para explicar as propriedades magnéticas. Primeiro, o movimento de translação de um elétron girando em torno do núcleo de um átomo confere uma

propriedade magnética à estrutura atômica. O Segundo tipo de movimento eletrônico é o "spin" do elétron, rotacionando-o em torno do seu próprio eixo, onde cada elétron que gira sobre si mesmo atua como um pequenino ímã permanente. Os elétrons que giram em direções opostas tendem a formar pares e, assim, neutralizam seu caráter magnético, pois o vetor campo magnético resultante entre esses pares é nulo. Os átomos de algumas substâncias podem possuir características de ímã permanente devido a um desequilíbrio entre órbitas e spins. (HUBERT; SCHAFER, 1998).

3.5 Ferromagnetismo

Alguns materiais não possuem a característica de ímã permanente, mas podem ter seus domínios magnéticos alinhados temporariamente quando submetidos a um campo magnético externo, a esses materiais dá-se o nome de ferromagnéticos e nos átomos dessas substâncias existem elétrons não-emparelhados cujos spins são orientados na mesma direção. O ferro, o cobalto e o níquel, os elementos de terras raras, gadolínio e disprósio, algumas ligas desses e de outros elementos e certos óxidos metálicos, chamados ferritas, exibem fortes propriedades ferromagnéticas, pois a configuração eletrônica do átomo do ferro mostra que spins identicamente orientados desses elétrons explicam seu forte ferromagnetismo (COEY, 1999). Na Figura 2 a polaridade de cada domínio em um material desmagnetizado é representada por uma seta.

Figura 2: Domínio magnético nulo



Fonte: DOERING; MAURO; NICOLOTTI, 2010.

Quando um material ferromagnético é colocado num campo magnético externo e se torna imantado, acredita-se que ocorram dois efeitos. Os domínios favoravelmente orientados no campo magnético podem aumentar de tamanho à custa dos domínios adjacentes. Outros domínios podem tornar-se mais favoravelmente orientados com respeito ao campo externo. Se os limites dos domínios permanecem aumentados até certo ponto, depois que a força magnetizadora externa foi retirada, diz-se que o material está "permanentemente" imantado. (DOERING et al., 2010).

Entre os possíveis mecanismos de geração do momento magnético, o efeito piezomagnético ocorre quando pressões internas gerada pela desordem no sistema geram uma inequivalência das duas sub-redes e o surgimento de momentos espontâneos nas diferentes direções podem ser descrito por este efeito devido á um estresse aleatório interno (CARVALHO,2006).

A palavra "piezo" é derivada do grego "piezen" e significa "pressionar". O fenômeno também é definido como polarização magnética produzida por tensão mecânica. Os materiais piezomagnéticos são ferromagnéticos que contém em sua liga aço, cobalto ou níquel. Estes possuem o campo magnético resultante nulo em estado natural, devido ao desalinhamento de seus domínios magnéticos. Porém, quando submetidos a um estresse mecânico produzem um rearranjo dos seus domínios magnéticos, o que gera um campo magnético resultante não nulo, tornando-o um ímã temporário (HAERTLING, 1999).

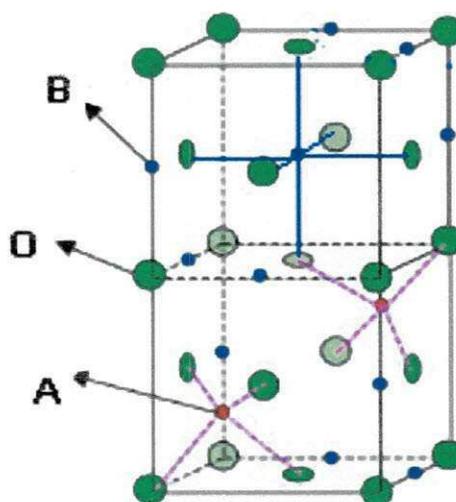
3.6 Ferritas

As ferritas são cerâmicas com propriedade piezomagnética e possuem estrutura espinélio, que são óxidos múltiplos com uma estrutura regular que consistem em um empacotamento compacto cúbico de face centrada de oxigênio nos vértices e nas faces. Numa estrutura espinélio do tipo AB_2O_4 tem-se que o cátion A é normalmente bivalente com raio entre 0,6 e 0,8 Å sendo maior do que o B, que é normalmente trivalente e com raio iônico entre 0,5 e 0,7 Å. Na estrutura típica do espinélio, os íons A têm 4 oxigênios vizinhos, ao passo que os íons B têm seis. A ausência de clivagem, as densidades relativas altas, a grande dureza refletem o

empacotamento compacto e a ligação uniforme, apertada. No grupo dos espinélios, a substituição iônica é comum dentro dos limites impostos pelo tamanho dos íons envolvidos. A substituição de um íon B por outro depende do tamanho iônico e do poder polarizante, sendo incompleta a solução sólida relativamente aos íons B. Já na posição A parece haver uma solução sólida completa. As possibilidades de substituições (solução sólida parcial a completa) dão origem a uma ampla faixa de variação nas propriedades dos minerais do grupo dos espinélios, tais como a cor e a densidade relativa, que depende, principalmente, da composição química. Já as propriedades dependentes da geometria interna e da natureza da ligação química são notavelmente constantes em todo o grupo (MACHADO, 2009).

Existem dois tipos de espinélios: espinélio normal e inverso. No espinélio normal, como observado na Figura 3, todos os íons de B estão em uma coordenação octaédrica, e todos os íons de A estão em uma coordenação tetraédrica. Assim, a fórmula geral pode ser escrita como $(A)[B_2]O_4$ para a cela cúbica onde (A) e [B] denotam sítios tetraédricos e octaédricos, respectivamente. Dessa forma, o espinélio normal é escrito como segue $A^{tet}B_2^{oct}O_4$. Se os íons A e a metade dos íons B trocam de posições, o espinélio inverso é obtido como $B^{tet}[AB]^{oct}O_4$. Já o espinélio inverso que é a estrutura da ferrita de cobalto, Figura 4, pode ser descrito pela fórmula $(B)[AB]O_4$. O A e o B ocupam os sítios octaédricos em proporções iguais (MO; CHING, 1996; SOSMAM, 2006).

Figura 3: Representação da célula unitária da estrutura espinélio normal



Fonte: SANTOS, 2005

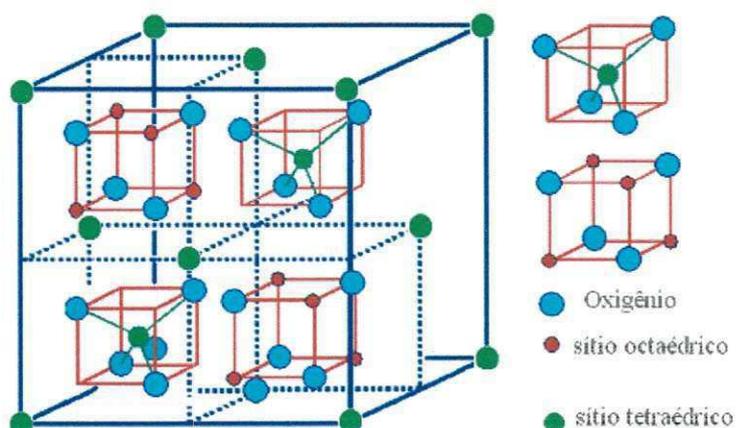
A maioria dos espinélios, sejam normais ou inversos, é desordenada até certo ponto, já que acontece a troca de sítios entre os cátions A e B (MO; CHING, 1996).

A estrutura espinélio oferece muitas possíveis combinações de cátions que poderão balancear as cargas -8 dos íons de oxigênio. As mais importantes são as (+2, +3) ferroespinélios, em que o Fe_2O_4 é o maior componente (PUJAR et al., 1997).

O acoplamento magnético nos espinélios é mediado por átomos de oxigênio, resultando em interação de super-troca. Devido à geometria dos orbitais envolvidos, a maior interação de super-troca é a que ocorre entre spins de átomos situados em sítios octaédricos e tetraédricos vizinhos. Desse modo, a estrutura espinélio apresenta duas sub-redes magnéticas definidas pelos dois tipos de sítios cristalográficos. Na estrutura de espinélio invertido da ferrita de cobalto (CoFe_2O_4), o ordenamento anti-paralelo dos spins das duas sub-redes resulta em cancelamento dos momentos magnéticos do Fe^{+3} , de modo que o ferrimagnetismo da estrutura é atribuído apenas ao Co^{+2} (HENCH; WEST, 1990; VALENZUELA, 1994).

A magnetização do cristal de ferrita de cobalto (CoFe_2O_4) tem caráter anisotrópico, ou seja, depende da orientação. O forte fluxo magnético promovido pela interação de super-troca é dirigido ao longo das direções onde a magnetização ocorra com maior facilidade que, geralmente, coincidem com os eixos cristalográficos. A anisotropia magneto cristalina está relacionada ao acoplamento spin-órbita. Em materiais policristalinos, a magnetização observada corresponde a um valor médio, já a reorientação dos spins sob a influência de um campo externo tende a mudar a orientação dos orbitais, resultando em uma modificação do comprimento do cristal como apresentada na estrutura espinélio da ferrita de cobalto (CoFe_2O_4), Figura 4. Esta estrutura possui magnetostrição negativa, que trata-se a propriedade dos materiais ferromagnéticos em que na presença de uma deformação do material, se induz um campo magnético. A grande intensidade da magnetostrição permite a utilização de ferrita de cobalto (CoFe_2O_4) como componente magnético em compósitos magnetoelétricos (FARIA; LIMA, 2005).

Figura 4: Estrutura espinélio inverso da CoFe_2O_4



Fonte: PUJAR et al, 1997

O presente estudo utilizou a ferrita de cobalto (CoFe_2O_4) que é classificada como ferritas moles (“soft”), por apresentar alta resistividade combinada às propriedades ferrimagnéticas, podendo ser utilizadas em altas ou baixas frequências, o que lhes confere uma grande vantagem sobre outros materiais ferrimagnéticos moles (PUJAR et al., 1997).

3.7 Biomateriais

O desenvolvimento biotecnológico associado ao crescente emprego de novos materiais no corpo humano tornou necessária a definição do conceito de uma nova classe de materiais, os Biomateriais. No I Simpósio Internacional de Biomateriais, realizado na Universidade de Clemson, Carolina do Norte, 1967, surgiu o primeiro conceito: Biomateriais são materiais sintéticos utilizados no corpo. O termo biomaterial foi definido também na Conferência do Instituto Nacional de Desenvolvimento de Consenso em Saúde, em 1982, como qualquer substância, de origem sintética ou natural, que possa ser usada, completa ou parcialmente como parte de um sistema que trate, aumente ou substitua qualquer tecido, órgão ou função do corpo, empregados por um determinado período de tempo (HELMUS et al., 2008).

Os materiais utilizados na substituição de ossos se enquadram em uma classe denominada de biomateriais e devem apresentar propriedades físicas e biológicas compatíveis com os tecidos hospedeiros, de modo a estimular uma resposta biológica adequada (WILLIAMS, 1987; HENCH, 1991). Tais propriedades caracterizam a biocompatibilidade. Os materiais sintéticos utilizados para estes fins podem ser metais, polímeros, compósitos, cerâmicas e vidros (WILLIAMS, 1990).

Os biomateriais utilizados na reposição dos tecidos moles são muito diferentes daqueles usados na substituição de tecidos duros (ossos e dentes). Uma série de fatores tem incentivado o desenvolvimento de novos biomateriais com comportamento superior e para novas aplicações. Dentre esses fatores, destacam-se: baixo desempenho dos materiais utilizados que são projetados para executarem suas funções por um período máximo de 10 anos. Com o aumento da expectativa de vida da população, torna-se necessário o desenvolvimento de biomateriais com propriedades superiores e capazes de cumprir suas atividades por tempo prolongado. Buscando reduzir o número de cirurgias de revisão destinadas a substituir implantes danificados; atender a uma crescente demanda interna do produto e minimizar o custo dos materiais envolvidos; bem como reduzir a necessidade de doadores para transplantes (HENCH, 1996).

3.7.1 Biocerâmicas

A utilização de cerâmicas como biomateriais remonta a 1894, quando Dreesman relatou o uso de gesso ($\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$) como um possível substituto para ossos. Este material apresenta uma resistência mecânica muito baixa e é completamente reabsorvido pelo organismo, resultando em uma rápida fragmentação e degradação, características que praticamente excluíram a sua utilização como biocerâmica implantável (KRIENGER, 2003).

O emprego das biocerâmicas tem se estendido desde o uso isolado do material até outras formas de aplicação, como por exemplo, no revestimento de próteses metálicas ou na associação com materiais poliméricos, tais como o colágeno (KRIENGER, 2003).

Devido ao aumento do número de materiais cerâmicos utilizados como biomateriais e os diversos aspectos envolvidos na interação com os tecidos vivos, tem-se procurado classificá-los em diversos grupos. Assim, em termos gerais, as biocerâmicas são classificadas em bioinertes, bioativas e biodegradáveis (AOKI, 1988; VALLET-REGI, 1997).

As três grandes categorias das biocerâmicas são definidas como: Bioinertes, que são materiais que não interagem com os sistemas biológicos; Bioativos, que são materiais duráveis que podem interagir superficialmente com tecidos próximos; e Biodegradáveis, que são solúveis e reabsorvíveis onde eventualmente substituem ou se incorporam ao tecido com o qual está em contato (FOLEY et al., 2008).

De acordo com a Conferência da Sociedade Européia para Biomateriais realizada na Inglaterra em 1986, o termo bioinerte não é adequado, já que todo material induz algum tipo de resposta do tecido hospedeiro, mesmo que mínima, devendo, por este motivo, ser evitado. No entanto, o termo ainda é comumente utilizado e definido por Wilson e Chiang (1987) como um material que apresenta uma resposta interfacial mínima, sem resultar na ligação ou na rejeição do tecido hospedeiro, formando uma cápsula fibrosa ao redor do material. Tem-se como exemplos de biocerâmicas bioinertes a alumina ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), zircônia (ZrO_2) e dióxido de titânio (TiO_2) (AOKI, 1988; VALLET-REGI, 1997).

Por outro lado, uma biocerâmica bioativa é definida como aquela que induz uma atividade biológica específica. 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 (WILLIAMS, 1987).

Uma das desvantagens apresentadas pelas biocerâmicas é a reduzida resistência mecânica, que restringe seu uso a regiões que não requeiram sustentação. Uma forma de contornar esta restrição é a utilização de metais revestidos com cerâmicas por técnicas como o *Plasma Spray* que consiste em aspergir termicamente pós de diversas composições químicas formando uma camada sobre o substrato que permite aliar as vantagens intrínsecas das biocerâmicas com a resistência do metal (SENNA et al., 1997).

As biocerâmicas têm sido empregadas na forma densa e na forma porosa. 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 uma forte interação do tecido com o implante, aumentando, por conseguinte, a resistência do material citológico, induzindo a osteocondução (SENNA et al., 1997).

Portanto, são denominadas biocerâmicas a classe das cerâmicas usadas para o reparo e reconstrução de partes doentes ou danificadas do sistema esquelético do corpo humano, que é composto de ossos, juntas e dentes (THAMARASELVI; RAJESWARI, 2004).

Para que as cerâmicas sejam consideradas biocerâmicas devem apresentar ou exceder as propriedades de ser não-tóxica, não-alérgica, não-inflamatória, deve ser biocompatível e deve ser biofuncional durante a sua permanência no hospedeiro (BILLOTTE, 2000).

3.7.1.1 Hidroxiapatita

As cerâmicas de fosfato de cálcio têm merecido lugar de destaque entre as denominadas biocerâmicas por não apresentarem toxicidade local ou sistêmica (biocompatibilidade), ausência de respostas a corpo estranho ou inflamações, aparente habilidade em interagir com o tecido hospedeiro e se assemelham à composição do osso (ROSE; BRYAN-FRANKSON, 2008).

Entre esses materiais, a hidroxiapatita tem sido bastante empregada em sistemas de liberação controlada de fármacos ou como arcabouço (*scaffold*) para tecidos celularizados (ROSSI et al., 2006).

