UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
FACULDADE DE ODONTOLOGIA DE BAURU

LUCAS JOSÉ DE AZEVEDO SILVA

**Synthesis, characterization and mechanic evaluation of dense
bovine hydroxyapatite ceramics with TiO₂ nanoparticles**

**Síntese, caracterização e avaliação mecânica de cerâmica densa de
hidroxiapatita bovina com nanopartículas de TiO₂**

BAURU
2020

LUCAS JOSÉ DE AZEVEDO SILVA

Synthesis, characterization and mechanic evaluation of dense bovine hydroxyapatite ceramics with TiO₂ nanoparticles

Síntese, caracterização e avaliação mecânica de cerâmica densa de hidroxiapatita bovina com nanopartículas de TiO₂

Dissertação constituída por artigo apresentada à Faculdade de Odontologia de Bauru da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Ciências no Programa de Ciências Odontológicas Aplicadas, na área de concentração em Reabilitação Oral.

Orientador: Prof. Dr. José Henrique Rubo

Coorientadora: Prof. Dr. Ana Flávia Sanches Borges

BAURU

2020

Silva, Lucas José de Azevedo

Synthesis, characterization and mechanic evaluation
of dense bovine hydroxyapatite ceramics with TiO₂
nanoparticles / Lucas José de Azevedo Silva. -- Bauru,
2020.

45 p. : il. ; 31 cm.

Dissertação (mestrado) -- Faculdade de Odontologia
de Bauru, Universidade de São Paulo, ano de defesa.

Orientador: Prof. Dr. José Henrique Rubo

Autorizo, exclusivamente para fins acadêmicos e científicos, a
reprodução total ou parcial desta dissertação/tese, por processos
fotocopiadores e outros meios eletrônicos.

Assinatura:

Data:

FOLHA DE APROVAÇÃO

DEDICATÓRIA

Dedico a minha dissertação inicialmente a Deus. Somente com a fé n'ele, e esperança de dias melhores após dias difíceis, tive forças para trilhar um caminho que prometia dificuldades, renúncias, muita dedicação.

Dedico ainda a meus pais, minha base de educação e vida. Pai e mãe, cada um de seu jeito distinto, que convergiram para me educar e me fazer o humano que me tornei hoje. Que se esforçaram para me proporcionar todos os momentos que vivi até hoje. Que sonharam meus sonhos comigo. Que torcem pela minha felicidade e meu sucesso. Que estão comigo em pensamento, mesmo estando distantes fisicamente.

AGRADECIMENTOS

Agradeço inicialmente aos meus pais, **José de Azevedo Silva e Edna Maria da Silva**, que como professores universitários, plantaram em mim desde o início da minha vida a importância da busca interminável pelo conhecimento e pelo aprendizado, e que nunca tenha medo e desista frente às adversidades.

À minha irmã, **Anna Angélica**, que embora afastados, sempre foi uma das pessoas fundamentais para a minha educação e para a minha felicidade. A amo.

À **Nitinha**, minha segunda mãe, que sempre se dedicou de forma incansável à minha criação, renunciando por muitas vezes a si mesma. Que sempre me amou como filho e me deu todo o carinho durante toda a minha vida, desde que me entendo por gente.

À **Matheus**, que compartilhou ótimos momentos comigo, entrou pela porta, pegou na minha mão e segurou meus momentos de angústia e ansiedade. Me deixou tranquilo, ajudou, conversou e me fez ver que nem tudo é perfeito, mas que tudo é muito mais fácil do que parece se nós realmente quisermos que seja e fizermos por onde. Estar em Bauru é muito melhor graças a você.

Agradeço aos meus amigos de vida, **Ana Priscila Dias, Camila Carreras, Camila Lopes, Daniel Sousa, Fernanda Vilela, Giovana Moura, Isabeli Góis, Luana Azevedo, Luana Cardoso, Maria Beatriz, Maria Clara, Mariana Borges, Mariana Freitas, Mariana Maia, Marianny Barreto, Raissa Melo, Thayná Rosado**. Cada um deles esteve em algum momento especial e importante da minha vida. Eles também foram responsáveis pelo meu crescimento, entenderam minha ausência e distancia de minha cidade natal, me deram força, amor, carinho, além de comemorarem comigo a cada conquista e sonho alcançados.

Aos meus amigos do Curso de Graduação em Odontologia da UFRN. Foram 4 anos e meio de muito aprendizado e crescimento juntos. Foi lá que nasceu o Lucas dentista de hoje. **Ana Beatriz Arrais, Anna Leticia Lima, Emmily Farias, Fernanda Fagundes, Humberto Chaves, Larissa Luz, Lidya Nara Araújo, Victor Farias, Roberto Fagner**, vocês também fizeram parte da minha formação.

