



**INSTITUTO LATINO-AMERICANO DE  
TECNOLOGIA, INFRAESTRUTURA E  
TERRITÓRIO (ILATIT)**

**ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE HAp E AgVO<sub>3</sub> E SUA  
INCORPORAÇÃO EM FILAMENTOS COMPÓSITOS HAp/PLA DOPADOS  
COM AgVO<sub>3</sub>**

**SILENE ZANDONAI CIBILS**

Foz do Iguaçu  
2025



INSTITUTO LATINO-AMERICANO DE  
*TECNOLOGIA, INFRAESTRUTURA E*  
*TERRITÓRIO (ILATIT)*

**ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE HAp E AgVO<sub>3</sub> E SUA  
INCORPORAÇÃO EM FILAMENTOS COMPÓSITOS HAp/PLA DOPADOS  
COM AgVO<sub>3</sub>**

**SILENE ZANDONAI CIBILS**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Instituto Latino-Americano de *Tecnologia, Infraestrutura e Território* da Universidade Federal da Integração Latino-Americana, como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dra. Priscila Lemes

Foz do Iguaçu

2025

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE HAp E AgVO<sub>3</sub> E SUA  
INCORPORAÇÃO EM FILAMENTOS COMPÓSITOS HAp/PLA DOPADOS  
COM AgVO<sub>3</sub>**

Trabalho de Conclusão de Curso  
apresentado ao Instituto Latino-Americano  
de *Tecnologia, Infraestrutura e Território* da  
Universidade Federal da Integração Latino-  
Americana, como requisito parcial à  
obtenção do título de Bacharel em  
Engenharia de Materiais.

BANCA EXAMINADORA

---

Orientador: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Priscila Lemes  
UNILA

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Gislaíne Bezerra Pinto Ferreira  
UNILA

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Liliâne Cristina Battirola  
UNILA

Foz do Iguaçu, 14 de março de 2025.

## TERMO DE SUBMISSÃO DE TRABALHOS ACADÊMICOS

Nome completo do autor(a): Silene Zandonai Cibils

Curso: Engenharia de materiais

	Tipo de Documento
<input checked="" type="checkbox"/> graduação	(.....) artigo
(.....) especialização	<input checked="" type="checkbox"/> trabalho de conclusão de curso
(.....) mestrado	(.....) monografia
(.....) doutorado	(.....) dissertação
	(.....) tese
	(.....) CD/DVD – obras audiovisuais
	(.....)

Título do trabalho acadêmico: **SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE HAp E AgVO<sub>3</sub> E SUA INCORPORAÇÃO EM FILAMENTOS COMPÓSITOS HAp/PLA DOPADOS COM AgVO<sub>3</sub>**

Nome do orientador(a): Profa. Dra. Priscila Lemes

Data da Defesa: 14/03/2025

### Licença não exclusiva de Distribuição

O referido autor(a):

a) Declara que o documento entregue é seu trabalho original, e que o detém o direito de conceder os direitos contidos nesta licença. Declara também que a entrega do documento não infringe, tanto quanto lhe é possível saber, os direitos de qualquer outra pessoa ou entidade.

b) Se o documento entregue contém material do qual não detém os direitos de autor, declara que obteve autorização do detentor dos direitos de autor para conceder à UNILA – Universidade Federal da Integração Latino-Americana os direitos requeridos por esta licença, e que esse material cujos direitos são de terceiros está claramente identificado e reconhecido no texto ou conteúdo do documento entregue.

Se o documento entregue é baseado em trabalho financiado ou apoiado por outra instituição que não a Universidade Federal da Integração Latino-Americana, declara que cumpriu quaisquer obrigações exigidas pelo respectivo contrato ou acordo.

Na qualidade de titular dos direitos do conteúdo supracitado, o autor autoriza a Biblioteca Latino-Americana – BIUNILA a disponibilizar a obra, gratuitamente e de acordo com a licença pública *Creative Commons Licença 3.0 Unported*.

Foz do Iguaçu, 14 de Março de 2025.

*Silene Zandonai Cibils*

Assinatura do Responsável

## AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, a Deus por estar me formando hoje. Aos meus pais, Nilton e Celeste, sou imensamente grata pela confiança, força, compreensão e companheirismo desde o primeiro dia em que decidi seguir esse caminho da engenharia. Sei que sou uma pessoa melhor graças aos valores que vocês sempre cultivaram em mim.

Aos meus irmãos, André, Renato e Maiara, obrigada pelo apoio incondicional. Vocês foram essenciais nessa caminhada, não só na universidade, mas em todos os momentos da minha vida. À minha segunda mãe, Popa, meu carinho e gratidão por sempre me acolher e apoiar em tudo.

À minha orientadora, professora e amiga, Priscila Lemes, meu agradecimento especial. Seu acompanhamento em cada etapa desse processo foi indispensável para que eu chegasse até aqui, não só pela orientação acadêmica, mas por tudo que você representa para mim. Você me ensinou o verdadeiro significado de dedicação e amor pelo que fazemos e, acima de tudo, me mostrou a importância de ser responsável, comprometida e íntegra. Sem você, esse trabalho não teria alcançado seus objetivos de forma tão completa.

Aos meus colegas de turma, pelas risadas e aprendizados, e em especial às minhas companheiras de madrugadas de estudo, trabalhos e apoio em momentos essenciais, Connie e Steffany. Vocês foram fundamentais nesse percurso.

Aos meus professores do curso de Engenharia de Materiais da UNILA – Gislaine Bezerra Pinto Ferreira, José Ferreira da Silva Junior, Liliane Cristina Battirola, Loic Barbara Rodier, Eduardo Gonçalves Reimbrecht e Rafael Drumond Mancosu –, levarei comigo tudo o que aprendi com vocês. Foram mais do que professores, foram guias, conselheiros e amigos. Muito obrigada.

Às professoras da banca, Gislaine Bezerra Pinto Ferreira e Liliane Cristina Battirola, sou muito grata pelas críticas e orientações que, com certeza, me ajudaram a crescer como profissional.

Também quero agradecer aos técnicos da UNILA – Paula Regina, Luana Knul e Sandy González –, que foram essenciais em cada etapa dos processos de síntese e caracterização, sempre com muita disposição e carinho.

Aos meus amigos e amigas, obrigada por cada palavra de apoio e incentivo nos momentos de cansaço e exaustão. Com vocês, sempre encontrei um lugar para rir, ser abraçada e acolhida. Vocês sabem o quanto são especiais e o quanto significam para mim.

Agradeço também à secretaria do ILATIT, especialmente à Marcinha Medeiros, por sua constante disposição em ajudar, pelas respostas rápidas, pela companhia nos desafios das baterias e pelo imenso carinho envolvido. Sou grata, principalmente, por todo o empenho para que as coisas acontecessem e eu pudesse me formar.

Por fim, à minha querida Atlético Gran Carpinho, que me recebeu de braços abertos desde o primeiro dia de universidade. Cada jogo e cada treino foram vividos com intensidade, e levarei para sempre as risadas e o companheirismo. À minha amada bateria Fúria Latina, que me ensinou a ser mais confiante e persistente, e me mostrou que sempre posso evoluir e conquistar tudo o que me proponho a fazer.

## RESUMO

A crescente demanda por materiais biocompatíveis tem impulsionado as pesquisas na área de biomateriais para aplicação em engenharia de tecidos ósseos visando tanto o sucesso da regeneração do tecido que é dependente da osteointegração quanto a sobrevivência longa dos implantes que depende da prevenção de infecções bacterianas. Nesse contexto, este trabalho investiga a síntese e caracterização da hidroxiapatita (HAp) e do vanadato de prata ( $\text{AgVO}_3$ ) visando a formulação de um compósito incorporado em filamentos de poli (ácido-lático) (PLA), com potencial aplicação em biomateriais para engenharia de tecidos e implantes. A HAp foi sintetizada pelo método de precipitação e calcinada a  $800^\circ\text{C}$  e  $1140^\circ\text{C}$ , resultando, respectivamente, em uma fase hexagonal estequiométrica e uma fase monoclinica. A difração de raios X (DRX) confirmou a transição estrutural, enquanto a microscopia eletrônica de varredura (MEV) revelou a morfologia e aumento no tamanho e grau de aglomeração das partículas com o incremento da temperatura de calcinação, o que aponta para uma maior estabilidade e bioatividade da HAp à  $800^\circ\text{C}$ . O vanadato de prata foi obtido em condições controladas de  $25^\circ\text{C}$  e  $60^\circ\text{C}$ , demonstrando influência da temperatura na estabilidade das fases  $\alpha\text{-AgVO}_3$  (metaestável) e  $\beta\text{-AgVO}_3$  (estável). A fase  $\beta\text{-AgVO}_3$  apresentou morfologia de nanofios, sugerindo aprimoramento da atividade antimicrobiana. A espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDS) confirmou a composição química e pureza das amostras sintetizadas. O filamento compósito de HAp/PLA dopado com  $\text{AgVO}_3$  foi processado e obtido por extrusão e a microestrutura revelada por MEV mostrou que a HAp está dispersa na matriz de PLA, todavia apresentando baixa aderência e um certo grau de aglomeração na matriz do filamento compósito. Os resultados indicam que a síntese e caracterização dos materiais foram bem sucedidas, permitindo a obtenção de HAp e  $\text{AgVO}_3$  com estruturas cristalinas e propriedades morfológicas desejadas indicando potencial uso em biomateriais compósitos para regeneração do tecido ósseo.