A hidroxiapatita é termodinamicamente estável em pH fisiológico e participa ativamente das ligações ósseas, formando forte ligação química no entorno do tecido ósseo. A similaridade entre a parte mineral dos ossos e dentes e a hidroxiapatita se dá devido ambas serem constituídas de uma forma cristalina de fosfato de cálcio sendo a estrutura química da hidroxiapatita representada pela fórmula $[\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2]$, cuja fórmula geral é $[\text{A}_{10}(\text{BO}_4)_6\text{X}_2]$, cristaliza dentro de prismas hexagonais rômnicos com dimensões da célula unitária $a = 9.432 \text{ \AA}$ e $c = 6.881 \text{ \AA}$. A principal diferença entre a hidroxiapatita sinterizada e o mineral osso é a sua alta cristalinidade e a ausência de carbonato, o que resulta em uma taxa de biodegradação muito menor em comparação com o mineral ósseo nanocristalino (SINHA et al; 2001).

Essa similaridade química com a fase mineral dos tecidos ósseos tornou a hidroxiapatita um dos materiais mais biocompatíveis conhecidos. Isso favorece o crescimento ósseo para os locais em que ela se encontra (osteocondutor), estabelecendo ligações entre a hidroxiapatita e o tecido ósseo (bioativo), permitindo a proliferação de fibroblastos, osteoblastos e outras células ósseas, sendo que as células não distinguem entre a hidroxiapatita e a superfície óssea, o que indica a grande similaridade química superficial (VOLKMER et al., 2006).

3.8 Biocompósito piezomagnético hidroxiapatita com ferrita de cobalto

O Biocompósito Piezomagnético tem aplicação em reparo ósseo, pois as propriedades de magnetização que gera pulsos magnéticos que conseqüentemente gera pulsos elétricos da ferrita de cobalto e a similaridade da estrutura óssea com a hidroxiapatita permite uma aceleração no processo de reparo celular a partir da terapia magnética pulsada.

Com propriedades presentes na hidroxiapatita de colaborar na reconstituição óssea e da ferrita de cobalto de apresentar propriedades magnéticas ocorreu a possibilidade da junção desses materiais e o estudo do compósito com o intuito de desenvolver um novo biomaterial.

4 MATERIAIS E MÉTODO

A pesquisa foi desenvolvida em duas etapas no Laboratório de desenvolvimento e avaliação de Biomateriais do Nordeste (CERTBIO), na Universidade Federal de Campina Grande–UFCG/UAEMa, no Laboratório de Caracterização de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande–UFCG/UAEMa e no Laboratório de Física da Universidade Federal de Pernambuco–UFPE.

4.1 Materiais

O material foi formulado a partir da obtenção da hidroxiapatita pela reação via úmida nas proporções de Ca/P de 1,67 utilizando hidróxido de cálcio (Ca(OH)_2) oriundo do fabricante Aldrich, ácido fosfórico (H_3PO_4) do fabricante Vetec e água deionizada. A ferrita de cobalto foi obtida pelo método de Pechini, foi utilizado ferro reduzido e cobalto em pó ambos do fabricante Aldrich, ácido cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) e ácido clorídrico (HCl), do fabricante Vetec e etileno Glicol.

O compósito foi obtido em duas etapas, na primeira com proporções de 20/80 ($\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{HA}$) e na segunda 2/98 e 3/97 ($\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{HA}$).

4.2 Método

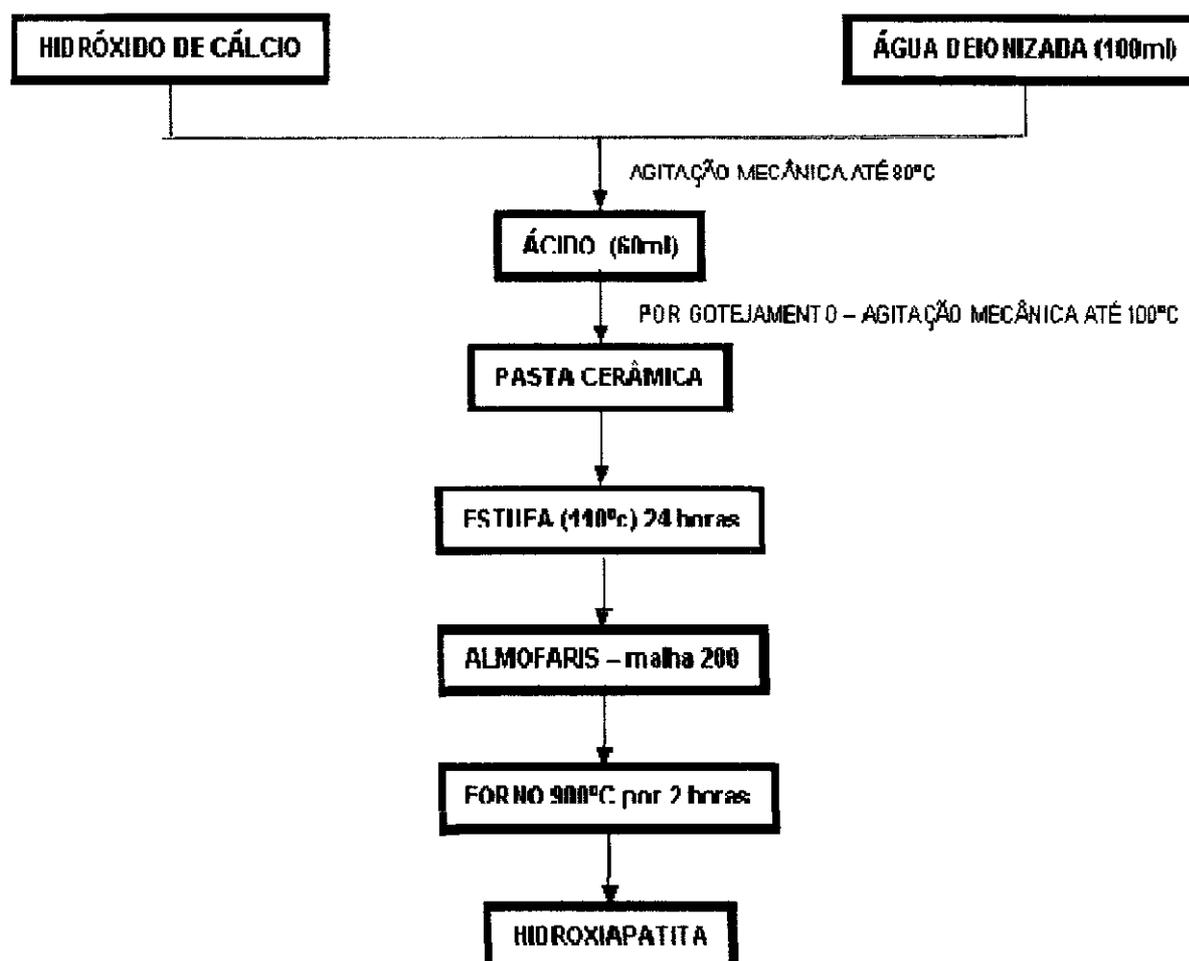
Após as amostras obtidas nas devidas proporções, foram submetidas a diferentes temperaturas. Na primeira etapa o material foi obtido com 20 % de ferrita de cobalto utilizando as temperaturas de 600° C e 700° C e na segunda etapa utilizou percentual de 2 e 3 % de ferrita de cobalto, pois segundo a literatura a mesma em concentrações altas nos compósitos apresenta-se tóxica para o organismo. Já a temperatura estabelecida foi 650° C, pois observou-se na primeira etapa que temperaturas acima dessa alterava as propriedades eletromagnéticas do material.

Para a obtenção do compósito fez-se uma adaptação do método de Pechini, de forma que logo após a obtenção da ferrita foi adicionada a hidroxiapatita.

4.2.1 Sínteses da Apatita em Pó - Processo de Obtenção da Hidroxiapatita

Para a obtenção de uma pasta cerâmica foi utilizado o processo de reação por via úmida utilizando como reagentes o hidróxido de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) e ácido fosfórico (H_3PO_4). As quantidades das soluções foram estequiometricamente determinadas de acordo com os valores das relações atômicas ou razões entre os átomos de cálcio e fósforo - Ca/P. O protocolo de síntese de apatita foi adaptado e foi o desenvolvido pelo laboratório de desenvolvimento e avaliação de biomateriais do nordeste (CERTBIO) Figura 5. (SANTOS et al, 2005).

Figura 5: Obtenção da hidroxiapatita pelo processo via úmida.

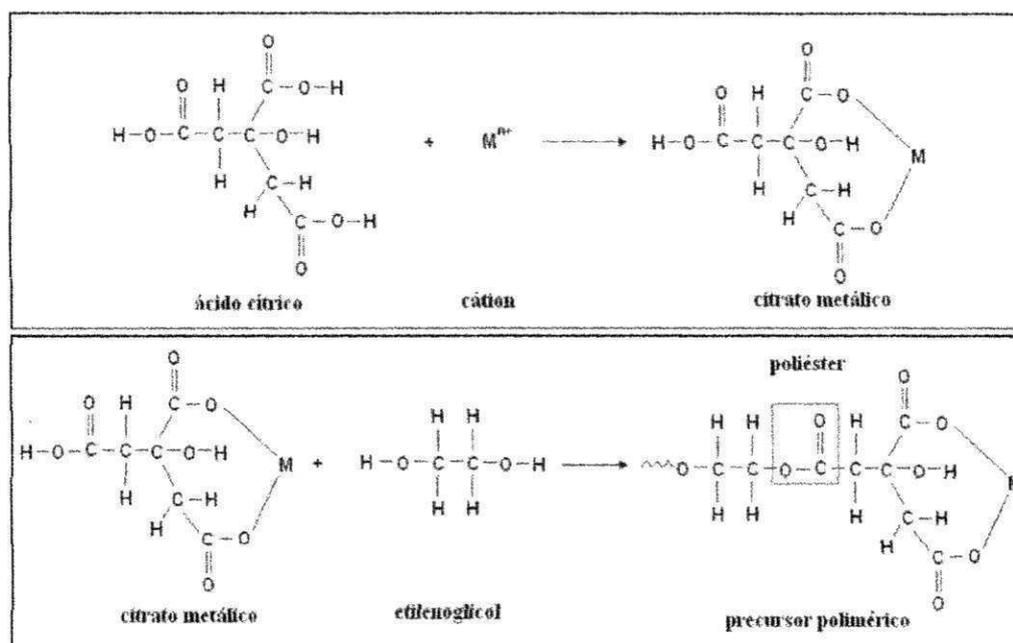


4.2.2 Síntese do pó - Processo de obtenção da Ferrita de Cobalto

O pó nanométrico da ferrita de cobalto (CoFe_2O_4) foi preparado pelo método dos precursores poliméricos de acordo com o processo Pechini (LIU et al., 2005).

O método de Pechini consiste na obtenção de um quelato metálico entre os cátions metálicos (dissolvidos como sais em solução aquosa) e um ácido α -hidroxicarboxílico (Ex: ácido cítrico), seguida da polimerização do quelato metálico, com um poliálcool (Ex: etilenoglicol) como agente polimerizante, formando o polímero. No caso do ácido cítrico com o etilenoglicol, ocorre uma reação de poliesterificação, formando-se um poliéster (Figura 6). Os cátions metálicos são imobilizados na cadeia polimérica, permitindo uma distribuição homogênea desses cátions na solução e no pó final (PECHINI et al., 1963).

Figura 6: Reações envolvidas na síntese do precursor polimérico pelo método de Pechini.

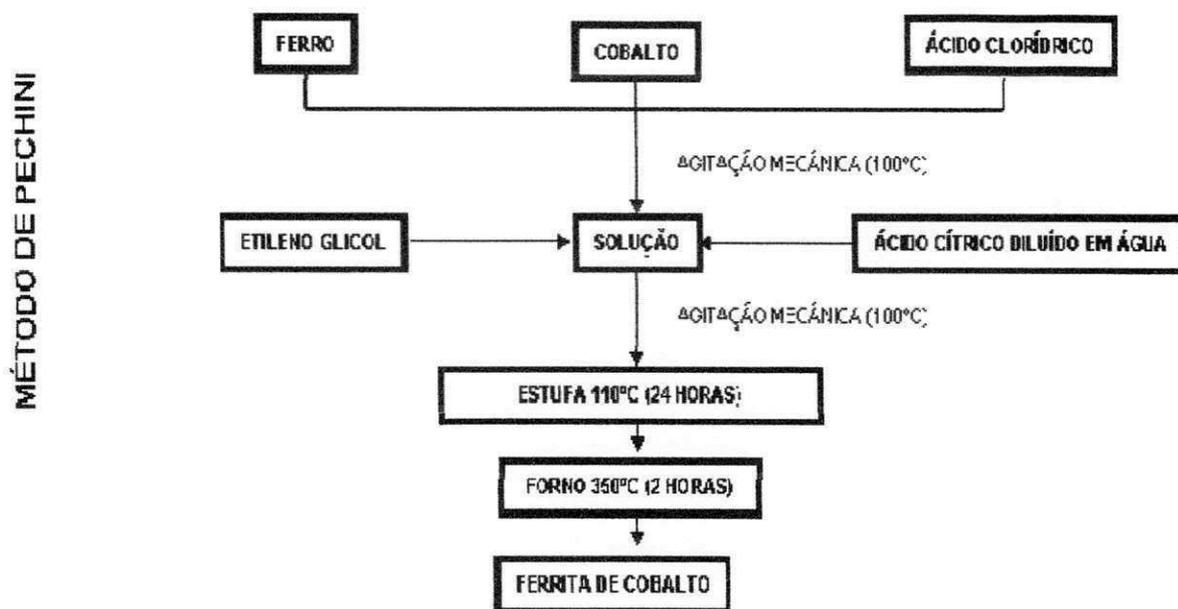


Fonte: LIU, FU, HANG, 2005.

O Processo de obtenção da ferrita de cobalto (CoFe_2O_4), desenvolveu-se conforme descrito na Figura 7 onde inicialmente homogeneizando sob agitação mecânica o ferro reduzido e o cobalto, junto com ácido clorídrico, após a obtenção da solução, adiciona-se etileno glicol e em seguida o ácido cítrico diluído em água,

ainda sob agitação mecânica a 100° C. Após obtenção de uma pasta, colocou-se a solução em estufa a 110° C por 24 horas. Após esse período, o pó foi colocado em forno do tipo Mufla por 2 horas a 350° C, obtendo-se o pó de ferrita de cobalto.

Figura 7: Obtenção da ferrita de cobalto pelo método de Pechini.



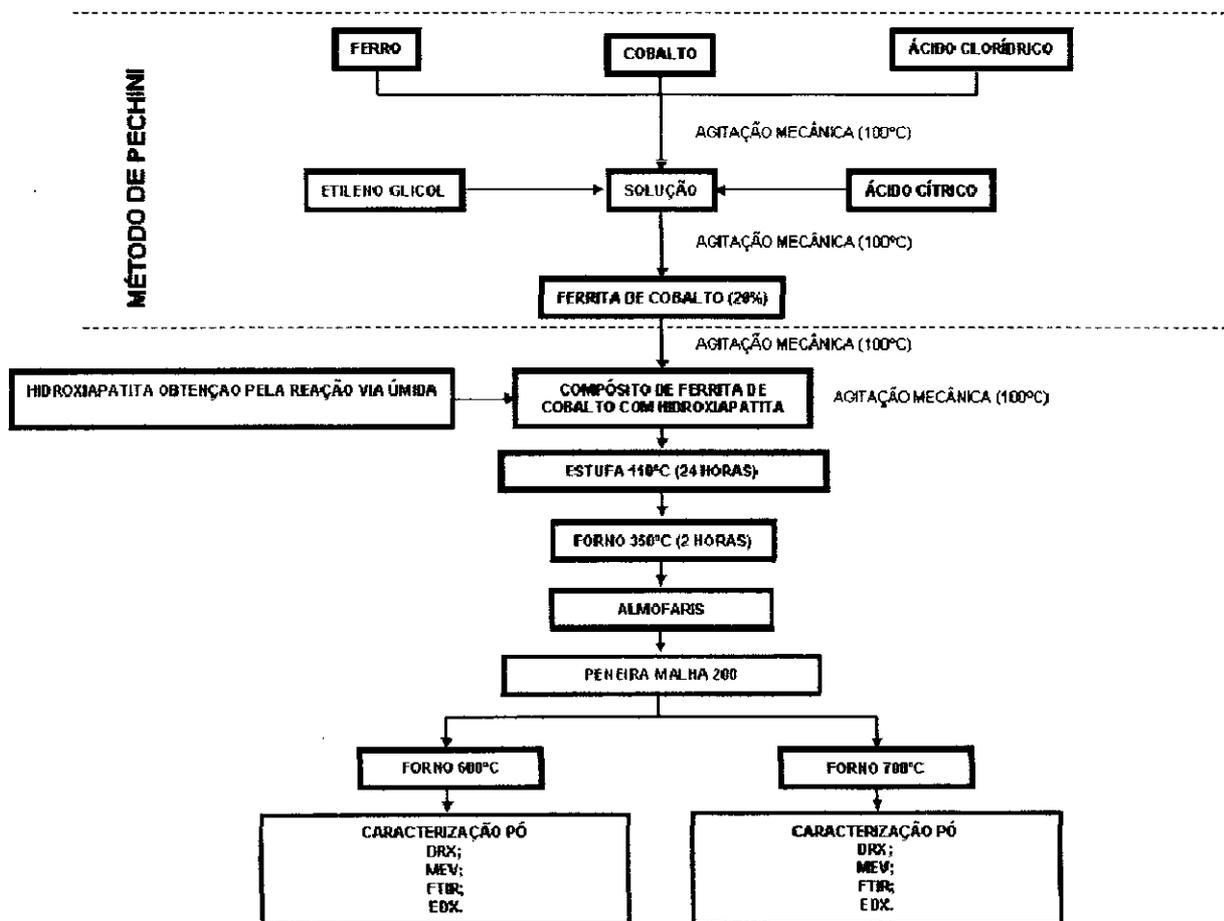
4.2.3 Obtenção do compósito Piezomagnético

Inicialmente foi obtida a Ferrita de Cobalto e a Hidroxiapatita seguindo da síntese do biocompósito piezomagnético. Para isso, a hidroxiapatita foi incorporada a ferrita de cobalto numa adaptação do método de Pechini. A quantidade de hidroxiapatita foi adicionada gradativamente na solução de 20/80(CoFe₂O₄/HA), sob agitação mecânica e temperatura controlada de 100° C até a obtenção do biocompósito. Esse biocompósito foi levado a estufa para secagem a uma temperatura de 110° C por 24 horas. Após secagem o biocompósito é peneirado em malha 200. O mesmo procedimento foi seguido em duas amostras para que fossem levadas ao forno Mufla em temperaturas de 600 e 700° C. Posteriormente as amostras foram caracterizadas, sendo possível observar que entre as temperaturas de realização do ensaio, ocorreram mudanças significativas, com interação efetiva

entre a hidroxiapatita e a ferrita de cobalto, sendo estabelecida, portanto, uma temperatura média de trabalho de 650° C. O fluxograma abaixo apresenta a metodologia com as etapas e a sequência de desenvolvimento da primeira etapa da pesquisa, Figura 8.