Aos **mestres do Departamento de Odontologia da UFRN**, vocês me deram muito mais do que a base para o que eu Cirurgião-Dentista (quase mestre) de hoje. Defendo e sempre defenderei minha casa, o DOD/UFRN.

Aos **meus colegas de especialização da PROFIS**, cada módulo, conhecimento e sofrimento no vai-e-volta de suas cidades. Sejam de Natal, Belém, Manaus, Cataguazes, Vitória, Bauru, Fortaleza e Rio de Janeiro, cada um com seu conhecimento impar, força para alcançar suas metas e sonhos, enfrentar as dificuldades. **Aline, André, Anna Clara, Everardo, Jefferson, Joaquim, Maria Eduarda, Mariana, Victor e Renan**, amigos que ficarão para sempre em minha vida, que compartilharam as dificuldades durante a especialização.

Ao **Prof. Dr. José Henrique Rubo**, meu orientador, agradeço por ter me recebido de braços abertos e por acreditar no meu potencial. Com sua competência, generosidade, ética, grande paciência e dedicação, o senhor foi essencial para a minha formação.

À **Profª Drª Ana Flávia Sanches Borges**, minha co-orientadora, muito obrigado pelo acolhimento no Departamento de Materiais Dentários e por me fazer um pouco de “materiano” também. Obrigado pela calma e pelos freios nos momentos de muito café no sangue. Obrigado por ser a professora que és.

À **Faculdade de Odontologia de Bauru – USP**, em nome do **Prof. Dr. Carlos Ferreira dos Santos**, diretor da FOB. Agradeço essa casa que me acolheu e que agora posso dizer que também é a minha casa.

Ao **Departamento de Prótese da FOB-USP**, representado pela Profa. Dra. Ana Lúcia Pompéia Fraga de Almeida, fazendo-se membro junto aos professores doutores: **Accácio Lins do Valle, Carlos dos Reis Pereira de Araujo, Estevam Augusto Bonfante, Gerson Bonfante, Karin Hermana Neppelenbroek, Lucimar Falavinha Vieira, Luiz Fernando Pegoraro, Paulo César Rodrigues Conti, Pedro César Garcia de Oliveira, Renato de Freitas, Simone Soares, Vinícius Carvalho Porto e Wellington Cardoso Bonachela**. Agradeço pelo compartilhamento de experiências e conhecimentos.

Aos funcionários da Faculdade de Odontologia de Bauru, principalmente às funcionárias **Cleide e Deborah** do departamento de Prótese, e à **Hebe**, que sempre estiveram à postos para nos ajudar nesses anos de pós-graduação.

Aos colegas de pós-graduação do departamento de prótese, que compartilham a luta diária durante o mestrado e doutorado. Agradeço a companhia dos colegas da minha turma, **Anna Clara, Carolina (Carolzinha) Dyane, Jefferson, Guilherme, Isabel, Isadora, Karina, Lucas, Mariana e Pedro**. Não posso esquecer dos meus colegas que sonharam a entrada nesse curso e estudaram na reta final junto comigo: **Anna Clara, Jefferson e Mariana**. Aqueles dias foram difíceis, mas nos fizeram estar aqui onde estamos hoje. Principalmente à **Anna Clara** que além de tudo compartilhou o mesmo teto e todos os momentos bons e ruins comigo durante esses dois anos. Com certeza sem vocês eu não estaria aqui.

Aos meus amigos da nossa “república norte-nordeste” que fizeram todos os os momentos mais leves: **Carol, Everardo, Jéssica, Kalil, Mariana, Olga, Rod**. Todos nos ajudamos nos momentos que sentimos falta dos lugares de onde viemos.

À **Brunna Ferrairo**, colega de pesquisa de todos os momentos. Sem a sua companhia, compartilhamento de dúvidas, ajuda braçal e vários outros ensinamentos sobre nossas pesquisas.

Aos pacientes que foram reabilitados na Clínica de Pós-Graduação de Reabilitação Oral da FOB/USP, especialmente a **Sr. Edson Macorin**, que teve minha companhia semanal, paciência e carinho para com todos que nos arrodeavam, em nome dele, agradeço a todos os meus pacientes de Reabilitação.

Agradeço ainda às agências de fomento à pesquisa do nosso país, **CAPES, CNPq e FAPESP**. O presente trabalho foi realizado com o apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – **Código de Financiamento 001** e auxílio FAPESP nº **2018/23639-0**.