**Palavras-chave:** Hidroxiapatita, Vanadato de Prata, Poli (ácido-lático), Filamentos Compósitos, Biomateriais.

## ABSTRACT

The growing demand for biocompatible materials has driven research in the field of biomaterials for bone tissue engineering applications, aiming at both the success of tissue regeneration, which depends on osteointegration, and the long-term survival of implants, which depends on the prevention of bacterial infections. In this context, this work investigates the synthesis and characterization of hydroxyapatite (HAp) and silver vanadate ( $\text{AgVO}_3$ ) for the formulation of a composite incorporated into poly(lactic acid) (PLA) filaments, with potential applications in biomaterials for tissue engineering and implants. HAp was synthesized by the precipitation method and calcined at 800°C and 1140°C, resulting in a stoichiometric hexagonal phase and a monoclinic phase, respectively. X-ray diffraction (XRD) confirmed the structural transition, while scanning electron microscopy (SEM) revealed the morphology and an increase in the size and degree of agglomeration of the particles with increasing calcination temperature, which indicates greater stability and bioactivity of HAp at 800°C. Silver vanadate was obtained under controlled conditions of 25°C and 60°C, demonstrating the influence of temperature on the stability of the  $\alpha\text{-AgVO}_3$  (metastable) and  $\beta\text{-AgVO}_3$  (stable) phases. The  $\beta\text{-AgVO}_3$  phase exhibited nanowire morphology, suggesting an enhancement in antimicrobial activity. Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS) confirmed the chemical composition and purity of the synthesized samples. The  $\text{AgVO}_3$ -doped HAp/PLA composite filament was processed and obtained by extrusion and the microstructure revealed by SEM showed that HAp is dispersed in the PLA matrix, although with low adhesion and some degree of agglomeration in the composite filament matrix. The results indicate that the synthesis and characterization of the materials were successful, allowing the production of HAp and  $\text{AgVO}_3$  with the desired crystalline structures and morphological properties, indicating potential use in composite biomaterials for bone tissue regeneration.

**Keywords:** Hydroxyapatite, Silver Vanadate, Poly(lactic acid), Composite Filaments, Biomaterials.

Digite o texto aqui

## RESUMEN

La creciente demanda de materiales biocompatibles ha impulsado la investigación en el área de biomateriales para su aplicación en ingeniería de tejidos óseos, con el objetivo de lograr tanto el éxito en la regeneración del tejido, que depende de la osteointegración, como la larga supervivencia de los implantes, que depende de la prevención de infecciones bacterianas. En este contexto, este trabajo investiga la síntesis y caracterización de hidroxiapatita (HAp) y vanadato de plata ( $\text{AgVO}_3$ ) con el objetivo de formular un compuesto incorporado en filamentos de ácido poliláctico (PLA), con potencial aplicación en biomateriales para ingeniería de tejidos e implantes. La HAp fue sintetizada mediante el método de precipitación y calcinada a  $800^\circ\text{C}$  y  $1140^\circ\text{C}$ , resultando respectivamente en una fase hexagonal estequiométrica y una fase monoclinica. La difracción de rayos X (DRX) confirmó la transición estructural, mientras que la microscopía electrónica de barrido (MEB) reveló la morfología y el aumento en el tamaño y el grado de aglomeración de las partículas con el incremento de la temperatura de calcificación, lo que indica una mayor estabilidad y bioactividad de la HAp a  $800^\circ\text{C}$ . El vanadato de plata fue obtenido en condiciones controladas de  $25^\circ\text{C}$  y  $60^\circ\text{C}$ , demostrando la influencia de la temperatura en la estabilidad de las fases  $\alpha\text{-AgVO}_3$  (metaestable) y  $\beta\text{-AgVO}_3$  (estable). La fase  $\beta\text{-AgVO}_3$  presentó morfología de nanohilos, sugiriendo una mejora en la actividad antimicrobiana. La espectroscopía de rayos X por energía dispersiva (EDS) confirmó la composición química y pureza de las muestras sintetizadas. El filamento compuesto de HAp/PLA dopado con  $\text{AgVO}_3$  fue procesado y obtenido por extrusión, y la microestructura revelada por MEB mostró que la HAp está dispersa en la matriz de PLA, aunque con baja adherencia y un cierto grado de aglomeración en la matriz del filamento compuesto. Los resultados indican que la síntesis y caracterización de los materiales fueron exitosas, permitiendo la obtención de HAp y  $\text{AgVO}_3$  con estructuras cristalinas y propiedades morfológicas deseadas, lo que sugiere un uso potencial en biomateriales compuestos para la regeneración del tejido óseo.

**Palabras clave:** Hidroxiapatita, Vanadato de Plata, Ácido Poliláctico, Filamentos Compuestos, Biomateriales.

## LISTA DE FIGURAS

<b>FIGURA 1</b> – Grupos funcionais dos biomateriais.....	20
<b>FIGURA 2</b> – Investimento em biocerâmicas, mensurado em termos monetários....	23
<b>FIGURA 3</b> – Representação esquemática da hidroxiapatita.....	27
<b>FIGURA 4</b> – Difratoograma de raios-X da hidroxiapatita estequiométrica (em preto) e o padrão de referência JCPDS # 86-740 (em vermelho).....	28
<b>FIGURA 5</b> – Padrões de DRX das amostras de $\text{AgVO}_3$ .....	32
<b>FIGURA 6</b> – Micrografias das amostras de $\text{AgVO}_3$ obtidas em diferentes temperaturas de síntese.....	33
<b>FIGURA 7</b> – Estrutura química do PLA.....	34
<b>FIGURA 8</b> – Processo de filtração a vácuo.....	38
<b>FIGURA 9</b> – Produto obtido da Síntese 1, Amostra 1- 1140°C - após do processo de calcinação.....	39
<b>FIGURA 10</b> – Produto obtido da Síntese 1, Amostra 2 - 800°C - após o processo de calcinação.....	39
<b>FIGURA 11</b> – Moinho de jarros utilizado no processo de moagem das amostras calcinadas a 1140°C e 800°C.....	40
<b>FIGURA 12</b> – Equipamento de MEV EVO MA 10 (ZEISS, Alemanha) utilizado para análise estrutural.....	41
<b>FIGURA 13</b> – Modelo de extrusora utilizada para a produção do filamento.....	42
<b>FIGURA 14</b> – Produto obtido da Síntese 1 (Amostra 1, 1140°C) após o processo de secagem em estufa.....	43
<b>FIGURA 15</b> – Produto obtido da Síntese 1 (Amostra 2, 800°C) após o processo de secagem em estufa.....	43
<b>FIGURA 16</b> – $\text{AgVO}_3$ sintetizado a 60°C.....	44
<b>FIGURA 17</b> – $\text{AgVO}_3$ sintetizado a 25°C.....	44
<b>FIGURA 18</b> – Gráficos das amostras de hidroxiapatita sintetizadas em duas temperaturas. A Amostra 1 (representada em vermelho) e a Amostra 2 (representada em preto).....	46
<b>FIGURA 19</b> – Gráficos das amostras de $\text{AgVO}_3$ sintetizadas em duas temperaturas. A Amostra 2 (representada em vermelho) e a Amostra 1 (representada em preto).....	48
<b>FIGURA 20</b> – MEV das amostras da Síntese 1 .....	49

<b>FIGURA 21</b> – Análise de EDS da Síntese 1. Amostra 1 e Amostra 2.....	51
<b>FIGURA 22</b> – MEV das amostras da Síntese 2.....	52
<b>FIGURA 23</b> – EDS da Síntese 2. Amostra 1 e Amostra 2 .....	53
<b>FIGURA 24</b> – Filamento Compósito de HAp/PLA dopado com AgVO <sub>3</sub> fabricado via extrusão.....	54
<b>FIGURA 25</b> – Superfície (A), seção transversal (B) do filamento compósito HAp/PLA dopado com AgVO <sub>3</sub> e (C) detalhe identificando aglomeração da HAp na matriz de PLA .....	55
<b>FIGURA 26</b> – EDS do filamento compósito por HAp/PLA/AgVO <sub>3</sub> .....	57