A quantidade estequiométrica de ferrita de cobalto foi estabelecida inicialmente em 20/80 (CoFe₂O₄/HA) por tratar-se de uma quantidade já desenvolvida por iniciação científica em trabalhos que desenvolveram apenas a ferrita de cobalto e que caracterizaram as propriedades, sendo possível um novo tipo de estudo.

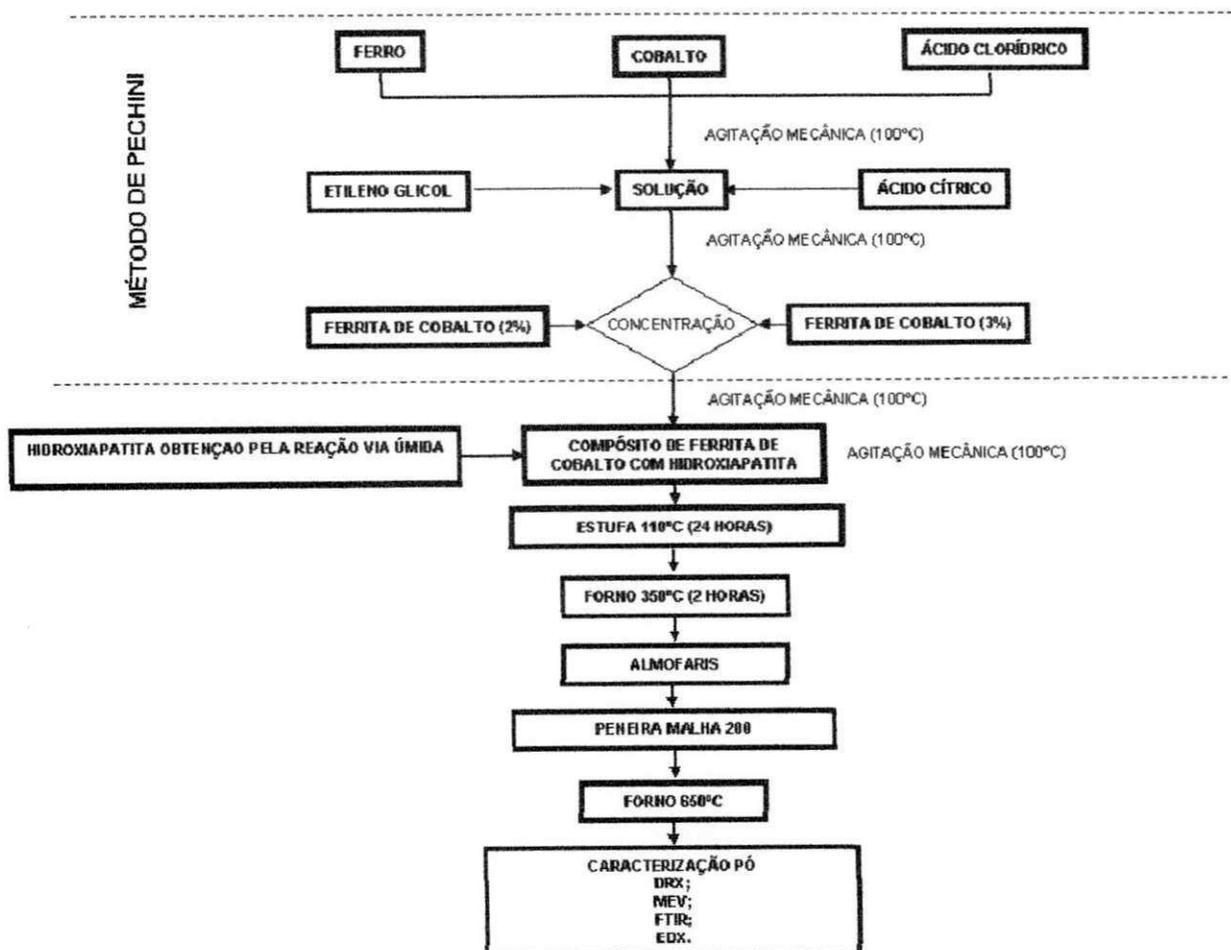
Figura 8: Processo de obtenção do composto utilizando 20/80(CoFe₂O₄/HA) .



Na segunda etapa da pesquisa, com a temperatura de trabalho estabelecida em 650° C, variou-se a composição para uma análise de possíveis mudanças de fases, o que não é desejável para o material. Foram obtidas amostras utilizando a ferrita de cobalto (CoFe₂O₄) e hidroxiapatita, nas seguintes proporções: 2/98 e 3/97 (CoFe₂O₄/HA).

Foi obtida a Ferrita de Cobalto e a Hidroxiapatita, seguido da síntese do biocompósito piezomagnético. Para a segunda etapa a hidroxiapatita também foi incorporada a ferrita de cobalto numa adaptação do método de Pechini. A quantidade de hidroxiapatita foi adicionada gradativamente na solução de 2/98 e 3/97 (CoFe₂O₄/HA), sob agitação mecânica e temperatura controlada de 100° C até a obtenção do biocompósito. Esse biocompósito foi levado a estufa para secagem a uma temperatura de 110° C por 24 horas. Após secagem o biocompósito foi peneirado em malha 200. O mesmo procedimento foi seguido para duas amostras para que fossem levadas ao forno Mufla em temperatura de 650° C. Após a obtenção do biocompósito, foram realizadas as caracterizações, sendo possível uma observação de ambas as fases, sem que houvesse interação efetiva em ambos os constituintes. O fluxograma abaixo apresenta a metodologia da segunda etapa da pesquisa. Figura 9.

Figura 9: Processo de obtenção do compósito utilizando 2/98 e 3/97 (CoFe₂O₄/HA)



4.4 Caracterizações do compósito ferrita de cobalto/hidroxiapatita

A eficiência do processo de obtenção do biocompósito ferrita de cobalto/hidroxiapatita, através da presença de ambos os constituintes foi determinada através das técnicas de caracterização: Difração de Raios X(DRX); Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR); Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV); Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (EDX); realizadas no Laboratório de Desenvolvimento e avaliação de Biomateriais do Nordeste (CERTBIO) na Universidade Federal de Campina Grande-UFCG.

O ensaio para confirmar a Magnetização foi realizado pelo Departamento de Física da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE).

4.4.4 Difração de Raios X (DRX)

As análises por Difração de Raios X (DRX) foram realizadas através de um Difrátometro de Raios X Shimatzu (modelo XRD 6000), na montagem Bragg-Brentano, sistema theta- 2 Theta, radiação monocromática de cobre. A varredura foi realizada na região de 10° a 80°.

Para identificação das fases cristalinas do compósito ferrita de cobalto/hidroxiapatita foi utilizado o Programa da Shimadzu (Pmgr) e para obtenção das fichas cristalográficas padrões foi acessado o banco de dados *Internacional Center for Diffraction Data* (ICDD).

4.4.1 Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier foi utilizada para a obtenção de informações sobre os grupos funcionais característico da ferrita de cobalto, da hidroxiapatita e do biocompósito.

Os espectros de FTIR das amostras foram obtidos, usando um espectrômetro Spectrum 400 Perkin Elmer FTIR/FTNIR Spectrometer, entre 4000 e 400 cm^{-1} , resolução de 5 cm^{-1} e 16 varreduras.

4.4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Microscopia Eletrônica de Varredura foi utilizada para a observação dos aspectos morfológicos do compósito ferrita de cobalto/hidroxiapatita.

As análises da microestrutura foram obtidas por um microscópio eletrônico de varredura (MEV) modelo TM -1000 da marca Hitachi.

4.4.3 Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (EDX)

O EDX apresenta de forma percentual os elementos químicos presentes numa amostra que podem ser identificados através do espectro de raios X emitido pela amostra.

A caracterização físico-química das superfícies foi realizada por análise quantitativa por espectroscopia por energia dispersiva de raios X (EDX). As amostras foram analisadas utilizando-se o MEV modelo TM -1000 da marca Hitachi, acoplado ao EDX.

4.4.5 Propriedades Magnéticas

Para realização deste ensaio foi utilizado um Magnetômetro da Amostra Vibrante (MAV), que foi desenvolvido com a autonomia de medir $M \times T$ num intervalo de temperatura de 77 a 650K em campos magnéticos de até 10kOe, onde Oe é a unidade que define o máximo de campo magnético obtido pela amostra, além disso, o ciclo de histerese pode ser traçado em campos de -10 a 10kOe na mesma região de temperatura. O MAV utiliza como princípio de funcionamento a lei de Faraday. O ciclo de histerese magnético obtido com o magnetômetro torna possível medir o

campo coercivo H_c que é um valor negativo de intensidade e serve para anular magnetização residual, a remanescência M_r que é o valor da indução magnética restante quando retirada a corrente elétrica aplicada e a magnetização de saturação $M(H_{max})$ que se dá quando um aumento na aplicação externa de um campo magnético não pode aumentar a magnetização do material adicionalmente, de modo que o campo magnético total limita-se (SOARES, 2004).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Primeira etapa da pesquisa

Após a obtenção das amostras, com proporções de 20/80 ($CoFe_2O_4/HA$), submetidas a temperaturas de 600 e 700° C, foram realizadas as análises de Difração de Raios X, Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier, Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X.

5.1.1. Difração de Raios X

Nas Figuras 10 e 11 estão presentes os difratogramas de raios X das amostras de ferrita de cobalto pura e da hidroxiapatita respectivamente, essas foram confrontadas diretamente com as cartas cristalográfica presentes nos anexos A e B. Nas Figuras 12a e 12b, encontram-se os difratogramas de raios X dos compósito de ferrita de cobalto e hidroxiapatita.