*“A vida é o que acontece quando se
está fazendo planos”*

John Lennon

ABSTRACT

Bovine bone can be considered a renewable source of hydroxyapatite (HA) for use as a raw material. Recycled bovine bone have the advantages of reducing costs and developing a safe material from a biological source, being a sustainable product, already used in medical and dental treatments. The study aimed to synthesize and characterize the microstructure and mechanical properties of dense bovine hydroxyapatite (HA) ceramics with addition of 5% or 8% of TiO₂ nanoparticles in the rutile phase after the final sintering. The structural characterization was obtained from analysis by FTIR, XRD, SEM, EDS and relative density. The mechanical characterization was performed by measuring the fracture toughness after a three-point flexural strength test. The results of the microstructural characterization show that there was no secondary phase formation and that there was a non-homogeneous dispersion of nanoparticles in the HA matrix. The relative density was 2.9 ± 0.09 g/cm³ for HA/8%TiO₂np presenting higher density compared with pure HA (2.7 ± 0.03 g/cm³) ($p = 0.011$) and HA/5%TiO₂np (2.7 ± 0.05 g / cm³) ($p = 0.041$) groups. Regarding mechanical properties, the flexural strength indicates that pure HA (51.7 ± 10.3 MPa) and HA/8%TiO₂np (47.4 ± 6.4 MPa) presented statistically significant different higher results ($p < 0.001$) relative to HA/5%TiO₂np group (28.8 ± 3.1 MPa). Such results lead to a fracture toughness value with statistical significance difference between the groups. The pure HA (0.43 ± 0.01 MPa m^{1/2}) and HA/8%TiO₂np (0.40 ± 0.06 MPa m^{1/2}) groups presented higher K_{Ic}, comparing with the HA/5%TiO₂np group (0.23 ± 0.02 MPa m^{1/2}) ($p < 0.003$; $p < 0.007$). It is concluded in this way, that the addition of TiO₂ nanoparticles in the rutile phase, through the adopted synthesis methodology, did not manage to increase the fracture toughness results of dense hydroxyapatite ceramics.

Keyword: Durapatite, Biocompatible material, Ceramics

RESUMO

O osso bovino pode ser considerado uma fonte renovável de hidroxiapatita (HA) para uso como matéria-prima. Sua reciclagem tem como vantagens a redução de custos e o desenvolvimento de material seguro a partir de fonte biológica, sendo um produto sustentável, já utilizado em tratamentos médicos e odontológicos. O estudo teve como objetivo sintetizar e caracterizar as propriedades microestruturais e mecânicas das cerâmicas de hidroxiapatita bovina densa (HA) com adição de 5% ou 8% de nanopartículas de TiO_2 na fase rutilica após a sinterização final. A caracterização estrutural foi obtida a partir da análise por FTIR, DRX, MEV, EDS e densidade relativa. A caracterização mecânica foi realizada medindo a tenacidade à fratura após um teste de resistência à flexão de três pontos. Os resultados da caracterização microestrutural mostram que não houve formação de fase secundária e que há uma dispersão não homogênea de nanopartículas na matriz HA. A densidade relativa foi de $2,9 \pm 0,09 \text{ g / cm}^3$ para HA / 8% TiO_2np , apresentando maior densidade em comparação com o HA puro ($2,7 \pm 0,03 \text{ g / cm}^3$) ($p = 0,011$) e o HA / 5% TiO_2np ($2,7 \pm 0,05 \text{ g / cm}^3$) ($p = 0,041$) grupos. Quanto às propriedades mecânicas, os resultados da resistência à flexão indicam que a HA pura ($51,7 \pm 10,3 \text{ MPa}$) e a HA / 8% TiO_2np ($47,4 \pm 6,4 \text{ MPa}$) apresentaram maior resistência à flexão, com diferença estatisticamente significativa ($p < 0,001$) em relação ao grupo HA / 5% TiO_2np ($28,8 \pm 3,1 \text{ MPa}$). Tais resultados levam a um valor de tenacidade à fratura com diferença de significância estatística entre os grupos. Os grupos HA puro ($0,43 \pm 0,01 \text{ MPa m}^{1/2}$) e HA / 8% TiO_2np ($0,40 \pm 0,06 \text{ MPa m}^{1/2}$) apresentaram K_{Ic} mais alto, comparados com o grupo HA / 5% TiO_2np ($0,23 \pm 0,02 \text{ MPa m}^{1/2}$) ($p < 0,003$; $p < 0,007$). Conclui-se, assim, que a adição de nanopartículas de TiO_2 na fase rutilica, através da metodologia de síntese adotada, não conseguiu aumentar os resultados de tenacidade à fratura de cerâmicas de hidroxiapatita densa.

Palavras-Chave: Durapatita, Materiais biocompatíveis, Cerâmica