Digite o texto aqui

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1 – Aplicações clínicas dos biomateriais.....</b>	<b>21</b>
<b>Tabela 2 – Características dos Biomateriais Cerâmicos.....</b>	<b>24</b>
<b>Tabela 3 – Composição mineral do osso e da hidroxiapatita.....</b>	<b>26</b>
<b>Tabela 4 – Propriedades Físicas do PLA.....</b>	<b>33</b>
<b>Tabela 5 – Materiais e reagentes utilizados nas sínteses.....</b>	<b>36</b>

Silene

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AgNPs .....	Nanopartículas de prata
AgNO <sub>3</sub> .....	Nitrato de prata
AgVO <sub>3</sub> .....	Vanadato de prata
Ca .....	Cálcio
Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .....	Nitrato de Cálcio
DRX .....	Difração de raios X
EDS .....	Espectroscopia de Dispersão de Energia
HAp .....	Hidroxiapatita
MEV .....	Microscopia Eletrônica de Varredura
NH <sub>4</sub> OH .....	Hidróxido de amônio
NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub> .....	Vanadato de amônio
(NH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> .....	Fosfato de amônio
<i>Scaffolds</i> .....	Suportes porosos para regeneração tecidual
P .....	Fósforo
PLA .....	Polímero de Ácido Lático
UNILA .....	Universidade Federal da Integração Latino-Americana

## SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS .....	10
<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>16</b>
<b>2 OBJETIVOS .....</b>	<b>18</b>
2.1 OBJETIVO GERAL .....	18
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	18
<b>3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>19</b>
3.1 BIOMATERIAIS.....	19
3.2 BIOCERÂMICAS.....	21
3.3 HIDROXIAPATITA .....	25
3.3.1 Obtenção da Hidroxiapatita via Precipitação .....	28
3.4 VANADATO DE PRATA.....	30
3.5 POLI (ÁCIDO-LÁTICO) .....	33
<b>4 METODOLOGIA.....</b>	<b>35</b>
4.1 Materiais.....	35
4.2 SÍNTESE DA HIDROXIAPATITA .....	36
4.3 SÍNTESE DO VANADATO DE PRATA.....	37
4.4 TRATAMENTOS TÉRMICOS .....	38
4.5 MOAGEM.....	39
<b>5 CARACTERIZAÇÃO .....</b>	<b>40</b>
5.1 PRODUÇÃO DO FILAMENTO HAp/PLA DOPADO COM AgVO <sub>3</sub> .....	41
<b>6 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>43</b>
6.1 Materiais de Síntese .....	43
6.1.1 Síntese da Hidroxiapatita.....	43
6.2 DIFRAÇÃO DE RAIO-X .....	45

6.2.1 HIDROXIAPATITA.....	45
6.2.2 VANADADO DE PRATA.....	47
<b>6.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV), ESCPECTROSCOPIA DE RAIOS-X POR ENERGIA DISPERSIVA (EDS).....</b>	<b>48</b>
<b>7 CONCLUSÕES .....</b>	<b>58</b>
<b>8 SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>59</b>
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>60</b>

## 1 INTRODUÇÃO

A evolução dos biomateriais tem permitido o desenvolvimento de novas tecnologias para aplicações biomédicas, com destaque para os compósitos cerâmico-poliméricos que visam promover a regeneração tecidual. Dentre esses materiais, a hidroxiapatita (HAp) tem se destacado por sua similaridade com a matriz óssea e suas propriedades osteocondutoras (SANTOS et al., 2022). No entanto, a baixa resistência mecânica e fragilidade da HAp impulsionaram pesquisas voltadas à sua incorporação em polímeros biodegradáveis e biocompatíveis, como o poli (ácido-lático) (PLA), com o objetivo de obter um material compósito com melhor processabilidade e resistência estrutural (ALSSABBAGH et al., 2017).

Com o avanço das tecnologias de manufatura aditiva, a impressão 3D tem sido amplamente empregada para a produção de *scaffolds* biomédicos, possibilitando a fabricação de estruturas complexas e personalizadas para regeneração óssea (TURNER; STRAUSS; GOLD, 2014). Dentro deste cenário, a técnica de produção de filamentos via extrusão surge como uma alternativa promissora para incorporar diferentes fases bioativas a uma matriz polimérica, garantindo a obtenção de filamentos homogêneos e adequados à impressão (GIBSON; ROSEN; STUCKER, 2015).

Como as infecções cirúrgicas na engenharia de tecidos estão associadas a uma morbidade pós-operatória significativa, aumento dos custos de saúde e alto risco de morte a comunidade científica tem trabalhado arduamente no desenvolvimento de *scaffolds* antimicrobianos nos últimos dez anos, produzidos para aplicações de engenharia óssea, oral, cutânea, muscular, nervosa, traqueal, cardíaca e outras (SERRANO-AROCA et al., 2022). Nesse contexto, a produção da hidroxiapatita com nanopartículas antimicrobianas tem sido amplamente investigada para conferir propriedades bactericidas aos materiais implantáveis (ANDRADE et al., 2012). O vanadato de prata ( $\text{AgVO}_3$ ), por exemplo, é um composto conhecido por sua capacidade de liberar íons de prata de forma controlada, potencializando a ação antimicrobiana sem comprometer a biocompatibilidade do material (HOLTZ et al., 2010). Esses *scaffolds* podem ser fabricados por impressão 3D FDM (*Fused*

*Deposition Modeling*) a partir da produção de filamentos compósitos de matriz polimérica reforçado com cerâmicas bioativas como a hidroxiapatita e dopados com agentes antimicrobianos.

A síntese e caracterização dos materiais são etapas fundamentais para assegurar a qualidade e a estabilidade das fases formadas. A hidroxiapatita pode ser obtida por diferentes rotas sintéticas, sendo a precipitação uma das mais utilizadas devido a sua simplicidade e possibilidade de controle de composição e pureza (CHEN et al., 2002). Da mesma forma, a síntese do vanadato de prata pode ser ajustada para obtenção de diferentes polimorfos estruturais, influenciando diretamente suas propriedades físico-químicas (OLIVEIRA, 2018). A caracterização dos materiais inclui técnicas como difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDS), essenciais para avaliar a estrutura cristalina, a morfologia e a composição química das amostras (FOOK et al., 2010).

Diante do exposto, este trabalho tem como objetivo a síntese e caracterização da hidroxiapatita e do vanadato de prata, além da incorporação desses materiais em matrizes de PLA para produção de filamentos compósitos via extrusão. O desenvolvimento desse material visa contribuir para o avanço das tecnologias de biofabricação, possibilitando, em trabalhos futuros, a produção de *scaffolds* personalizados para a regeneração óssea, alinhando-se às tendências inovadoras na engenharia de biomateriais.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

Este trabalho tem como objetivo geral a síntese e caracterização da hidroxiapatita (HAp) e do vanadato de prata ( $\text{AgVO}_3$ ), bem como a incorporação desses materiais na produção de um filamento compósito composto por HAp e Poli (ácido-lático) (PLA), dopado com vanadato de prata, fabricado via extrusão.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar a hidroxiapatita (HAp) e o vanadato de prata ( $\text{AgVO}_3$ ) por meio de precipitação, garantindo sua pureza e controle de composição.
- Calcinar a HAp sintetizada em diferentes temperaturas para verificação da morfologia e microestrutura das partículas, bem como a formação das fases cristalinas comparando os diferentes tratamentos térmicos pós síntese.
- Variar a temperatura de síntese do ( $\text{AgVO}_3$ ) para verificação da dependência deste parâmetro na morfologia dos cristais e estrutura cristalográfica.
- Caracterizar os pós sintetizados (HAp e  $\text{AgVO}_3$ ) de acordo com sua composição química, pureza, cristalografia, morfologia e microestrutura.
- Fabricar um filamento compósito de HAp/PLA dopado com  $\text{AgVO}_3$  via extrusão e avaliar sua homogeneidade e microestrutura.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 BIOMATERIAIS

A ciência dos biomateriais tem apresentado avanços significativos ao longo dos anos, incorporando compostos biologicamente ativos capazes de corrigir falhas biológicas e estimular a regeneração tecidual. Esses desenvolvimentos impulsionam a engenharia de biomateriais, um campo multidisciplinar que alia pesquisa, inovação e aplicação clínica para criar materiais compatíveis com o organismo humano. Com isso, a evolução dos biomateriais tem permitido a fabricação de soluções cada vez mais eficientes para a medicina regenerativa, promovendo melhorias na qualidade de vida dos pacientes.