Figura 10: DRX Hidroxiapatita pura

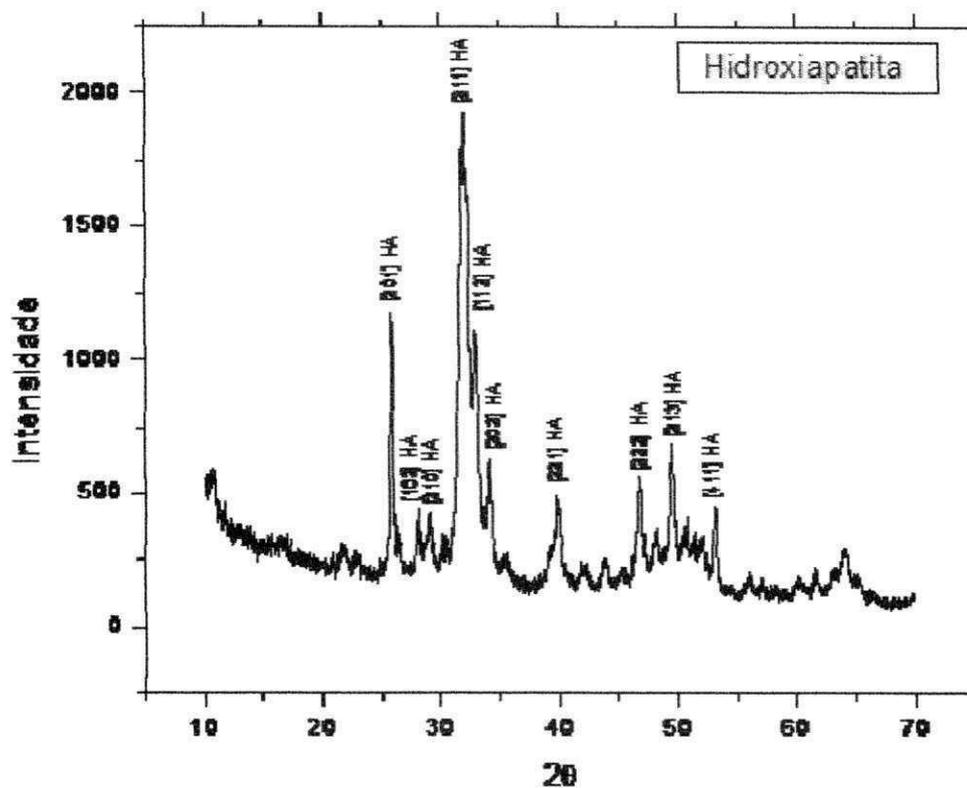


Figura 11: DRX Ferrita de Cobalto

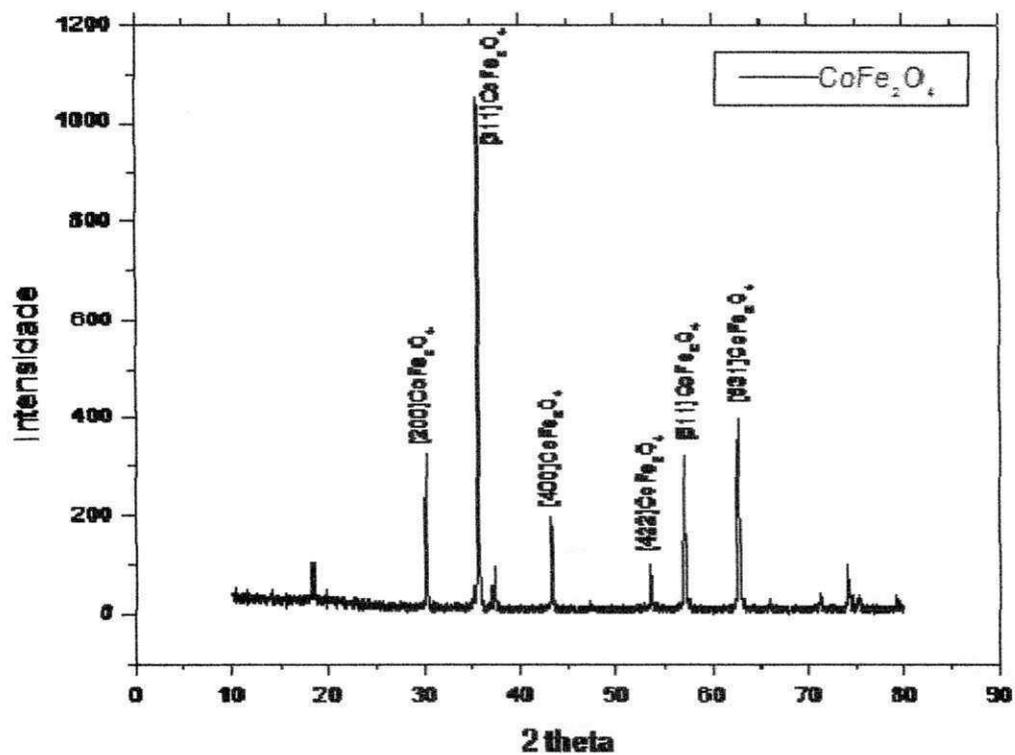
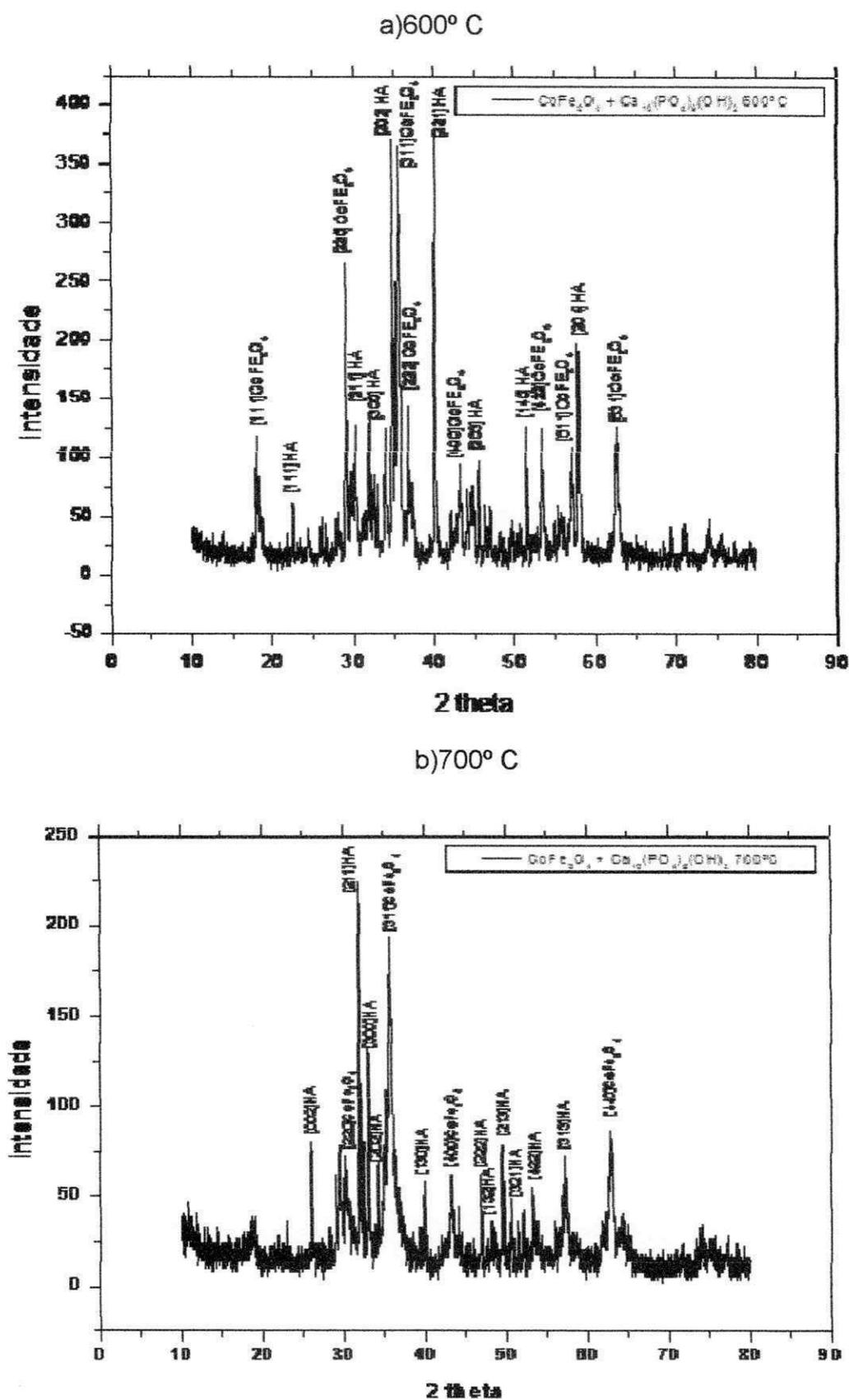


Figura 12: DRX da composição 20/80 ($\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{HA}$) submetida à temperaturas de 600° e 700° .



Observa-se através do difratograma de raios X da Figura 12a que na temperatura 600° C houve a formação da fase da hidroxiapatita de acordo com a ficha cristalográfica ICDD (89-6437 - anexo A), como também da ferrita de cobalto de acordo com a ficha cristalográfica ICDD (22-1086 - anexo B). Da mesma forma, observa-se nas Figuras 12b a formação de ambas as fases a 700° C, porém, na amostra submetida a temperatura de 600°C, observam-se picos que indicam menor cristalinidade o que indica reação entre os materiais. O mesmo ocorreu a 600°C, a amostra.

Analisando as Figuras 12a e 12b, simultaneamente, percebe-se que, entre os ângulos de 30 e 35 graus, observados em 2 theta, a intensidade dos picos diminui, na medida em que a temperatura aumenta, como também a presença de picos não identificados em torno de 29 e 30 graus, observados em 2 theta, na temperatura de 700° C na Figura 12b, o que indica uma reação entre, mesmo não sendo possível identificar novas fases, pois a intensidade dos picos da ferrita de cobalto não ultrapassa a intensidade de 500.

5.1.2 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A análise por espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foi realizada para verificar no compósito de ferrita de cobalto com hidroxiapatita as vibrações de suas bandas características de interações químicas. Para tanto, foram apresentados os espectros da ferrita de cobalto Figura 13, da hidroxiapatita, Figura 14, e do compósito ferrita de cobalto e hidroxiapatita com amostra submetida a temperatura de 600° C e 700° C presentes nas Figuras 15a e 15b.

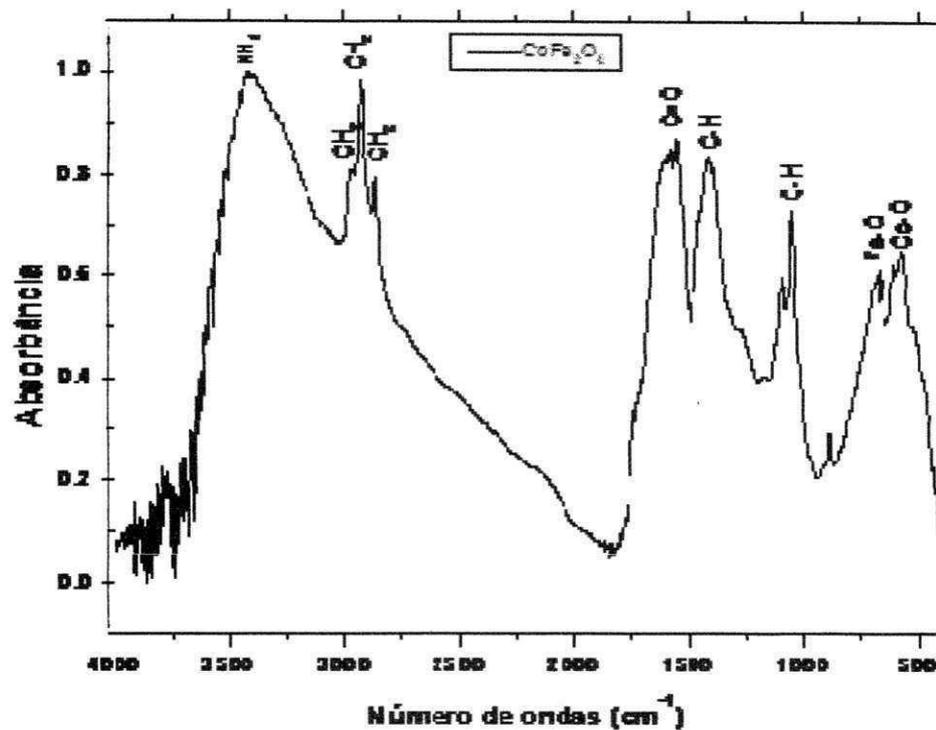
Figura 13: FTIR da ferrita de cobalto (CoFe_2O_4)

Figura 14: FTIR Hidroxiapatita

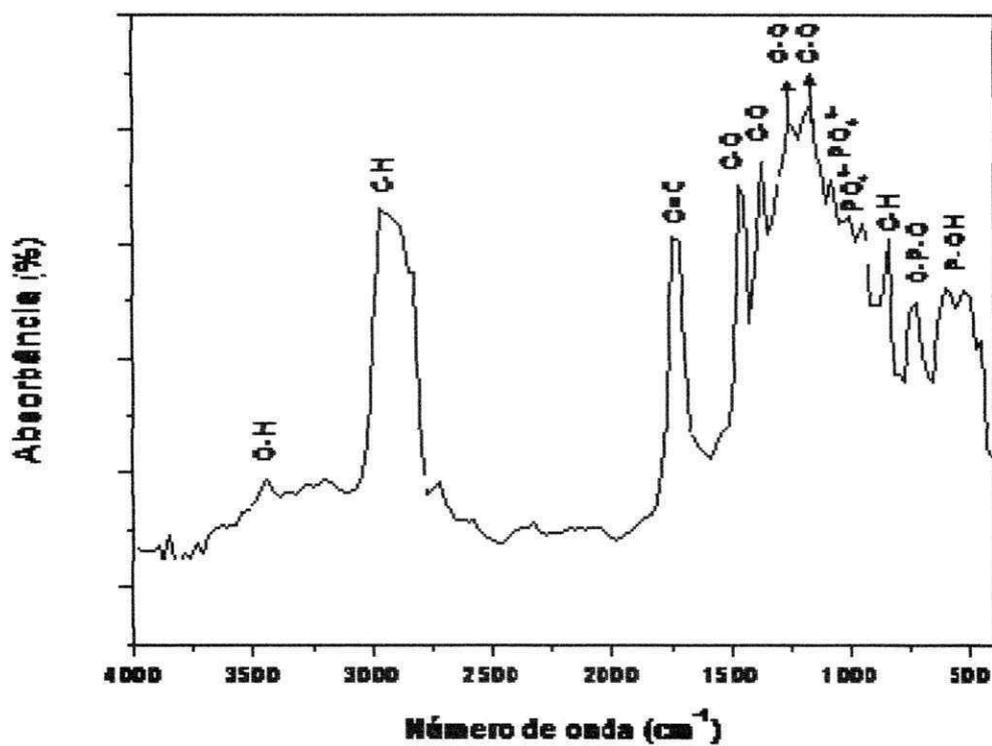
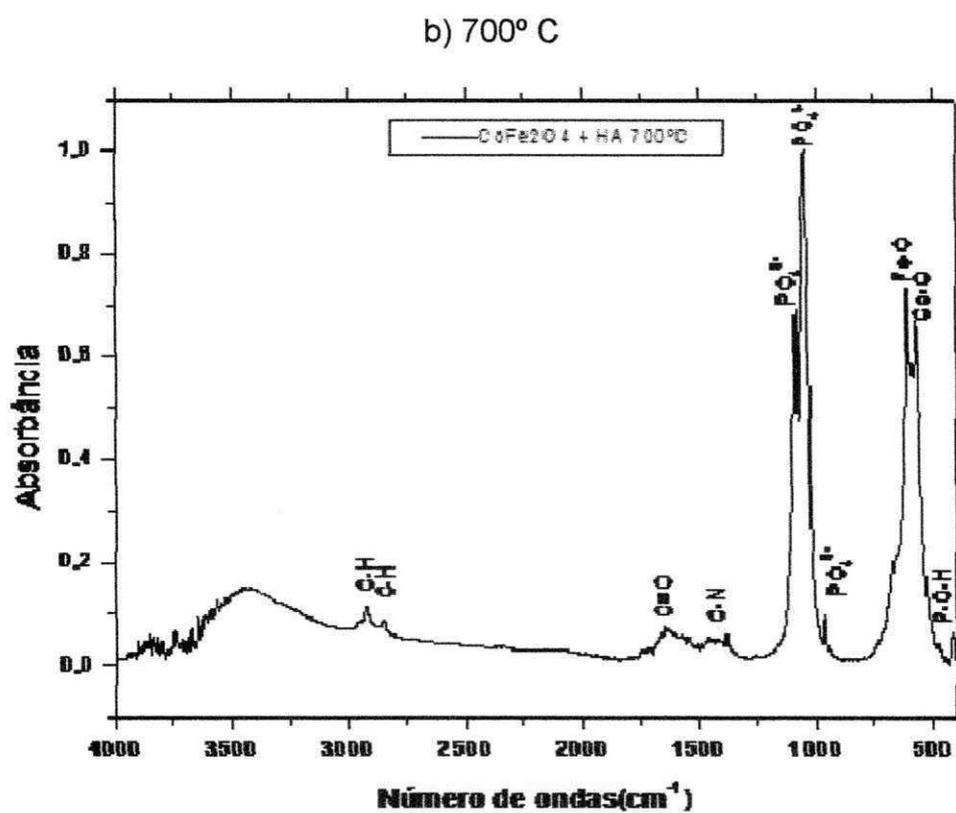
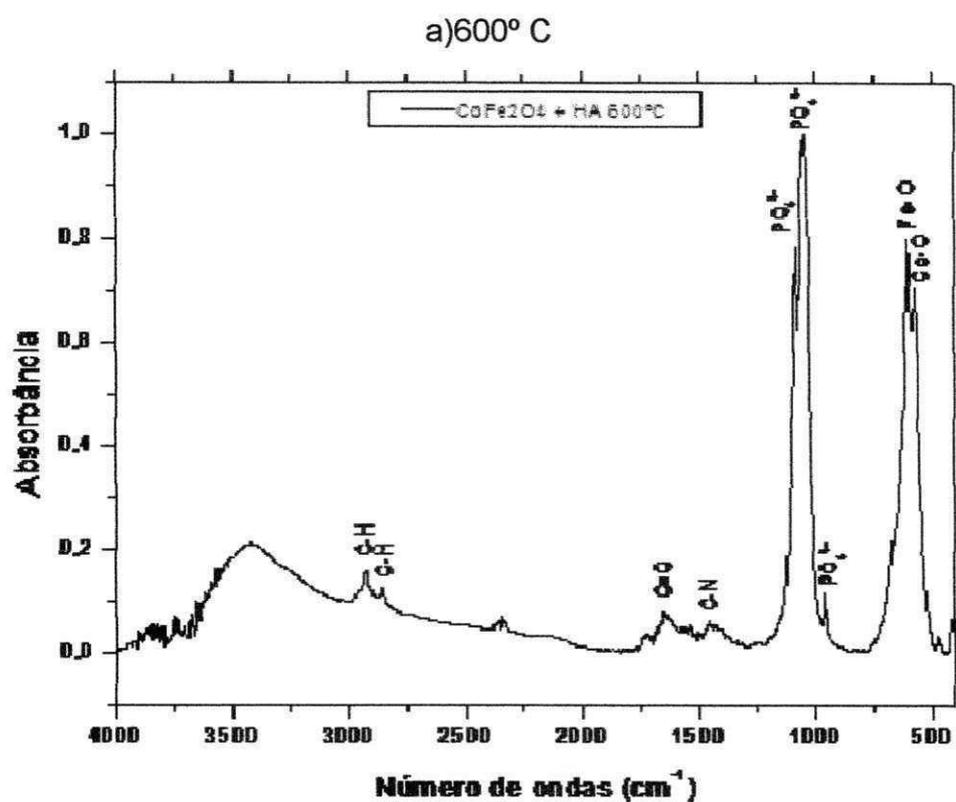


Figura 15: FTIR da composição 20/80 ($\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{HA}$) submetida à temperaturas de 600°C e 700°C .



De acordo com Xing-Huali et al., 2010, a ferrita de cobalto, apresenta bandas de energia situadas a 575 e 665 cm^{-1} que são características das ligações de Co-O e Fe-O respectivamente. Nas bandas de 2938 cm^{-1} , tem-se a presença da ligação CH_2 , em 1812 tem-se a presença do estiramento C=O, em 2998, 3068 e 3098 cm^{-1} tem-se a ligação C-H e em 3410 tem-se a presença de NH_2 , e os resultados corroboram com o encontrado na análise da Figura 13.

Tadic et al., 2002, descreve a hidroxiapatita com bandas de energia situadas a 450 e 523 cm^{-1} que estão relacionadas às vibrações de estiramento P-OH do grupo HPO_4^{2-} , enquanto que a banda situada a 610 cm^{-1} corresponde à vibração de deformação O-P-O do grupo PO_4^{3-} ou do grupo HPO_4^{2-} . A banda por volta de 962 cm^{-1} está relacionada às vibrações de estiramento simétrico do grupo PO_4^{3-} . A banda a 1080 cm^{-1} indica vibrações de estiramento assimétrico do grupo PO_4^{3-} . Em 842 cm^{-1} situa-se uma banda correspondente às vibrações de estiramento antisimétrico do grupo CO_3^{2-} . Em 1466 cm^{-1} está uma banda de estiramento simétrico do grupo CO_3^{2-} , estes resultados são igualmente apresentados na análise da Figura 14.

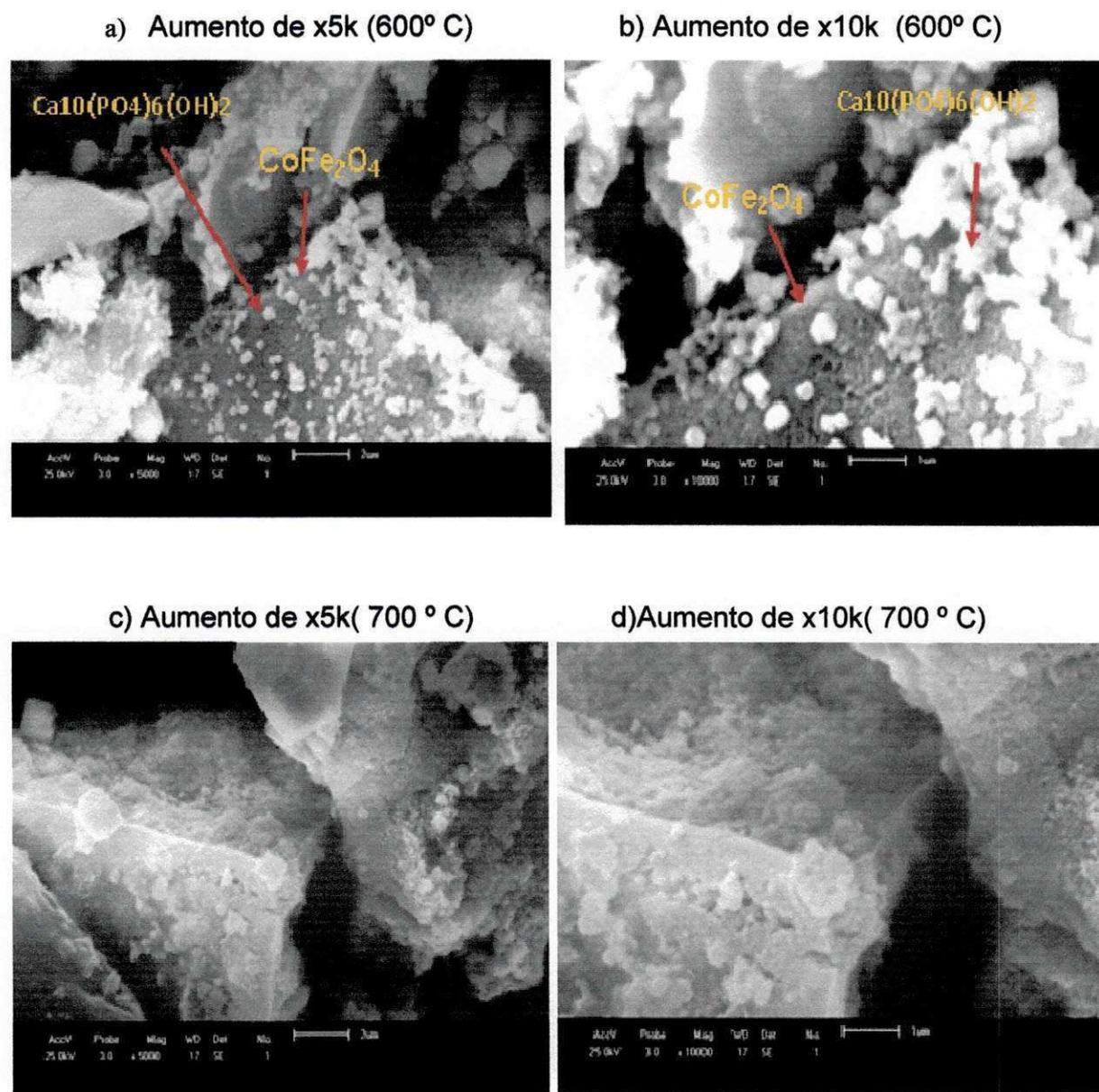
Ao comparar os gráficos da ferrita de cobalto e da hidroxiapatita, com os gráficos dos compostos, apresentados nas Figuras 15a e 15b, tem-se que as bandas em 424, 418, 1050 e 1081 cm^{-1} , apresentam as flexões dos grupos PO_4^{3-} , a banda em 575 cm^{-1} apresenta ligações de Co-O e a 665 cm^{-1} apresenta ligações de Fe-O. Observa-se que após submetidas as temperaturas de 600° C e 700° C essas bandas não apresentaram alterações significativas com a mudança de temperatura, o que caracteriza uma não interação química entre a ferrita de cobalto e a hidroxiapatita.

5.1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) descrita nas Figuras 16a e 16b, abaixo, é referente ao compósito de Ferrita de Cobalto com hidroxiapatita submetida a temperatura de 600° C e as figuras 16c e 16d, referente a amostras submetidas a temperatura de 700° C respectivamente com aumento de x5k e de x10k.

Santos et al., 2005, relatam que a imagem de MEV do pó, juntamente com o espectro de EDX que apresenta os íons Ca e P na proporção 1,67 pertencentes à apatita, fase hidroxiapatita. Existem aglomerações de vários formatos, dimensões e cristalitos, com uma tendência para aglomerar conduzindo a formação de poros submicrométricos entre si. As formações dos poros são benéficas, pois permitem a circulação do fluido fisiológico quando é usado na superfície de um biomaterial.

Figura 16: MEV da composição 20/80 ($\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{HA}$) submetida à temperaturas de 600°C e 700°C .



Ao observar a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), percebe-se que, as amostras apresentaram mudanças no que se refere à presença de hidroxiapatita e ferrita de cobalto no composto. Na amostra submetida à temperatura de 600° C, apresentada na Figura 16a, observa-se que as reações entre hidroxiapatita e ferrita de cobalto no composto, possivelmente, não existiram ou foram mínimas. Já na amostra submetida a temperatura de 700° C, como mostra a Figura 16b, observa-se uma morfologia diferente, sem a presença de lamelas de ferrita de cobalto, o que caracteriza a ocorrência de possíveis reações do composto. Essa reação ocorre, porque, na hidroxiapatita, tem-se uma rede de fosfatos com oxigênios presentes que reagem com o ferro e com o cobalto ao aumentar a temperatura em que foram submetidas as amostras. Essa reação é desenvolvida a partir de 700° C, ocorrendo uma coordenação desses metais na corrente de fosfato da hidroxiapatita, ou seja, os metais se espalham sobre a área superficial dos cristalitos da hidroxiapatita, sem destruir a corrente de fosfato da hidroxiapatita. Porém, esta estrutura fica amorfa na área superficial onde se encontra o ferro e o cobalto, não podendo ser observado nem pelo MEV e nem pelo DRX.

5.1.4 Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (EDX)

Na análise por EDX, tem-se amostras de ferrita de cobalto e da hidroxiapatita pura, apresentadas nas Figuras 17 e 18 respectivamente. Analisando as Figuras 19a e 19b, observa-se a presença da Ferrita de Cobalto e da Hidroxiapatita, tanto em amostras submetidas a temperatura de 600° C quanto as submetidas a temperatura de 700° C.

Figura 17: EDX da Ferrita de Cobalto Pura

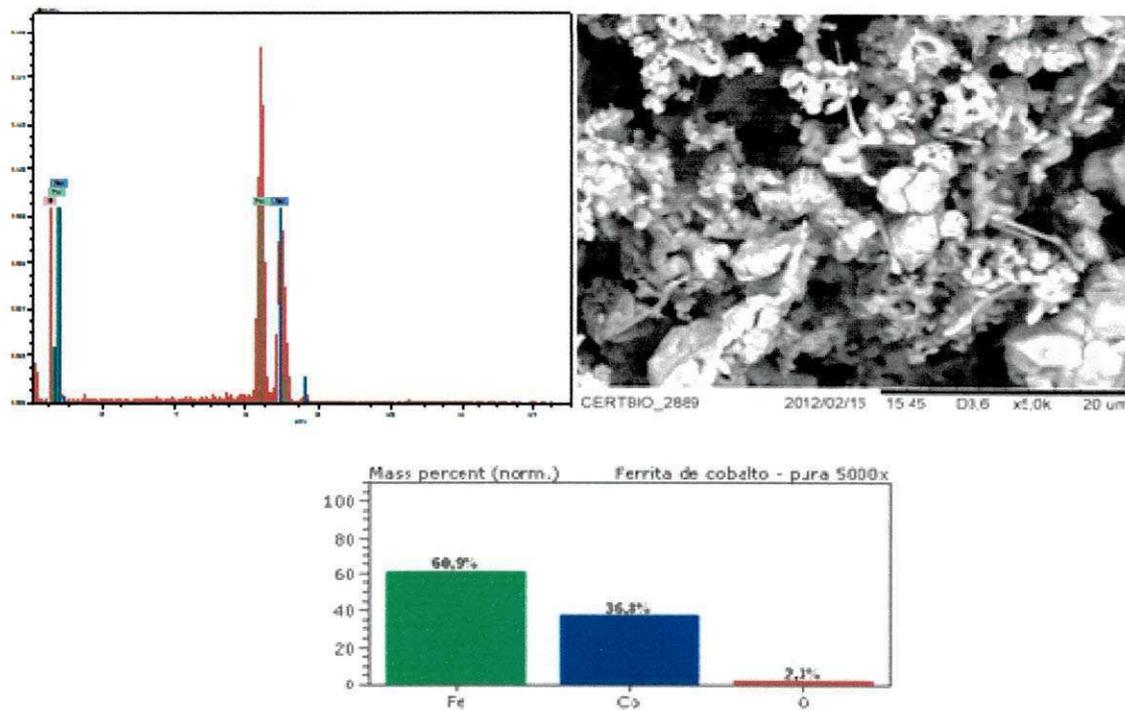


Figura 18: EDX Hidroxiapatita pura

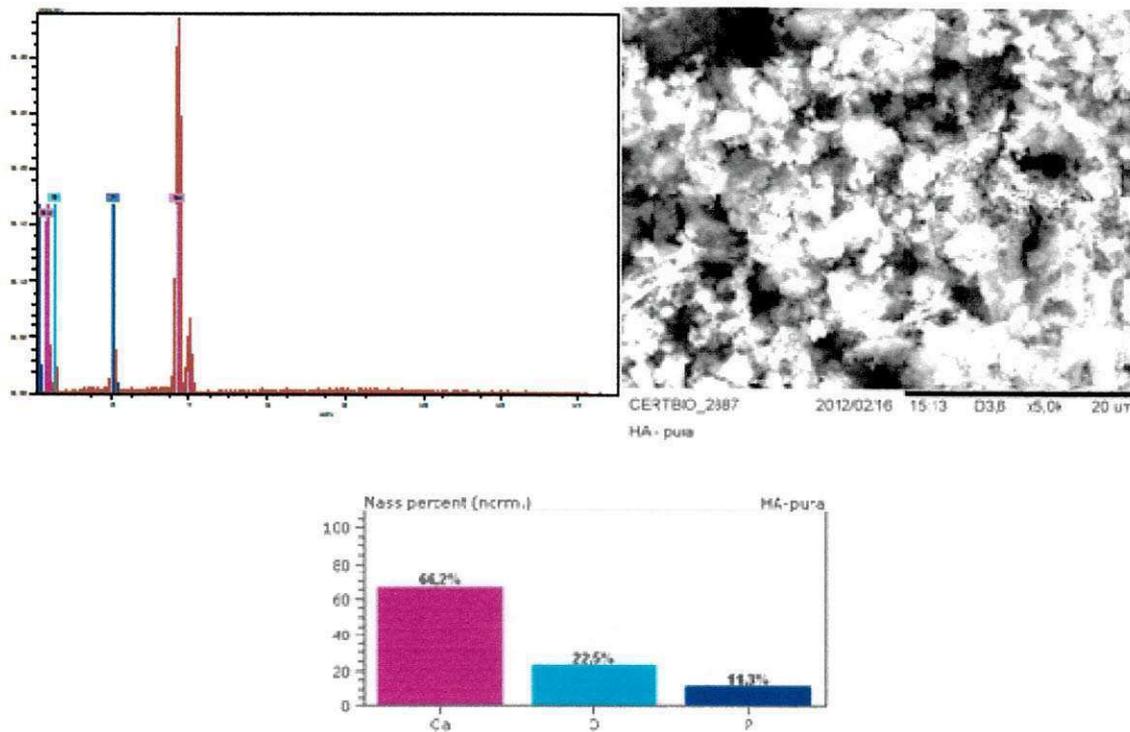
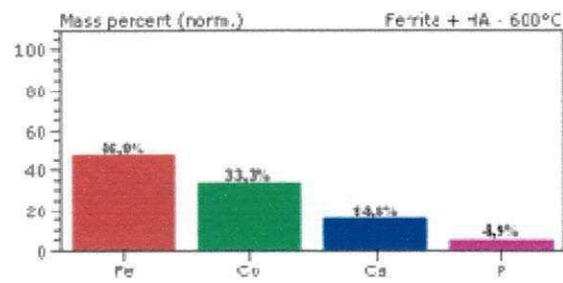
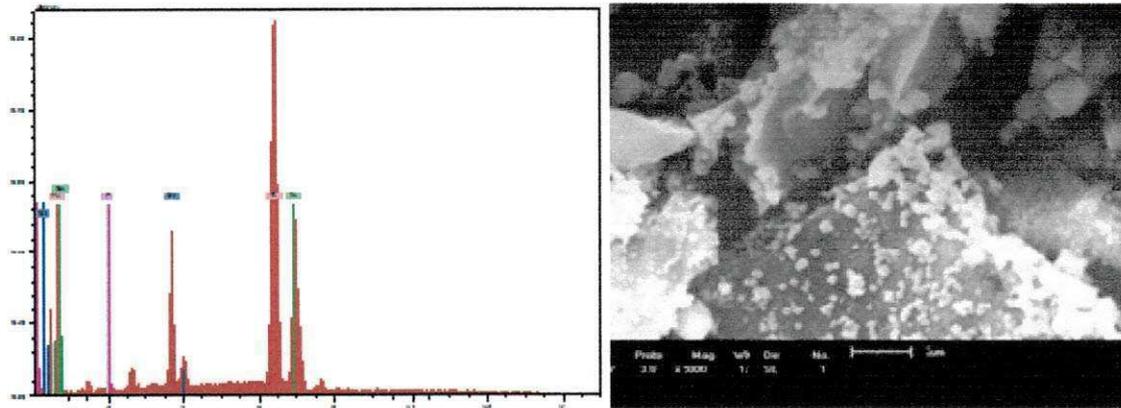
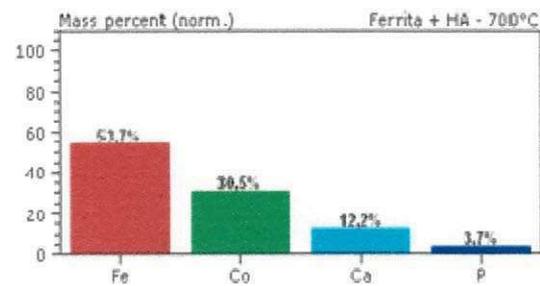
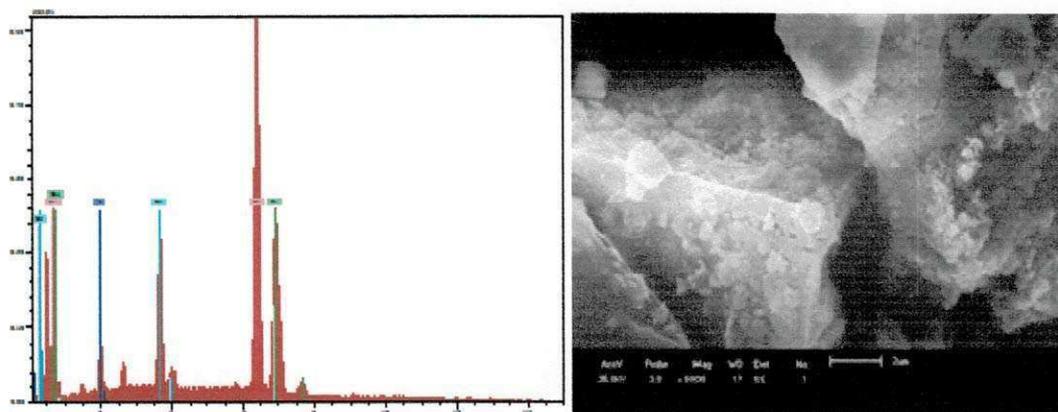


Figura 19: EDX da composição 20/80($\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{HA}$).

a) 600° C



b) 700° C



Observando-se as análises por EDX das amostras, tem-se a confirmação da reação entre a hidroxiapatita e a ferrita de cobalto prevista pelo MEV, para uma provável formação de novas fases, entre as temperaturas de 600° C e 700° C, essa confirmação é dada partindo da análise do percentual de massa da ferrita de cobalto e da hidroxiapatita como descritos na tabela, onde ocorreu diminuição significativa no percentual de cálcio e de fósforo. Tendo então as caracterizações comprovado a necessidade de trabalhar em temperaturas entre 600 e 700° C.