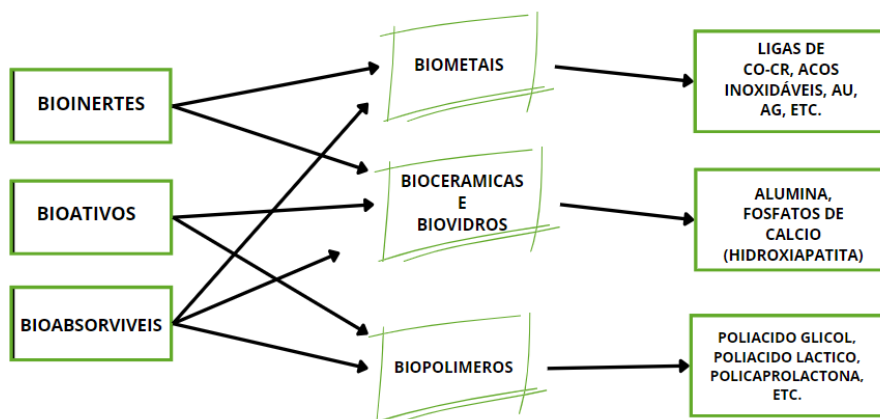
Por definição, os biomateriais são materiais projetados para interagir com sistemas biológicos, com o objetivo de restaurar, melhorar ou substituir funções no organismo humano. Sua aplicação abrange desde implantes ortopédicos e próteses dentárias até dispositivos médicos e engenharia de tecidos em geral (JOON et al., 2003). Os biomateriais podem ser classificados de acordo com suas composições, de formas distintas, as quais levam em consideração diferentes pontos e interesses. Nessas classificações, se encontram os metais, caracterizados por sua resistência mecânica elevada, boa osteointegração e ótimas propriedades térmicas e elétricas, amplamente utilizados em ortopedia e ortodontia além de dispositivos cardiovasculares e neurológicos. As cerâmicas destacam-se por suas propriedades como alta resistência mecânica, bioatividade e bioabsorção, estabilidade química e térmica, alta resistência ao desgaste, sendo amplamente utilizadas em implantes e *scaffolds* ortopédicos e odontológicos, regeneração e substituição do tecido ósseo. Já os polímeros são valorizados por sua versatilidade, biodegradabilidade e facilidade de processamento, sendo empregados em dispositivos médicos, engenharia de tecidos e liberação controlada de fármacos. E por último os compósitos, que, combinando propriedades de dois ou mais elementos, melhoram as propriedades mecânicas, biocompatibilidade e a bioatividade (Pires; Bierhalz; Moraes, 2015).

Atualmente, os biomateriais são amplamente empregados em diversas aplicações, como próteses, implantes, dispositivos médicos e engenharia de

tecidos. Sua utilização destaca-se pela biocompatibilidade, funcionalidade e, em alguns casos, pela capacidade de degradação controlada, possibilitando a substituição gradual por tecidos naturais. Dessa forma, a engenharia de biomateriais continua a expandir suas fronteiras, contribuindo para o desenvolvimento de novas tecnologias e soluções inovadoras para a saúde humana (L Wong-Hernández, 2019).

Na engenharia de tecidos, os biomateriais podem ser classificados em três categorias funcionais: inertes, bioativos e bioabsorvíveis (Figura 1). Os biomateriais bioativos possuem a capacidade de interagir biologicamente com o tecido vivo, estabelecendo uma ligação química conhecida como bioadesão. Já os biomateriais inertes, também chamados de bioinertes, não promovem reações químicas com os tecidos biológicos, resultando na formação de uma camada de tecido fibroso ao redor do implante, o que impede o contato direto com o tecido adjacente. Por outro lado, os biomateriais bioabsorvíveis são aqueles que podem ser incorporados ao tecido, sendo gradualmente degradados e reabsorvidos pelo organismo por meio de processos biológicos naturais (SANTOS et al., 2022).

**Figura 1-** Grupos funcionais dos biomateriais.



Fonte: Autor.

Um dos exemplos da aplicação de materiais na área médica envolve o uso de compósitos cerâmicos biocompatíveis, que vêm sendo cada vez mais empregados na regeneração óssea. Para promover esse processo de reparação do tecido ósseo, o material utilizado deve apresentar biocompatibilidade, além de possuir propriedades osteocondutoras, bem como uma macroporosidade adequada para

facilitar o crescimento ósseo. Além disso, é fundamental que o material utilizado seja estável, proporcione proteção aos tecidos moles e órgãos internos e contribua para o suporte estrutural do corpo e sua movimentação (CHAN; LEONG, 2008).

Os polímeros, como polietileno e polimetilmetacrilato (PMMA), são leves e de fácil processamento, boa elasticidade e possuem baixa resistência mecânica. As cerâmicas, como alumina e zircônia, destacam-se pela alta biocompatibilidade e resistência à compressão, porém materiais como fosfatos de cálcio, apesar da alta capacidade de regeneração, apresentam baixa resistência mecânica. Já os compósitos, como fosfatos de cálcio-colágeno, podem combinar melhor tenacidade, resistência mecânica e biocompatibilidade. A análise desses materiais evidencia a importância dos filamentos compósitos, que aliam propriedades complementares para aprimorar desempenho mecânico e biológico em aplicações biomédicas avançadas (Pires; Bierhalz; Moraes, 2015). A Tabela 1 apresenta diferentes biomateriais, suas vantagens, desvantagens e aplicações biomédicas, classificando-os em polímeros, metais, cerâmicos e compósitos.

**Tabela 1 – Aplicações clínicas de Biomateriais.**

Biomaterial	Vantagens	Desvantagens	Aplicações
<b>Polímeros</b>			
Polietileno	Elasticidade, fácil fabricação, baixa densidade	Baixa resistência mecânica, degradação dependente do tempo	Suturas, artérias, veias; maxilofacial (nariz, orelha, maxilar, mandíbula, dente); cimento, tendão artificial; oftalmologia.
PTFE			
Poliéster			
Poliuretano			
PMMA			
Silicona			
<b>Cerâmicas e vidros</b>			
Alumina	Boa biocompatibilidade, resistência à corrosão, inércia, alta resistência à compressão	Baixa força de tensão, baixa resistência mecânica, baixa elasticidade, alta densidade	Ossos, juntas, dentes, válvulas, tendões, vasos sanguíneos e traquéias artificiais.
Zircônia			
<b>Compósitos</b>			
Fibra de carbono-resina termofixa	Boa biocompatibilidade, inércia, resistência à corrosão, alta força de tensão	Material de fabricação incompatível	Válvula cardíaca artificial (carbono ou grafite pirolítico), implantes de juntas de joelho (fibra de carbono reforçada com polietileno de alta densidade).

Fonte: Kawachi E; Bertran C; Reis R; Alves O, 2000. ADAPTADO.

### 3.2 BIOCERÂMICAS

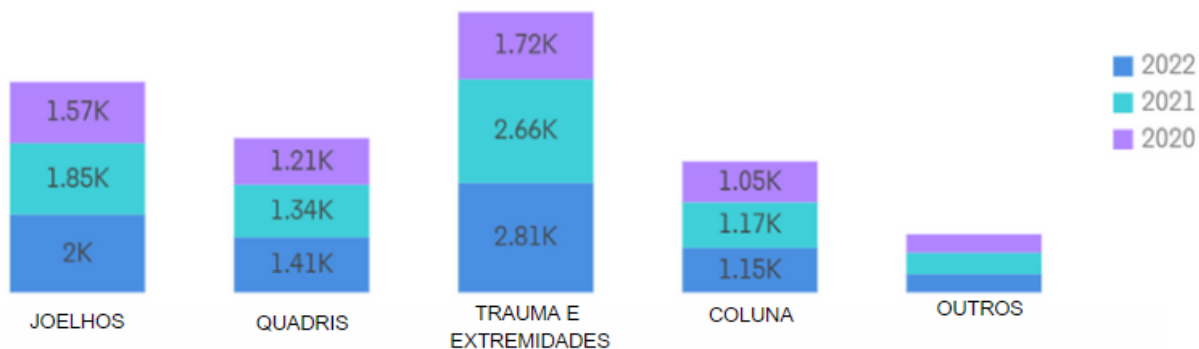
As biocerâmicas, materiais cerâmicos projetados para aplicações médicas e odontológicas, desempenham um papel essencial na reparação, reconstrução e substituição de tecidos do corpo humano. Sua principal característica é a

capacidade de integração com o tecido ósseo vivo, o que permite estimular o crescimento ósseo e promover uma interação biológica eficiente. Dessa forma, esses materiais se destacam no campo dos biomateriais, sendo amplamente utilizados em implantes ortopédicos, e outras aplicações na engenharia biomédica, contribuindo para o avanço das tecnologias em saúde e melhoria da qualidade de vida dos pacientes (Kawachi E; Bertran C; Reis R; Alves O, 2000).