Tabela1. Percentual de massa do EDX das amostras do compósito
20/80(CoFe₂O₄/HA)

Amostras	Massa percentual			
	Fe	Co	Ca	P
Ferrita de Cobalto	60,9	36,8	-	-
Hidroxiapatita	-	-	66,2	11,3
20/80CoFe ₂ O ₄ /HA (600° C)	46,9	33,3	14,8	4,9
20/80CoFe ₂ O ₄ /HA (700° C)	53,7	30,5	12,2	3,7

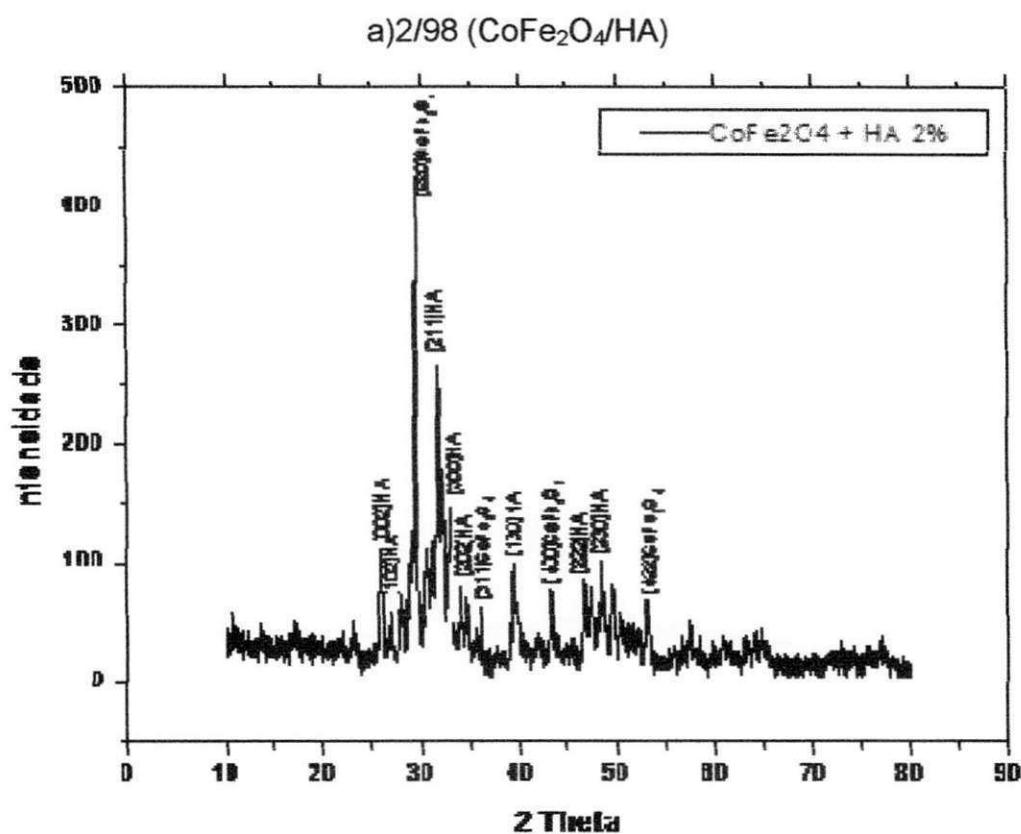
5.2 Segunda etapa da pesquisa

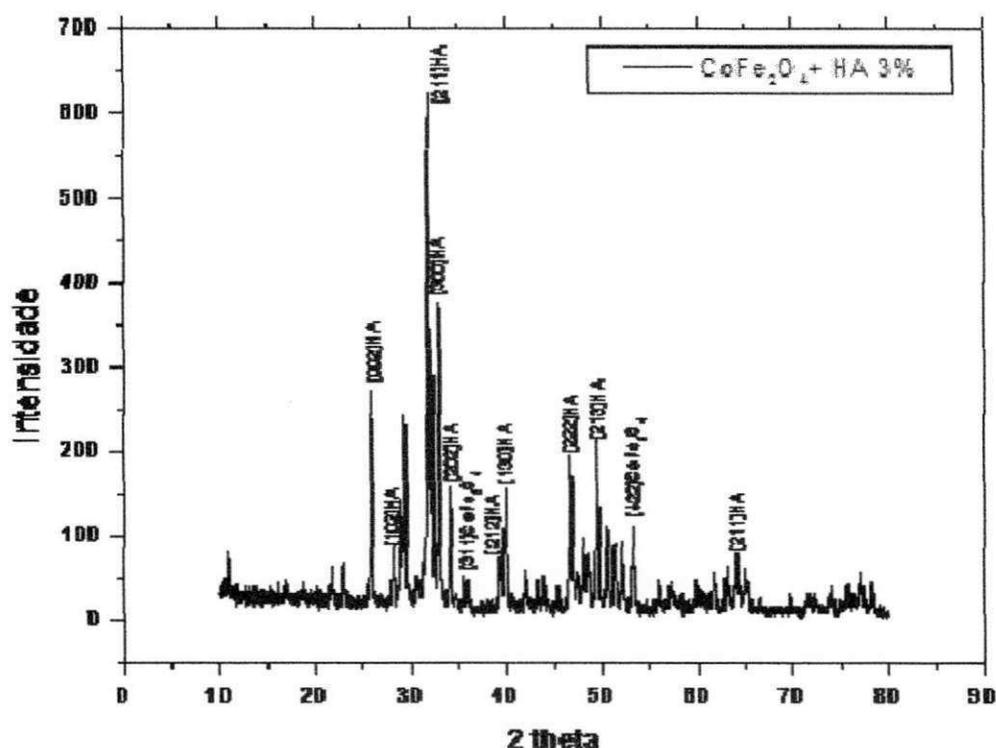
No primeiro momento da pesquisa, foram realizadas caracterizações feitas por FTIR, DRX, MEV e EDX, para o compósito de ferrita de cobalto e hidroxiapatita com proporções de 20/80(CoFe₂O₄/HA), a fim de verificar as características morfológicas do compósito e determinar a temperatura de trabalho. Realizada a constatação da obtenção do compósito com características desejáveis para a pesquisa e tendo o conhecimento da alta toxicidade do cobalto tanto na forma elementar quanto combinado, como relatado por Reclaru (2001), interferindo esta toxicidade na possível utilização desse compósito como um biomaterial, em uma segunda etapa, reduziu-se a quantidade de ferrita de cobalto para avaliação do compósito, portanto, realizou-se as análises em amostras com proporções de 2/98(CoFe₂O₄/HA) e 3/97 (CoFe₂O₄/HA), percebendo-se então a permanência das características morfológicas nestas proporções. Todas as amostras foram submetidas à temperatura de 650° C.

5.2.1. Difração de Raios X

Na Figura 20a, verifica-se a presença de picos característicos da hidroxiapatita no ângulo de $31,804^\circ$ em 2θ , e da ferrita de cobalto no ângulo de $35,437^\circ$ em 2θ , o mesmo é observado na Figura 20b, onde há formação da fase secundária e majoritária da CoFe_2O_4 , e de fase secundária da hidroxiapatita e ambos estão de acordo com a ficha cristalográfica ICDD (89-6437 - anexo A) e com a ficha cristalográfica ICDD (22-1086 - anexo B).

Figura 20: DRX das composições submetida à temperatura de 650°C



b) 3/97 (CoFe₂O₄/HA)

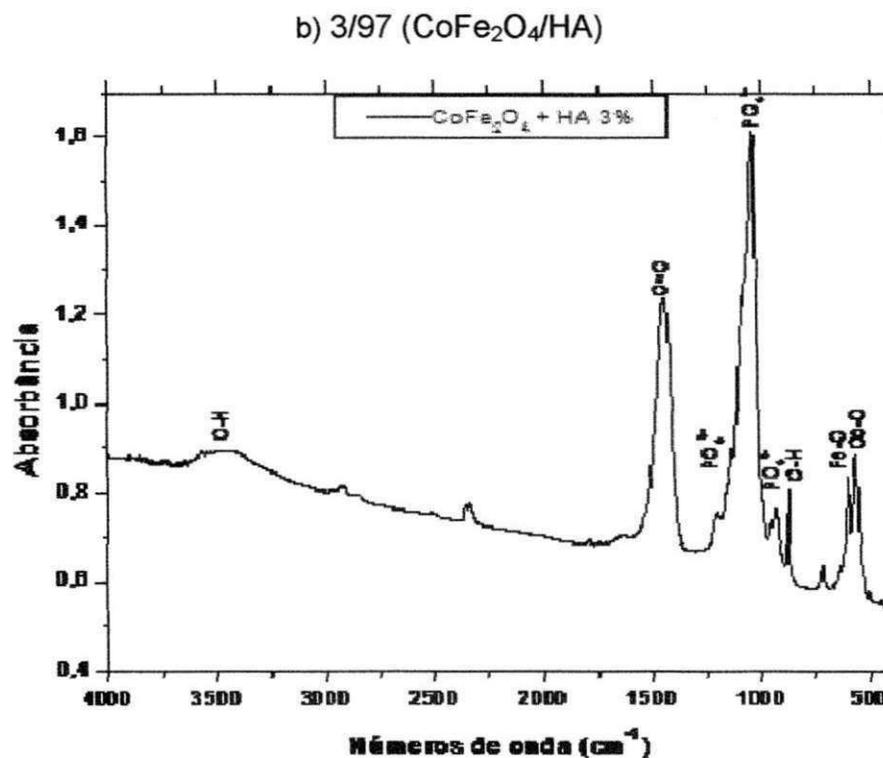
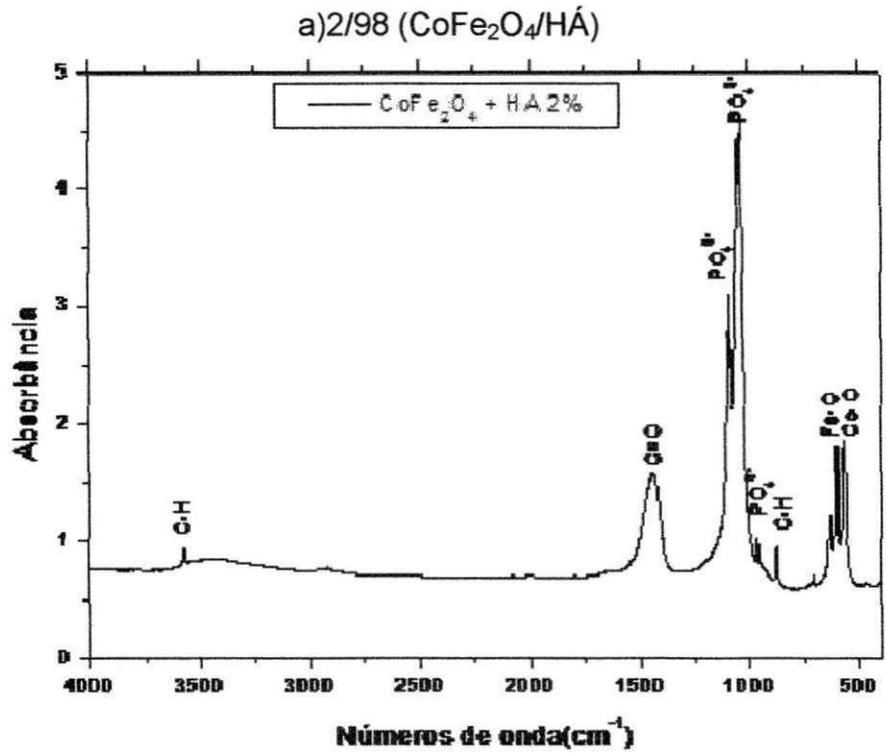
Comparando as Figuras 20a e 20b simultaneamente, observa-se que o aumento de ferrita de cobalto, ocorreu um aumento da intensidade dos picos bem como os mesmos apresentaram-se mais afilados, isso ocorreu devido um aumento na cristalinidade do compósito, que é característico de interação entre a ferrita de cobalto a hidroxiapatita, corroborando com a análise do FTIR.

5.2.2 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Analisando as Figuras 21a e 21b, em relação a ferrita de cobalto, a espectroscopia demonstra que as bandas de energia situadas a 575 e 665cm⁻¹ que são características das ligações de Co-O e Fe-O respectivamente estão presentes, tem-se também em 1812 a presença do estiramento C=O e em 886 e 3562 cm⁻¹ a ligação C-H. Em relação a descrição da hidroxiapatita existem bandas de energia situadas a 450 e 523 cm⁻¹ que estão relacionadas às vibrações de estiramento P-OH do grupo HPO₄²⁻, enquanto que a banda situada a 610 cm⁻¹ corresponde à vibração de deformação O-P-O do grupo PO₄³⁻ ou do grupo HPO₄²⁻. A banda por volta de 962

cm^{-1} está relacionada às vibrações de estiramento simétrico do grupo PO_4^{3-} . A banda a 1080 cm^{-1} indica vibrações de estiramento assimétrico do grupo PO_4^{3-} .

Figura 21: FTIR da composição submetida à temperatura de 650°C .



Ao comparar as Figuras 21a e 21b, detectou-se que a intensidade dos picos nos espectros das misturas Hidroxiapatita com Ferrita de Cobalto diminuiu e deslocou para a esquerda com o aumento da quantidade de ferrita de cobalto, o que comprova uma interação química entre a ferrita de cobalto e a hidroxiapatita já citada anteriormente pelo DRX.

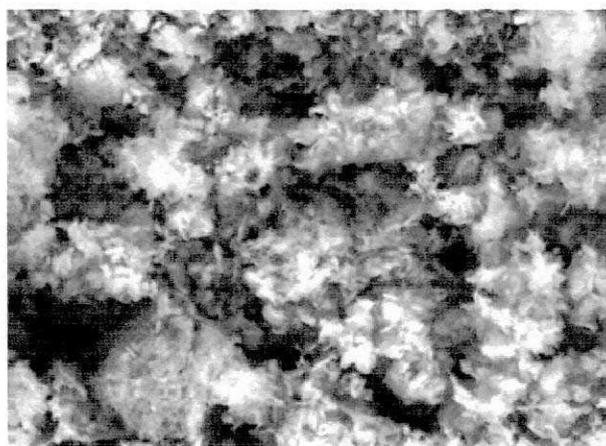
5.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) descrita nas Figuras 22a, 22b, 22c, 22d, é referente ao compósito de Ferrita de Cobalto com hidroxiapatita submetidas a temperatura de 650° C, e são apresentadas com aumentos de x5k e x10k.

Santos et al., 2005, relatam que a imagem de MEV do pó, juntamente com o espectro de EDX que apresenta os íons Ca e P na proporção 1,67 Como já relatado, existem aglomerações de vários formatos, dimensões e cristalitos pertencentes à hidroxiapatita., com uma tendência para aglomerar conduzindo a formação de poros submicrométricos entre si.