Esses materiais podem ser utilizados tanto na forma densa quanto porosa, sendo essa escolha influenciada por suas propriedades mecânicas e biológicas. Embora o aumento da porosidade reduza a resistência mecânica do material quando analisado isoladamente, a presença de poros com dimensões adequadas permite a infiltração e o crescimento do tecido biológico. Esse processo favorece a interação entre o implante e o tecido, resultando em uma melhor integração óssea. A porosidade, portanto, desempenha um papel fundamental na biocompatibilidade e no desempenho dos implantes cerâmicos. O entrelaçamento do tecido com o material implantado contribui para o aumento da resistência in vivo, compensando a redução da resistência mecânica inicial. Dessa forma, a estrutura porosa das biocerâmicas pode ser projetada para otimizar a interação com o organismo, promovendo uma fixação mais eficaz e duradoura do implante (Kawachi E; Bertran C; Reis R; Alves O, 2000).

A Figura 2 apresenta o aumento do investimento em biocerâmicas, mensurado em termos monetários, durante os anos de 2020, 2021 e 2022. O gráfico revela um crescimento progressivo no uso e investimento em biocerâmicas, reforçando sua importância no mercado de implantes e próteses. Tais dados sugerem que, além de sua relevância atual, as biocerâmicas possuem potencial para se desenvolverem ainda mais em diversos segmentos do setor.

**Figura 2** – Investimento em biocerâmicas, mensurado em termos monetários.



Fonte: Stryker, 2024. ADAPTADO.

As características das cerâmicas destacam-se por suas propriedades mecânicas, apresentando elevada resistência à compressão e ao desgaste, além de um baixo coeficiente de atrito. Esse comportamento está diretamente relacionado à natureza hidrofílica das cerâmicas à base de óxidos, as quais podem ser submetidas a altos níveis de polimento. Essa característica permite que esses materiais suportem cargas elevadas, tanto em contato com superfícies cerâmicas similares quanto com materiais poliméricos em ambientes fisiológicos (BEM-NISSAN, 2003). Thamaraiselvi e Trajeswari (2004) estudaram as propriedades mecânicas de diferentes biocerâmicas, conforme pode ser visto na Tabela 2. Observa-se que cerâmicas bioinertes, como a alumina ( $Al_2O_3$ ), apresentam valores mais elevados de dureza e maior tenacidade, o que reduz a probabilidade de fratura. Em contrapartida, a hidroxiapatita se destaca por sua biocompatibilidade e osteocondutividade, mas possui resistência mecânica e tenacidade mais baixas, tornando-a relativamente frágil.

Para contornar essa limitação, costuma-se incorporar HAp em matrizes poliméricas, como o PLA, formando *scaffolds* mais resistentes a trincas. A combinação das propriedades biológicas favoráveis da HAp com a ductilidade do polímero resulta em implantes que conciliam segurança mecânica e desempenho biológico.

**Tabela 2 – Características dos Biomateriais Cerâmicos.**

Material	Módulo de Young (GPa)	Resistência à Compressão (MPa)	Resistência de Ligação (GPa)	Dureza	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	KIC (MPa.m <sup>1/2</sup> )
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Inerte	380	4000	300-400	2000-3000 (HV)	>3.9	5.0-6.0
ZrO <sub>2</sub> (PS)	150-200	2000	200-500	1000-3000 (HV)	≈6.0	4.0-12.0
Grafite (LTI)	20-25	138	NA	NA	1.5-1.9	NA
Carbano Pirolítico	17-28	900	270-500	NA	1.7-2.2	NA
Carbano Vítreo	24-31	172	70-207	150-200 (DPH)	1.4-1.6	NA
HAP Bioativa	73-117	600	120	350	3.1	<1
Biovidro	≈75	1000	50	25	2.5	0.7
Vidro AW	118	1080	215	680	2.8	≈2
Cerâmica Óssea	mar/30	130-180	60-160	NA	≈2	NA

Fonte: Thamaraiselvi e Rajeswari, 2004. ADAPTADO.

Com o aumento do uso dos materiais cerâmicos utilizados como biomateriais e os aspectos envolvidos na interação com os tecidos vivos, em termos gerais, as biocerâmicas estão classificadas em bioinertes, bioativas e bioabsorvíveis. As cerâmicas bioinertes (mais estritamente quase inertes) são classificadas como biocerâmicas que apresentam estabilidade e não provocam reações adversas ou interações biológicas significativas no organismo humano. Entre os principais exemplos de cerâmicas bioinertes, destacam-se a alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), a zircônia (ZrO<sub>2</sub>) e o carbono. Diferentemente dessas, as cerâmicas bioativas possuem a capacidade de se ligar diretamente ao tecido ósseo, sem a presença de uma camada de tecido conjuntivo intermediário. Essa propriedade exclusiva das biocerâmicas é altamente vantajosa para aplicações médicas, especialmente em implantes ortopédicos e odontológicos. Materiais como as apatitas (incluindo a hidroxiapatita), o vidro bioativo e as vitrocerâmicas são exemplos notáveis de cerâmicas bioativas. Por outro lado, as cerâmicas bioabsorvíveis possuem a particularidade de serem gradualmente reabsorvidas pelo corpo ao longo do tempo. Esse processo ocorre por meio da dissolução físico-química ou da ação de células específicas, como osteoclastos e fagócitos, que degradam o material de maneira controlada. A principal vantagem desse tipo de biocerâmica é sua capacidade de ser absorvida pelo organismo, tornando-se especialmente útil no campo da engenharia de tecidos, onde a regeneração óssea e a substituição temporária de materiais são essenciais.

O contínuo avanço na pesquisa dessas cerâmicas promete inovações significativas para aplicações médicas. Dentre os exemplos mais conhecidos de cerâmicas bioabsorvíveis, destacam-se o gesso, fosfatos de cálcio (Hidroxiapatita), de menor solubilidade, podendo ser utilizada em diferentes formas como carbonatada, porosa e particulada para aumentar a solubilidade, e o Fosfato Tricálcico, por exemplo (ISHIKAWA, KAWATE, 2003).

As biocerâmicas são materiais amplamente utilizados na área biomédica devido às suas propriedades específicas, sendo fabricadas em diversas formas, como partículas, fibras ou revestimentos. A produção desses materiais envolve tanto tecnologias convencionais quanto processos avançados, garantindo a obtenção das características desejadas para aplicações específicas. Para o uso na área médica, é essencial que a composição, a estrutura e as propriedades das biocerâmicas sejam rigorosamente controladas, de modo a assegurar sua biocompatibilidade e desempenho adequado no organismo humano (TEOH, 2004). Uma cerâmica amplamente reconhecida por sua elevada biocompatibilidade e bioatividade, devido à sua semelhança com os componentes minerais presentes nos ossos e dentes humanos é a hidroxiapatita  $[Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2]$ . Esse material tem sido amplamente estudado e sintetizado para aplicações na fabricação de implantes, que podem assumir diferentes formas, como *scaffolds*, blocos, grânulos ou recobrimentos, apresentando tanto estrutura densa quanto porosa (VAZ, G.J.O, 2006), podendo ser combinada com polímeros como o poli (ácido-lático) (PLA) para a fabricação de dispositivos médicos personalizados e formação de biomateriais compósitos (PINTO, 2020).

### 3.3 HIDROXIAPATITA

Os fosfatos de cálcio são materiais cerâmicos amplamente estudados na engenharia de materiais devido à sua biocompatibilidade e similaridade química com tecidos ósseos e dentários. Sua morfologia porosa os torna adequados para aplicações em substituição de pequenas partes do tecido ósseo, favorecendo a neoformação óssea, o crescimento de canais do sistema nervoso, o suporte para vasos sanguíneos e a liberação controlada de fármacos, destacando seu potencial

em biomateriais para aplicações médicas e odontológicas (Santos M; Osajima J; Silva Filho E, 2016). Os fosfatos de cálcio são compostos que possuem, em sua fórmula molecular mínima, os elementos cálcio (Ca), fósforo (P) e oxigênio (O) (GUASTALDI; APARECIDA, 2010). A diferenciação entre os diversos tipos de fosfatos de cálcio ocorre devido à razão entre os átomos de cálcio e fósforo em sua estrutura molecular.

A hidroxiapatita (HAp) é o fosfato de cálcio mais estável e representa o principal componente mineral dos ossos e dentes, como representado na Tabela 3, correspondendo a 30–70% de sua massa.

**Tabla 3** - Composição mineral do osso e da hidroxiapatita.

COMPOSIÇÃO QUÍMICA	OSSO	HIDROXIAPATITA
Cálcio	37,00%	39,03%
Fósforo	16,00%	18,70%
Carbonato	4,00%	2,00%
Magnésio	0,40%	0,14%
Sódio	0,60%	0,12%
Potássio	0,05%	<0,05%
Elementos Traço	0,05%	0,02%

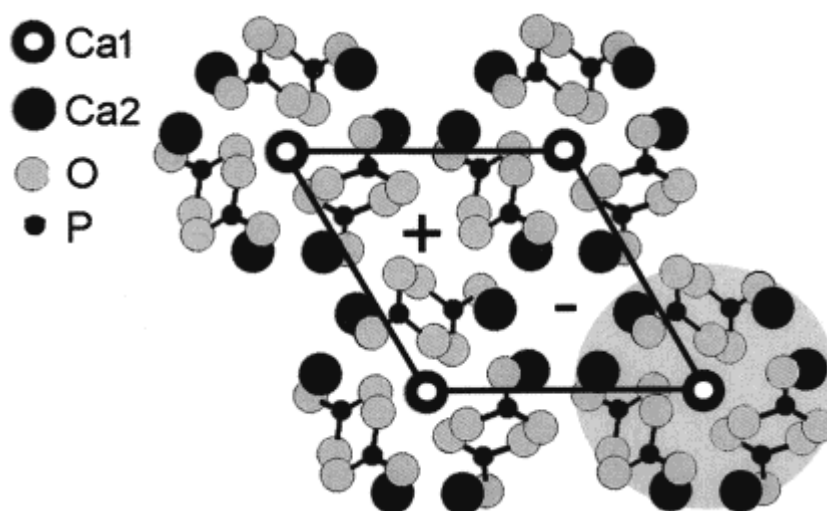
Fonte: Moreira, 2000. ADAPTADO.

A hidroxiapatita pertence à família das apatitas. Esse material é amplamente utilizado na área médica devido às suas propriedades biocompatíveis e osteocondutoras. Além disso, apresenta estabilidade termodinâmica em pH fisiológico, o que favorece sua aplicação em biomateriais, especialmente na área de ortopedia e odontologia, desempenhando um papel essencial na integração óssea, estabelecendo fortes interações químicas com o tecido biológico. A versão porosa e particulada desse material possui uma taxa de reabsorção mais elevada, tornando-se um recurso promissor para o desenvolvimento de substitutos ósseos sintéticos. Essa característica é particularmente relevante para o preenchimento de defeitos ósseos, permitindo a regeneração do tecido de maneira mais eficiente (SWAIN, S.K;

2009). Dessa forma, a HAp se destaca como um biomaterial de grande interesse para aplicações médicas e engenharia de biomateriais.

A hidroxiapatita estequiométrica é representada pela fórmula química  $[\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2]$ , caracterizando uma razão molar entre cálcio e fósforo (Ca/P) de 1,67, conforme descrito por Galvão et al. (2014). Essa fase cristalina pertence ao sistema hexagonal que, como padrão simétrico tridimensional, pertence ao grupo espacial  $P6_3/m$ , conforme mostrado na figura 3.

**Figura 3** - Representação esquemática da hidroxiapatita.

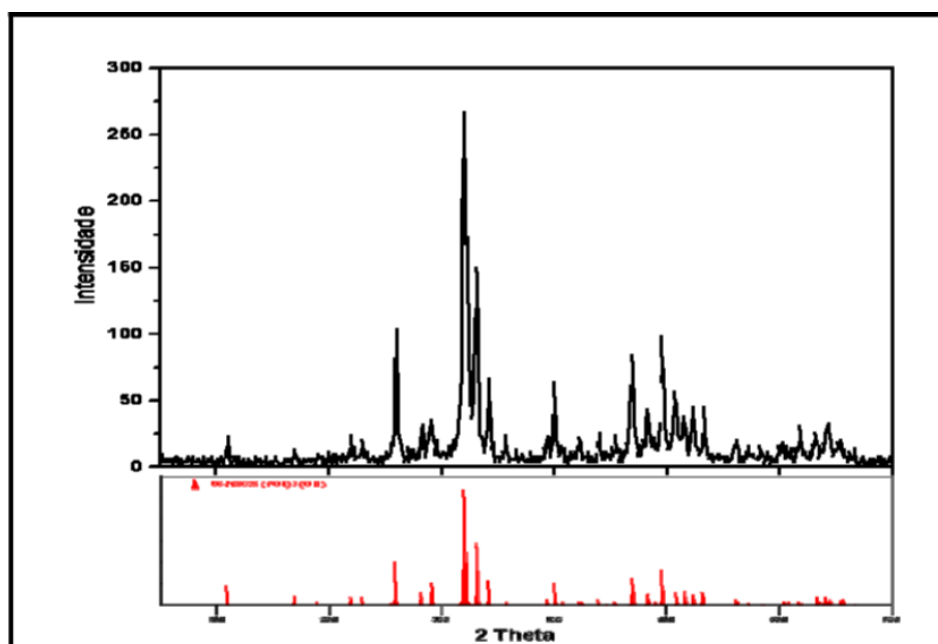


Fonte: ResearchGate.

A Hap cristaliza no grupo espacial  $P6_3/m$ , com parâmetros de rede  $a = b = 9,43 \text{ \AA}$  e  $c = 6,88 \text{ \AA}$  e com os ângulos entre eixos definidos como  $\alpha = \beta = 90^\circ$  e  $\gamma = 120^\circ$ . A célula unitária é constituída por 10 íons de cálcio ( $\text{Ca}^{2+}$ ), 6 grupos fosfatos ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) e 2 íons hidroxila ( $\text{OH}^-$ ). A estrutura é composta por dois sítios de íons de cálcio não equivalentes, no qual no sítio I os íons de cálcio são organizados em colunas paralelas, enquanto que no sítio II os íons formam estruturas hexagonais. Sua estrutura é similar à da apatita biológica, que constitui a principal fase mineral dos ossos, dentina e esmalte dental no organismo humano. Devido à sua alta biocompatibilidade, a HAp é amplamente utilizada como material para preenchimento de defeitos ósseos, seja na forma densa ou porosa, além de ser aplicada no revestimento de implantes. A alta estabilidade química, bioatividade e facilidade de troca iônica (íons como  $\text{F}^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  e  $\text{Sr}^{2+}$  podem substituir  $\text{OH}^-$  e  $\text{Ca}^{2+}$ ,

alterando suas propriedades biológicas) são propriedades físico-químicas relacionadas à estrutura cristalina (LIMA; FERNANDES; PACHECO et al 2022). FOOK e colaboradores (2010) identificaram o padrão de difração de raios-X para a hidroxiapatita, comparando-o ao padrão de referência JCPDS # 86-740. Na Figura 4, é apresentado o difratograma de raios-X da hidroxiapatita estequiométrica.

**Figura 4** - Difratograma de raios-X da hidroxiapatita estequiométrica (em preto) e o padrão de referência JCPDS # 86-740 (em vermelho).



Fonte: FOOK, A.C.B.M.

A HAp é um dos biomateriais mais amplamente utilizados para melhorar a osteointegração, devido à sua semelhança com a fase mineral dos ossos (SENATOV et al., 2016). Além disso, sua incorporação em polímeros biorreabsorvíveis, como o poli (ácido-lático) (PLA), viabiliza o desenvolvimento de compósitos para aplicações na regeneração de defeitos ósseos, combinando bioatividade com suporte estrutural (PERSSON et al., 2014).

### 3.3.1 Obtenção da Hidroxiapatita via Precipitação

Um dos métodos mais utilizados é a técnica de precipitação, que envolve reações em meio aquoso entre precursores de cálcio e fósforo, com controle rigoroso da temperatura e do pH da solução. O pó precipitado é posteriormente

calcinado a temperaturas entre 400-800°C, podendo até mesmo atingir temperaturas mais elevadas, a fim de se obter uma estrutura de apatita estequiométrica. O estudo de Cheng et al. (2012) explora as propriedades térmicas da hidroxiapatita (HAp) e as transformações de fase que ocorrem durante o processo de calcinação a altas temperaturas. Os autores destacam que, embora a HAp seja estável termicamente até cerca de 900°C, temperaturas superiores induzem mudanças estruturais significativas na rede cristalina. Essas alterações podem levar à formação de novas fases, como o  $\beta$ -tricálcio fosfato ( $\beta$ -TCP), além de outras fases intermediárias que podem surgir durante o aquecimento. Esse comportamento térmico é crucial para a compreensão dos processos de decomposição e para o desenvolvimento de materiais com características específicas a partir da HAp.