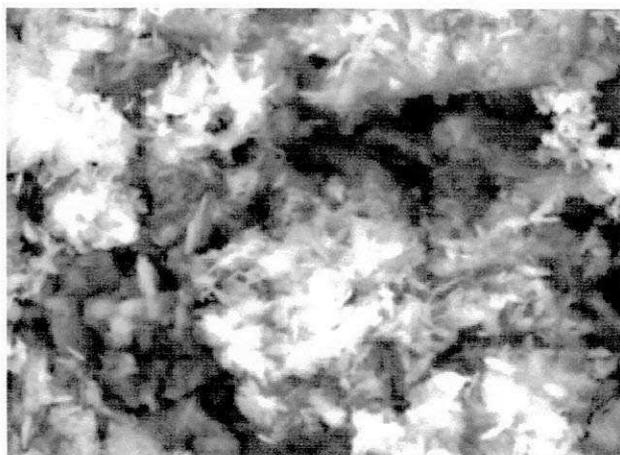
Figura 22: MEV das composições submetida à temperatura de 650° C.

a) aumento de x5k 2/98(CoFe₂O₄/HA)

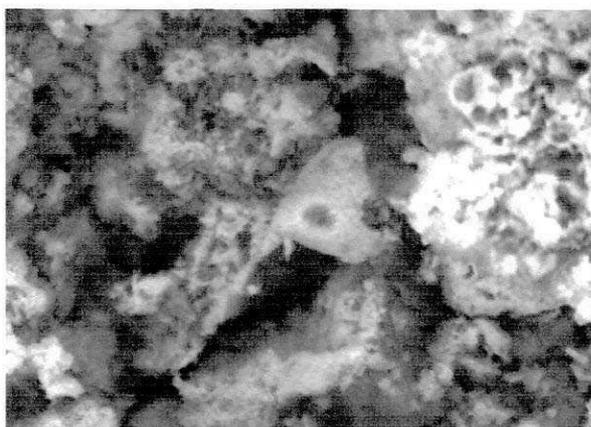


CERTBIO_2895 2012/02/16 17 07 D3,8 x5,0k 20 um

b) aumento de x10k 2/98(CoFe₂O₄/HA)



CERTBIO_2894 2012/02/16 16 56 D3,8 x10k 10 um

b) aumento de x5k 3/97(CoFe₂O₄/HA)

CERTBIO_2891

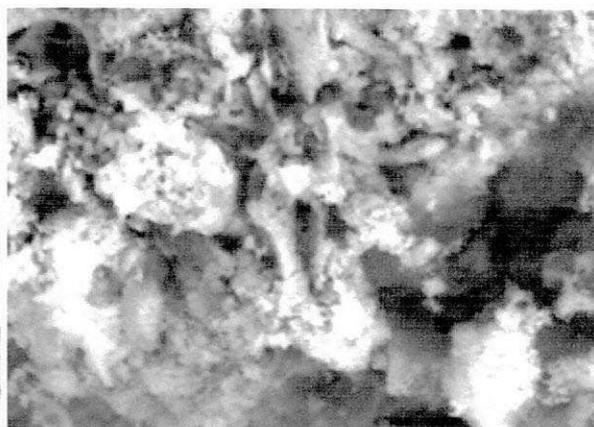
2012/02/16

16.16

D3.6

x5.0k

20 um

c) aumento de x10k 3/97 (CoFe₂O₄/HA)

CERTBIO_2892

2012/02/16

16.21

D3.7

x10k

10 um

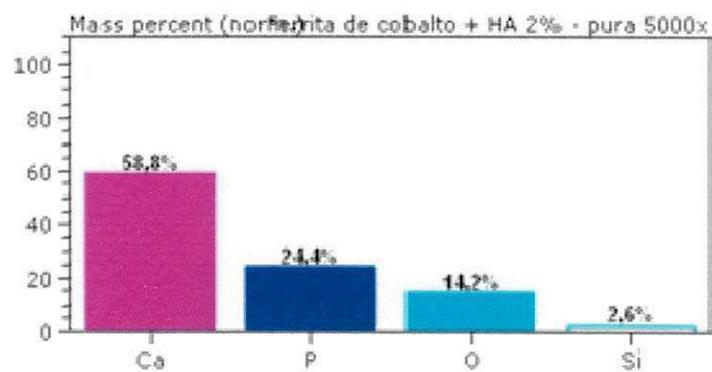
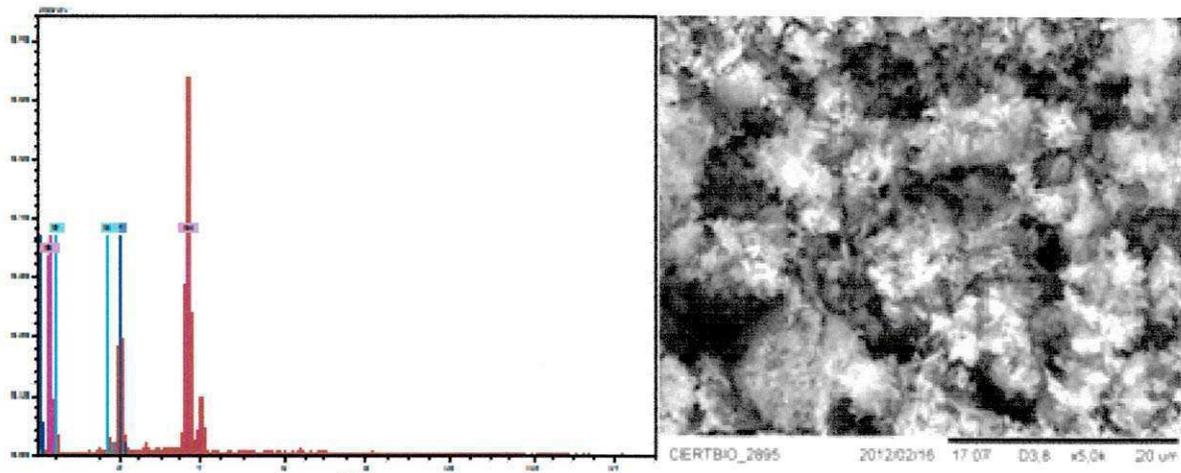
Observando simultaneamente as micrografias, o estudo microestrutural dos compósitos realizados por MEV revelou que não é possível a visualização das fases da mesma maneira que ocorreu na primeira etapa do trabalho, esse fenômeno pode ser caracterizado pela pouca presença de ferrita de cobalto na amostra onde as lamelas foram recobertas pelos aglomerados de hidroxiapatita, reagindo com os mesmos e tornando difícil a visualização.

5.2.4 Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (EDX)

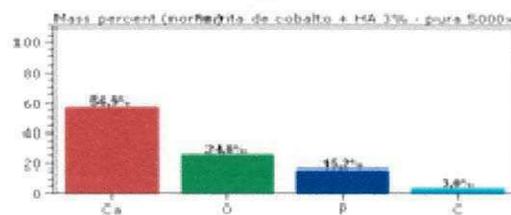
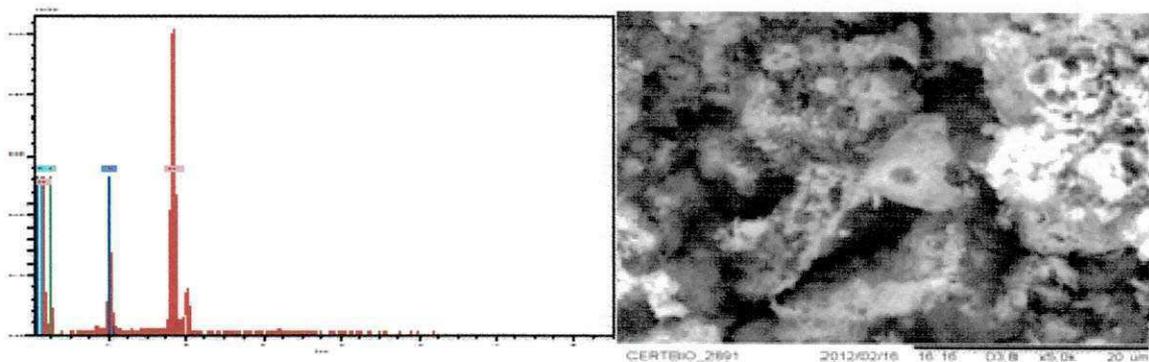
Na análise por EDX, comparando-se as Figuras 23a e 23b, onde se têm a composição de ferrita de cobalto e hidroxiapatita, não foi possível a visualização de ambas as fases, pois este tipo de análise deve ser feita com composições acima de 5/95(CoFe₂O₄/HA), porém pode-se observar que não houve formação de uma terceira fase, pois a hidroxiapatita apresentou-se como única fase formada nas amostras.

Figura 23: EDX da composição submetida à temperatura de 650° C.

a) 2/98(CoFe₂O₄/HA)



b) 3/97(CoFe₂O₄/HA)



Essa análise é comprovada pela pouca alteração na quantidade de cálcio e de fósforo entre as composições, contendo ainda a presença de silício, que pelo pequeno percentual é oriundo de contaminação e oxigênio que pode indicar a falta das reações com ferro e cobalto, assim como ocorreu na primeira etapa da pesquisa.

Tabela1. Percentual de massa do EDX das amostras do compósito 2/98 e 3/97(CoFe₂O₄/HA) submetidas a 650°C.

Amostras	Massa percentual					
	Fe	Co	Ca	P	O	Si
Ferrita de Cobalto	60,9	36,8	-	-	-	-
Hidroxiapatita	-	-	66,2	11,3	-	-
2/98CoFe ₂ O ₄ /HA (600° C)	-	-	58,8	24,4	14,2	2,6
3/97CoFe ₂ O ₄ /HA (700° C)	-	-	56,9	24,8	15,2	-

5.2.5 Propriedade Magnética

Tendo em vista a diminuição da ferrita de cobalto no compósito, resolveu-se realizar a análise das propriedades magnéticas, fazendo um comparativo das propriedades da ferrita de cobalto pura, conforme Figura 24 e as propriedades magnéticas das composições de 2/98(CoFe₂O₄/HA) e 3/97(CoFe₂O₄/HA), apresentadas na Figura 25.

Figura 24: Curva de histerese da propriedade magnética do composto de ferrita de cobalto pura.

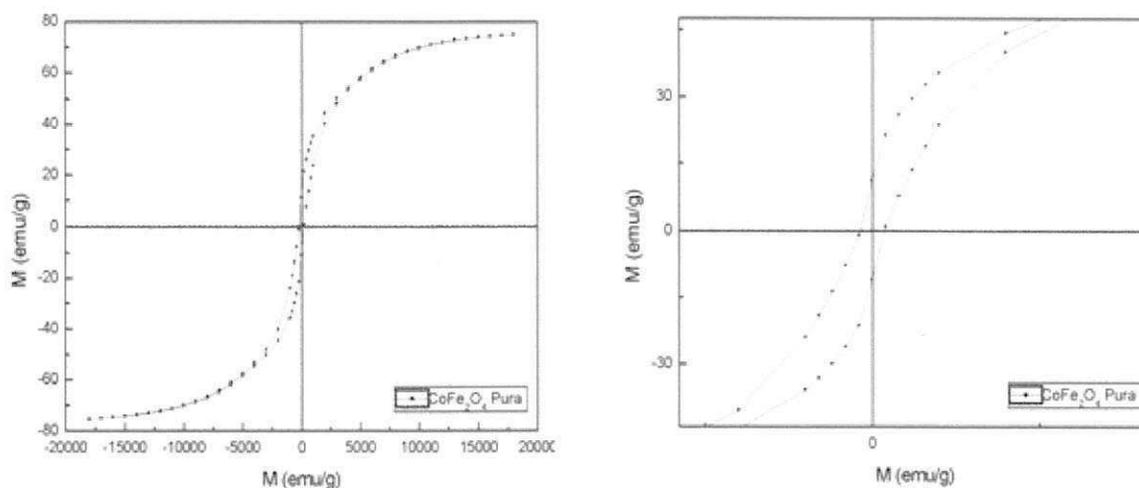
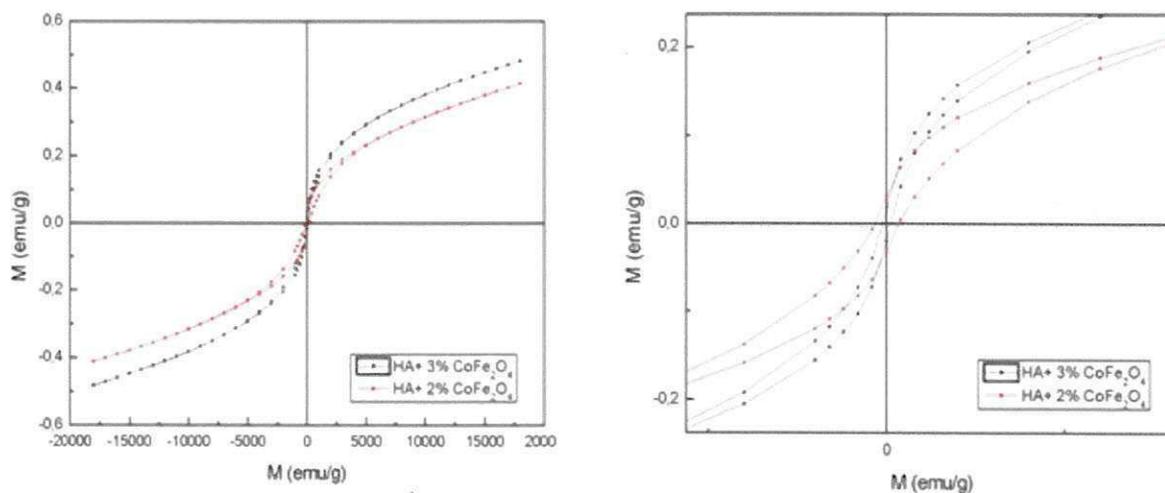


Figura 25: Curva de histerese da propriedade magnética das composições de 2/98($\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{HA}$) e 3/97($\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{HA}$)



As curvas que determinam propriedades magnéticas do compósito apresentaram uma ferrita mole com susceptibilidade inicial relativamente alta, o que mostra que a forma dos laços de histerese (amostras diluídas) permaneceu compatível com o comportamento magnético de CoFe_2O_4 , Figura 24. Segundo as análises realizadas por Mumtaz et al., 2006, tem-se que as curvas de histerese apresentadas pela CoFe_2O_4 determinam tamanho médio da partícula da ordem de 40~50nm.

Fazendo um comparativo entre as amostras de 2/98($\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{HA}$) e 3/97($\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{HA}$), presentes na Figura 25, observa-se uma maior dificuldade para saturação das amostras de 2/98($\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{HA}$), provavelmente devido à diminuição do tamanho médio das partículas ou diminuição das interações de troca entre as nanopartículas de CoFe_2O_4 , ou seja com a diminuição da quantidade de ferrita de cobalto na amostra, a interação das partículas de ferrita de cobalto diminuiram pela presença da hidroxiapatita.

6 CONCLUSÕES

Com base nos resultados, conclui-se que a ferrita de cobalto (CoFe_2O_4) aumentou a cristalinidade do compósito o que interferiu na morfologia (aumento do tamanho e forma das partículas) da amostra, esse aumento foi favorável pois, em estudos realizados sobre a HA em relação a suas propriedades é comprovado que as formas porosas apresentam um maior grau de degradação ao longo do tempo.

As condições operacionais de obtenção das amostras e os respectivos tratamentos térmicos foram eficientes e não interferiram nas propriedades eletromagnéticas no compósito de ferrita de cobalto com hidroxiapatita o que indica que o material oferece grandes de ser aplicado no tratamento que utilize propriedades magnéticas.

7 PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS

A partir dos resultados desta pesquisa, têm-se como desafios futuros:

- Avaliar a viabilidade celular das composições com 2/98 (CoFe₂O₄/HA) e 3/97 CoFe₂O₄/HA;
- Analisar a forma de aplicação deste material no organismo.

REFERÊNCIAS

AOKI, A. H. Hydroxyapatite of Great Promise for Biomaterials. **Transactions JWRI**, Osaka, v.17, p. 107-112, 1988. Disponível em: <http://r.library.osaka-u.ac.jp/Metadb/Up/Libjwrik01/Jwri17_01_107.pdf>. Acesso em: 17 ago. 2011.

BASSET, C. A.; PAWLUK, R. J.; PILLA, A. A. Acceleration of Fracture Repair by Electromagnetic Fields. In: _____. **A Surgically noninvasive method**. New York: Ann N Y Acad Sci, 1974.

_____. A non-operative salvage of surgically-resistant pseudarthroses and non-unions by pulsing electromagnetic fields. A preliminary report. **Clin Orthop**, Philadelphia, 128-143, may 1977.

BILLOTTE, W. G. Ceramic Biomaterials. **The biomedical engineering handbook**. 2.ed. Boca Raton: CRC Press LLC, 2000.

BISQUOLO, P. A. **Campo e espectro eletromagnéticos**. Disponível em: <<http://educacao.uol.com.br/fisica/ult1700u26.jhtm>>. Acesso em 17 ago. 2011.