A velocidade de precipitação durante a titulação da solução de fosfato em solução de cálcio é um fator determinante na homogeneidade química do produto. A precipitação rápida pode levar à formação de um material quimicamente heterogêneo, enquanto a titulação lenta e o uso de soluções diluídas favorecem uma maior uniformidade química e estequiométrica da HAp obtida (BEZZI et al. (2003). O controle criterioso das condições da solução durante o processo de precipitação é essencial para a obtenção de um produto com propriedades desejáveis. Caso contrário, a redução do pH da solução para valores inferiores a 9 pode resultar na formação de uma estrutura de HAp deficiente em cálcio, comprometendo sua aplicação em biomateriais e outras áreas tecnológicas (LIU; TROCZYNSKI; TSENG, 2001). A formação de óxido de cálcio se dá pelo desbalanceamento de íons de cálcio e fósforo que ao fugir da razão de  $Ca/P=1,67$ , forma uma hidroxiapatita não estequiométrica, ocorrendo assim a presença de impurezas como o óxido de cálcio conforme observado em estudos anteriores (AZEVEDO et al., 2015).

Em contrapartida, a HAp não estequiométrica que exhibe uma relação de cálcio para fósforo distinta da estequiometria ideal, leva a uma estrutura com falhas, como a existência de átomos de cálcio ou fósforo que foram trocados por outros elementos ou com a adição de impurezas. A produção de HAp não estequiométrica é benéfica para usos que requerem características particulares, como a habilidade

de absorver e expelir íons, ou até para aprimorar a biocompatibilidade. Normalmente é mais solúvel e também menos estável.

No processo de obtenção da hidroxiapatita por rota úmida, utilizando a reação de precipitação, ocorre a interação entre os sais de fosfato de amônio e o nitrato de cálcio tetrahidratado. Esse processo resulta na formação de partículas com tamanho médio de 10  $\mu\text{m}$ , podendo chegar até à escala nanométrica e quanto menor o tamanho de partícula, melhor a sua bioatividade. Para reduzir a contaminação por íons nitrato, é essencial realizar lavagens no produto obtido. A técnica de precipitação aplicada à síntese de hidroxiapatita é influenciada por diversos parâmetros, como a temperatura de reação, a concentração e a natureza dos reagentes, bem como a taxa de mistura e o tempo de processamento (CUNHA et al., 2004). Experimentos envolvendo rotas úmidas para a síntese de hidroxiapatita com soluções de nitrato de cálcio  $[\text{Ca}(\text{NO}_3)_2]$  e fosfato de amônio  $[(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4]$  demonstraram a importância do ajuste do pH para valores superiores a 10, utilizando amônia (CHEN et al., 2002).

### 3.4 VANADATO DE PRATA

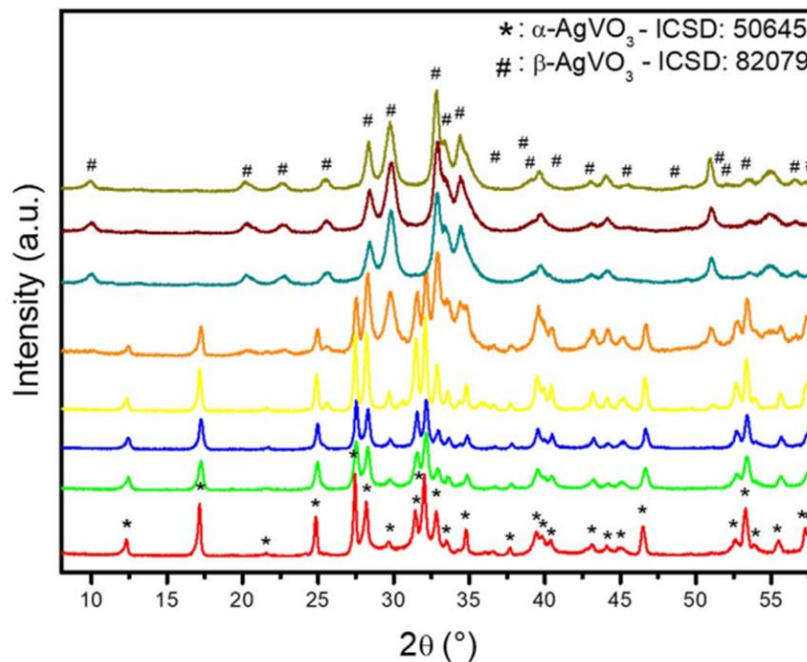
Para expandir a aplicação das nanopartículas de prata e superar algumas de suas limitações, foi desenvolvido o vanadato de prata nanoestruturado decorado com nanopartículas de prata (AgNPs). O vanadato de prata é um composto de interesse devido às suas propriedades antimicrobianas e fotocatalíticas. Este material apresenta características bactericidas parecidas com as das AgNPs, graças à liberação de íons de prata (HOLTZ et al., 2010). Ademais, o vanádio contido na estrutura tem a capacidade de interagir com os grupamentos tiol (-SH) das membranas celulares bacterianas, resultando na formação de complexos estáveis. Esta interação tem potencial para afetar reações bioquímicas vitais das células bacterianas, potencializando de forma sinérgica a atividade antibacteriana das nanopartículas de prata. A ação antibacteriana ocorre porque a ligação entre os íons metálicos e os grupamentos tiol pode desestabilizar proteínas essenciais para a sobrevivência da bactéria, comprometendo a integridade da membrana e interrompendo funções vitais (Lemire et al., 2013). Biomateriais com propriedades antibacterianas e/ou antifúngicas não devem ser tóxicos para os seres humanos e devem ser submetidos a ensaios toxicológicos para garantir seu uso seguro na

engenharia de tecidos. As diferentes abordagens para o desenvolvimento de *scaffolds* antimicrobianos usam agentes antibacterianos e antifúngicos que podem ser tóxicos em certas concentrações, de modo que é crucial encontrar um equilíbrio entre as propriedades biocidas dos materiais e a biocompatibilidade celular (SERRANO-AROCA et al., 2022).

A síntese desse material pode ser realizada por diferentes métodos, como microemulsão e via precipitação, sendo a temperatura um fator crucial na determinação da fase cristalina obtida. Pesquisas indicam que o  $\text{AgVO}_3$  possui diversas fases estruturais, com destaque para as fases  $\alpha$  e  $\beta$ , que podem ser reguladas pela alteração da temperatura durante a sua síntese. A fase  $\alpha$ -  $\text{AgVO}_3$  se cristaliza numa configuração monoclinica do grupo espacial C2/c, enquanto a fase  $\beta$ -  $\text{AgVO}_3$  exibe uma configuração monoclinica do grupo espacial C1/m1. A transição entre essas fases pode ocorrer em temperaturas específicas (MIRANDA, 2023).

A figura 5 mostra os padrões de difração de raios X de  $\text{AgVO}_3$  sintetizado em diferentes temperaturas, observando a evolução das fases formadas. Para amostras obtidas a temperaturas inferiores a  $25^\circ\text{C}$ , foi observada a fase  $\alpha$ -  $\text{AgVO}_3$  metaestável com estrutura monoclinica, com alta pureza e sem formação de outras fases. A  $35$  e  $45^\circ\text{C}$ , os picos de difração indicaram predominância da fase  $\alpha$ -  $\text{AgVO}_3$ , mas com o surgimento de picos fracos relacionados à fase  $\beta$ -  $\text{AgVO}_3$ . A partir de  $55^\circ\text{C}$ , todos os picos foram indexados à fase  $\beta$ -  $\text{AgVO}_3$  estável, confirmando a transformação completa para a fase estável com estrutura monoclinica (OLIVEIRA et al. 2018).

**Figura 5** - Difractogramas das amostras de  $\text{AgVO}_3$  preparadas em diferentes temperaturas de síntese. Picos de difração para amostras sintetizadas em várias temperaturas.

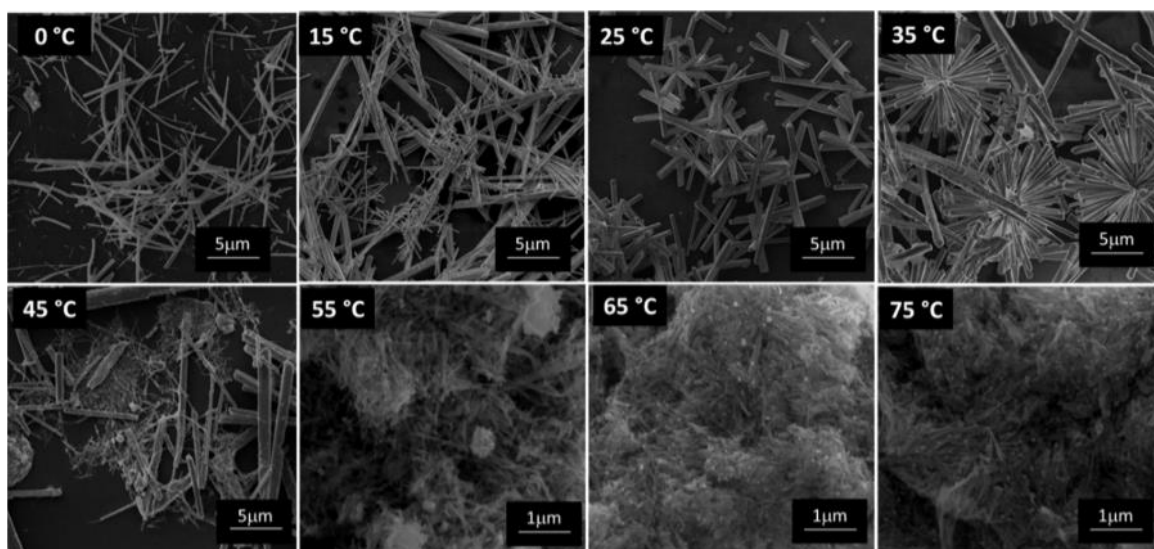


Fonte: OLIVEIRA et al. (2018).