BOSE, B. Outcomes after posterolateral lumbar fusion with instrumentation in patients treated with adjunctive pulsed electromagnetic field stimulation. **Advances In Therapy**, v.18. i.1, p.12-20, 2001. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/11512529>>. Acesso em 20 ago 2011.

CALLISTER, W. D. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. Rio de Janeiro: LTC, 2005.

CARVALHO, Zulmara Virgínia de. **Magnetização remanente em sistemas antiferromagnéticos"**. 2006. Tese (Doutorado em Física) - Instituto de Física, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/43/43134/tde-02042008-133036/>>. Acesso em 24 abr 2012.

CHAPLIN, J. E. **The first scientific American**; Benjamin Franklin and the pursuit of genius. New York: Basic Books, 2006.

CHAMPAGNE, A. **Holt ciencias y tecnologia:electricidad y magnetismo**. Houghton Mifflin School, United States, 2007.

COEY, J. M. Permanent Magnets. **Wiley encyclopedia of electrical and electronics. engineering**. 1999. Disponível em: <onlinelibrary.wiley.com>. Acesso em: 17 fev. 2012

CORDAS, C. M. Biomateriais: utilização e controlo em meios fisiológicos. **Revista Proformar**, v.13, p.11, 2006.

COLTON C.L. 5,000 years of the treatment of fractures. **Revista Chir Orthop Reparatrice Appar Mot**. Université de Nottingham.V.84, n.1,pg.23-26,1998.

DANTE D. et al., Effects of pulsed electromagnetic stimulation on patients undergoing hip revision prostheses: A randomized prospective double-blind study, **Bioelectromagnetics**, v.30, i.6, p.423-430, 2009.

DIAS, J. C.; MARTIN, I. M.; NOHARA, E. L.; REZENDE, M. C. Refletividade de Fótons Microondas por Tintas Poliuretânicas Aditadas com Ferritas de NiZn e MnZn. **Revista de Física Aplicada e Instrumentação**, v.18, n.1, março 2005.

DOERING, A. L.; MAURO, D. P.; NICOLOTTI, P. **Propriedades magnéticas dos materiais**. 2010. Disponível em: <www.ebah.com.br/content/abaaabtfuaf/trabalho_propriedades_magneticas>. Acesso em: 12 fev. 2012.

FARIA, R.N., Energia de magnetostricção. In: _____. **Introdução ao magnetismo dos materiais**. v.1. São Paulo, 2005, p.37-38.

FOLEY, K. T. et al., Randomized, prospective, and controlled clinical trial of pulsed electromagnetic field stimulation for cervical fusion. **Spine Journal**, Libano, v.8, p. 436 - 442, 2008.

HAERTLING, G. H. Ferroelectric Ceramics: History an Techonology. **Journal American of Ceramic Society** V. 82 n.4, 797-818 , 1999 .

HELMUS, M. N. GIBBONS, D. F. CEBON D., Biocompatibility: Meeting a Key Functional Requirement of Next-Generation Medical Devices. **Toxicologic Pathology**, v.36, n.1, p.70-80, jan.2008. Disponível em: <<http://tpx.sagepub.com/content/36/1/70.full>> . Acesso em: 28 dez. 2011.

HENCH, L. L. The challenge of orthopaedic materials. **Current Orthopaedics**, n. 14, p. 5-15, 2000.

HENCH, L. L., WEST, J. K. **Principles of Electronic Ceramics**. Wiley, New York, 1990.

_____. Bioceramics: From Concept to Clinic. **Journal American of Ceramic Society**, Gainesville, v.74, n.7, 1487-1510, 1991.

_____. Bioactive Materials, **Life Chem. Report.**, v.13, p.187 1996.

_____. **Principles of electronic ceramics, solutions manual and supplementary problems**. Gainesville: Wiley, 1990.

HUBERT, A.; SCHAFFER, R. **Magnetic domains: the analysis of magnetic microstructures**. Berlin: Springer, 1998.

INOUE, S. et al. Electret induced callus formation in the rat. **Clinical Orthopaedics And Related Research**, n. 124, p. 57-58, 1977. Disponível em: <<http://www.mendeley.com/research/electret-induced-callus-formation-in-the-rat/>>. Acesso em: 20 ago. 2011.

KAMIHARA, Y et al. Iron-Based Layered Superconductor: \square LaOFeP. **Journal of American Chemical Society Communications**, v.128, n.31, p.10012-10013, 2006.

KRIEGER, S. **Biocerâmicas**. 2003. Disponível em: <<http://pt.scribd.com/doc/48949328/bioceramica>>. Acesso em: 23 ago. 2011.

LIU, X. M.; FU, S. Y.; HUANG, C. J. Synthesis and magnetic characterization of novel CoFe_2O_4 - BiFeO_3 nanocomposites. **Materials Science and Engineering: B**, v.121, n.3, p. 255-260, 15 ago. 2005. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921510705002527>>. Acesso em: 20 ago. 2011.

MACHADO, F. B. **Espinélio**. 2009. Disponível em: <<http://www.rc.unesp.br/museudpm/banco/oxidos/espinelio.html>>. Acesso em: 23 ago.2011

MACKENZIE, D., VENINGA, F. D. Reversal of delayed union of anterior cervical fusion treated with pulsed electromagnetic field stimulation: case report. **Southern Medical Journal**, v.97, i.5, p.519-524, 2004. Disponível em: <http://www.medscape.com/viewarticle/479896_2>. Acesso em: 25 ago. 2006.

MARKOV, M.S. Therapeutic application of static magnetic fields. **Environmentalist**, Williamsville, NY, v.27, i.4, p.457-63, 2007. Disponível em: <<http://www.springerlink.com/content/h566722u28832247/>>. Acesso em: 26 dez 2011.

_____. Pulsed electromagnetic field therapy history, state of the art and future. **Environmentalist**, Williamsville, NY, v. 27, i.4, p. 465-75, 2007. Disponível em: <<http://www.curatron.com/pdf/PEMFenvironmentalist.pdf> >. Acesso em: 26 dez 2011.

_____. Expanding Use of Pulsed Electromagnetic Field Therapies. **Electromagnetic Biology & Medicine**, v.26.i.3, p.257-274, 2007. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/17886012> >. Acesso em: 20 dez 2011.

MO, S. D.; CHING, W. Y. Electronic Structure of Normal, Inverse, and Partially Inverse Spinels in the MgAl_2O_4 System, **Physical Review B**, v.54, i.23, p.16555-16561, 1996. Disponível em: < <http://www.mendeley.com/research/electronic-structure-normal-inverse-partially-inverse-spinels-mgal2o4-system/> >. Acesso em: 27 dez. 2011.

MOONEY, V. A randomized double-blind prospective study of the efficacy of pulsed electromagnetic fields for interbody lumbar fusions. **Spine**, v.15, i.7, p.708-712, 1990. Disponível em: <<http://www.cebp.nl/media/m855.pdf> > Acesso em: 26 dez 2011.

MUMTAZ. A., MAAZ K., JANJUA B., HASANAIN S.K., **Phys J.. Cond. Matt.** (submitted for publication, 2006).

OSCHMAN, J. L. **Energy medicine in therapeutics and human performance**. Philadelphia: Elsevier, 2003.

PECHINI, MAGGIO P.; ADAMS; NORTH. Method of Preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor. **United States Patent Office**, p.117-215, 26 ago 1963.

PUJAR, R. B. et al. Compositional, temperature and frequency dependence of initial permeability in Zr^{4+} substituted Mg-Zn ferrites, **Journal of Materials Science Letters**, v. 16, p.1668-1669,1997.

RATNER, B. D.; HOFMAN, A. S.; SCHOEN, F. J.; LEMONS, J. E. **Biomaterials science, an introduction to materials in medicine**. San Diego: Academic Press.1996

ROSE, Rec.; BRYAN-FRANKSON, BA. Is There Still A Role For Pulsed Electromagnetic Field in the Treatment of Delayed Unions and Nonunions. **The Internet Journal of Orthopedic Surgery**, v.10, n. 1, 2008. Disponível em: <<http://www.ispub.com/journal/the-internet-journal-of-orthopedic-surgery/volume-10-number-1/is-there-still-a-role-for-pulsed-electromagnetic-field-in-the-treatment-of-delayed-unions-and-nonunions.html>>. Acesso em: 20 dez 2011.

ROSSI, A. M. et al. A Ciência e Tecnologia das Biocerâmicas. **Revista do CBPF**. Disponível em: 2006 <<http://portal.cbpf.br/protected/Pages/divulgacao/pdfs/BioMat.pdf>>. Acessado em 02 dez 2011.

SANTOS, J. S.; DORIGUETTO, A. C.; FERNANDES, N. G. Magnesium Aluminium Chromite, Acta Crystallographica Section C. **Crystal Structure Communications**, v.61, p.127, 2005.

SANTOS, Márcia Cristina Cavaco dos. **Processamento e características Piezoelétricas de cerâmicas utilizadas em tradutores eletroacústicos**. 2005. 158p. Dissertação (Mestrado em Ciências em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) – Universidade Federal do Rio de Janeiro: Rio de Janeiro, 2005.

SENNA, L.F.; ACHETE, C.A.; HIRSCH T.; FREIRE F.L. Structural, Chemical and Corrosion Resistance Characterization of TiCN coatings prepared by Magnetron Sputtering, **Surface and Coating Technology**, v.94-95, p.390-397, october 1997. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0257897297004477>>. Acesso em: 15 dez 2011.

SILVERSTEIN, R.M et al. **Identificação espectrométrica de Compostos Orgânicos**, 5.ed. Minas Gerais, Brasil: Guanabara Koogan, 2006.

SICKAFUS, K. E.; WILLS, J. M. Structure of Spinel. Spinel Coumpounds: Structure and Property Relations. **Journal Americam Ceramic Society**, v. 82, n.12, p.3279-3292, 1999.

SINHA, A.; INGLE, A.; MUNIM, K.R.; VAIDYA, S.N.; SHARMA, B.P.; BHISEY, A.N. Development of calcium phosphate based bioceramics. **Bulletin of Material Science**. v. 24, n.6, p. 653-657, december 2001.

SILVA Jr., P. E.; ORÉFICE, R. L. Compósitos bioativos obtidos a partir da inserção de vidro bioativo em Matriz de Poli (Metacrilato de Metila). **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 1, n.3, p. 109-115, 2001. Disponível: <<http://www.scielo.br/pdf/po/v11n3/6994.pdf>>. Acesso em: 20 nov 2010.

SILVERSTEIN, R. M et al. **Identificação espectrométrica de Compostos Orgânicos**, 5. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 2006.

SOSMAM, L. P. et al. Fotoluminescência em Amostras Policristalinas de Galato de Magnésio Dopado com Ni²⁺. **Cerâmica**, v.52, p.200-204, 2006.

TADIC, D.; PETERS, F.; EPPLE, M., Continuous Synthesis of Amorphous Carbonated Apatites. **Biomaterials**, v. 23, p. 2553-2559. 2002

THAMARAISELVI, T.V.; RAJESWARI, S. Biological Evaluation of Bioceramic Materials – A Review. **Trends Biomater. Artif. Organs**, v.18, n1, p. 9-17, 2004.

TIPLER P.A., MOSCA, G, O campo magnético. In: _____. **Física para cientistas e engenheiros**. V.2. Rio de Janeiro, 2006, p.909-934.

VALLET-REGÍ, M. Introduction to the world of biomaterials, **Anales de Química**, v. 93, suppl. 1, p. 6-14, 1997.

VALENZUELA, R. **Magnetic Ceramics**. Cambridge: Cambridge University Press 1994.

VITAL, C.C et al. Biocompatibilidade e comportamento de compósitos de hidroxiapatita em falha óssea na ulna de coelhos. **Arquivo Brasileiro Medicina Veterinária Zootecnia**, v.58, n.2, p.175-183, 2006.

VOLKMER, T. M.; BREUER, D.; SANTOS, L. A. Avaliação da Microestrutura de Blocos Porosos Obtidos por Gelcasting de Espumas. In: IV Congresso Latino Americano de Órgãos Artificiais e Biomateriais, 2006, Caxambú, MG. **Anais...**, 2006, p.1-11.

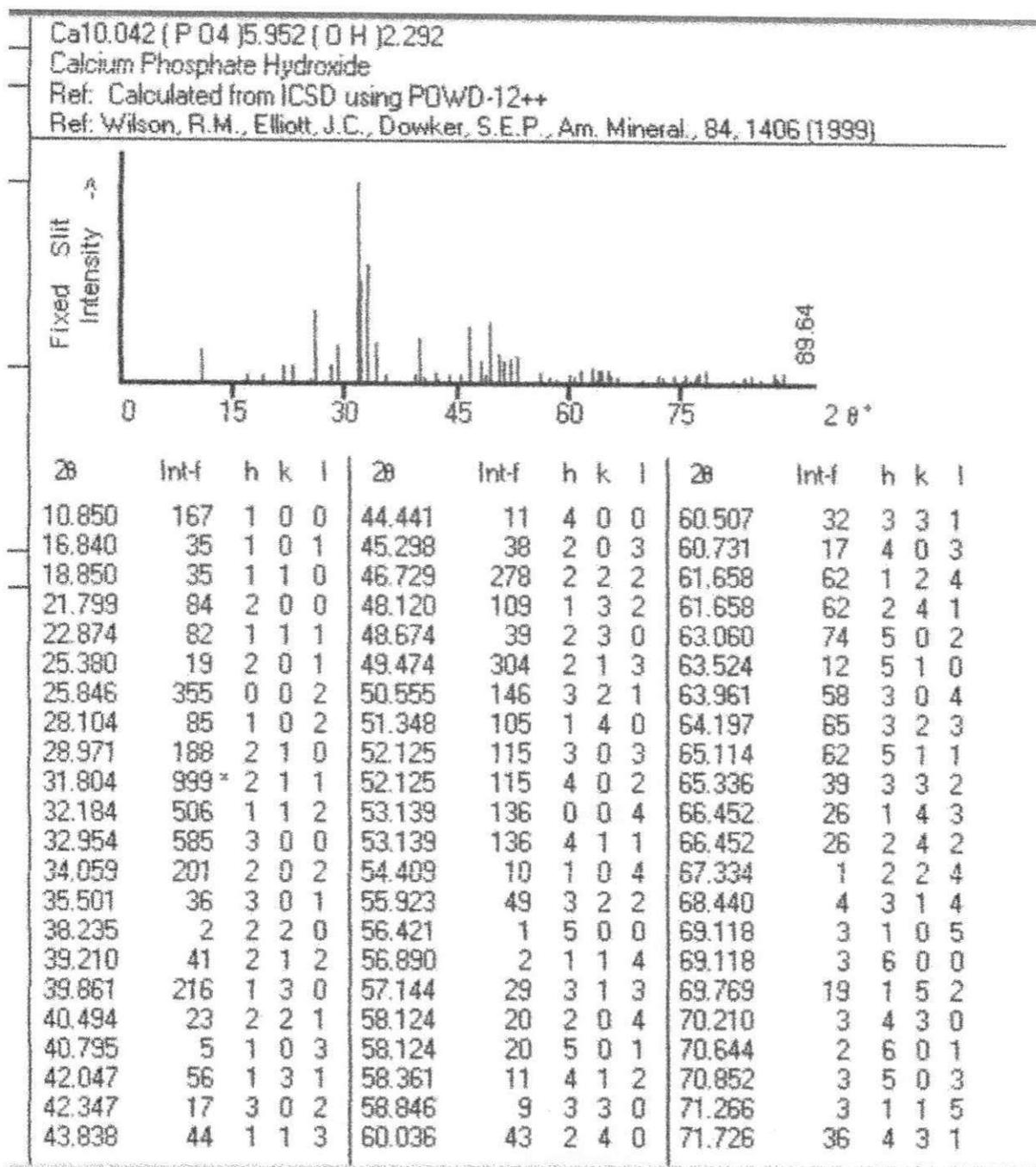
WILLIAMS, D. F., **Definitions in biomaterials**. Amsterdam: Elsevier, 1987. p 66-71.

_____. **Concise encyclopedia of medical & dental materials**. Oxford: Pergamon Press, 1990.

WILSON, R. J; CHIANG, S. Surface modifications induce by adsorbates at low coverage: a scanning tunneling microscopy study of the Ni/Si(111). **Physical Review Letters**, v.58, n.24, p.2575-2578, 1987.

ANEXOS

ANEXO A – DRX da Hidrociapatita pura



ANEXO B – DRX da Ferrita de Cobalto pura