A transformação de  $\alpha$ -  $\text{AgVO}_3$  para  $\beta$ -  $\text{AgVO}_3$  em função da temperatura pode ser analisada por meio de microscopia eletrônica de varredura, permitindo uma investigação detalhada da morfologia e estrutura das amostras. Em temperaturas abaixo de 25 °C, além da presença de microbastões com faces bem definidas, também foram observadas microesferas com características semelhantes a ouriços, formadas pela automontagem dos microbastões.

A conversão completa de  $\alpha$ -  $\text{AgVO}_3$  para  $\beta$ -  $\text{AgVO}_3$  foi claramente observada em temperaturas superiores a 55 °C, quando nanofios da fase  $\beta$ -  $\text{AgVO}_3$  foram identificados ao lado dos microbastões, conforme ilustrado na Figura 6 a seguir.

**Figura 6** - Micrografias das amostras de  $\text{AgVO}_3$  obtidas em diferentes temperaturas de síntese.



Fonte: OLIVEIRA et al. (2018).

### 3.5 POLI (ÁCIDO-LÁTICO)

O PLA é um poliéster alifático linear, termoplástico, semicristalino ou amorfo, sintetizado a partir de fontes renováveis, como o açúcar de milho, batata e cana-de-açúcar, por meio de bioconversão e polimerização. Este polímero apresenta características relevantes, como biocompatibilidade, biodegradabilidade e absorção biológica, além de boas propriedades mecânicas, de processabilidade, estabilidade térmica e baixo impacto ambiental (ARAÚJO et al. 2015). A Tabela a seguir apresenta algumas das principais propriedades físicas do PLA, amplamente utilizado devido à sua biodegradabilidade e boas propriedades mecânicas.

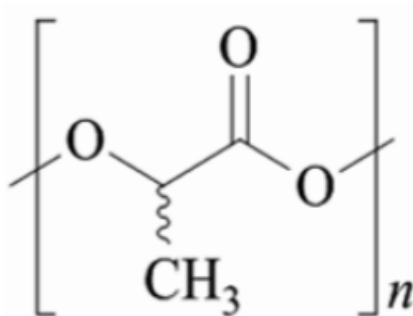
**Tabela 4** - Propriedades Físicas do PLA.

Propriedade	Valores
Gravidade Específica	1–1,5
Energia de Superfície (dynes)	36–40
Temperatura de Fusão (°C)	140–210
Massa Molecular (Daltons)	Aproximadamente $1,6 \times 10^5$
Índice de Fluxo de Fusão (g/10 min)	4–22
Cristalinidade (%)	5–35
Temperatura de Transição Vítreia (°C)	50–75
Parâmetros de Solubilidade ( $J^{0.5}/cm^{1.5}$ )	21

Fonte: MULLER, 2017. ADAPTADO.

A origem natural garante que o PLA não seja tóxico para uso in vivo e, aliado a um custo de produção reduzido em comparação com outros biopolímeros, o posiciona como o primeiro polímero *commodity* derivado de fontes renováveis (FARAH; ANDERSON; LANGER, 2016), sua estrutura química está representado na figura 7. Além disso, as propriedades mecânicas, como densidade e módulo de elasticidade, do PLA se assemelham às do osso esponjoso, e no caso de resistência mecânica à compressão até as superam e chegam próximas às do osso cortical, tornando-o adequado para aplicações como para scaffolds e implantes reabsorvíveis

**Figura 7** - Estrutura química do Poli (ácido-lático).



Fonte: Farah et al. (2016).

O PLA é amplamente utilizado na área biomédica devido às suas propriedades favoráveis, como degradação controlável e facilidade de processamento. Sua aplicação inclui implantes médicos e dispositivos ortopédicos, como parafusos e placas absorvíveis, eliminando a necessidade de remoção cirúrgica. Além disso, o PLA é essencial na engenharia de tecidos, sendo utilizado na fabricação de scaffolds que auxiliam na regeneração celular, e em sistemas de liberação controlada de fármacos, permitindo a administração sustentada de medicamentos no organismo. Essas características fazem do PLA um material versátil e promissor para avanços na medicina regenerativa e terapias inovadoras (SINGH et al., 2014)

Contudo, algumas limitações do PLA, tais como sua fragilidade intrínseca, o alongamento limitado até a ruptura e a fraca resistência ao impacto, constituem obstáculos para sua utilização em aplicações que demandam alto desempenho mecânico, como na regeneração óssea (ALSSABBAGH et al., 2017). Essa fragilidade pode comprometer o desempenho do material quando empregado como suporte estrutural em implantes ou scaffolds. Em contrapartida, pesquisas recentes vêm investigando a incorporação de hidroxiapatita (HAp) em matrizes de PLA, o que potencializa a bioatividade e a capacidade de regeneração óssea desses compósitos.

A incorporação de hidroxiapatita (HAp) em matrizes de PLA tem demonstrado uma melhoria significativa nas propriedades mecânicas e na bioatividade dos compósitos, proporcionando maior resistência ao impacto e favorecendo a osteointegração. Dessa forma, os filamentos compósitos de HAp/PLA surgem como uma alternativa promissora para aplicações em engenharia de tecidos ósseos, pois combinam a processabilidade do PLA com o potencial bioativo e a compatibilidade óssea da HAp (ZEIN et al., 2002).

Além disso, a modificação da HAp com agentes antimicrobianos, como o  $\text{AgVO}_3$ , agrega uma função adicional ao material, conferindo-lhe atividade bactericida. Nesse contexto, o desenvolvimento de um compósito HAp/PLA dopado com  $\text{AgVO}_3$  visa integrar vantagens essenciais para aplicações biomédicas, como a redução da fragilidade do PLA, o aumento da tenacidade da HAp, a melhoria da bioatividade e bioabsorção promovidas pela HAp, além da proteção antimicrobiana proporcionada pelo  $\text{AgVO}_3$ . Dessa maneira, essa abordagem atende de forma integrada às exigências de implantes ortopédicos e ortodônticos.

## **4 METODOLOGIA**

### **4.1 Materiais**

Os materiais e reagentes utilizados como precursores para a síntese da HAp e do  $\text{AgVO}_3$  são mostrados na Tabela 5. O PLA utilizado como matriz para a produção dos filamentos foi oriundo de trituração em moinho de facas de peças impressas com PLA virgem.

**Tabela 5** - Materiais e reagentes utilizados nas sínteses.

<b>SÍNTESE DA HIDROXIAPATITA</b>	
<b>MATERIAIS</b>	<b>REAGENTES</b>
Bureta Graduada	<b>Nitrato de Cálcio Tetra-Hidratado [Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O]</b> - P.A ACS (Êxodo Científica, Brasil), pureza 99%; <b>Hidróxido de Amônio [NH<sub>4</sub>OH]</b> - P.A (Neon Comercial, Brasil), pureza 28 a 30%; <b>Fosfato de Amônio Dibásico [(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>]</b> - BIB P.A - ACS (Dinâmica Química Contemporânea LTDA, Brasil), pureza 99%.
Agitador Magnético com aquecimento	
Béquer Graduado	
Água Destilada	
Medidor de pH (pHmetro)	
Funil para Filtração	
Papel Filtro	
Bomba de Vácuo	
Funil de Buchner	
Placa de Petri	
<b>SÍNTESE DO VANADATO DE PRATA</b>	
<b>MATERIAIS</b>	<b>REAGENTES</b>
Bureta Graduada	<b>Nitrato de Prata (AgNO<sub>3</sub>)</b> - P.A - ACS (Êxodo Científica, Brasil), pureza 99%; <b>Vanadato de Amônio (NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub>)</b> - P.A (Êxodo Científica, Brasil), pureza 98%.
Erlenmeyer	
Agitador Magnético com aquecimento	
Kitassato	
Funil de Buchner	
Papel Filtro	
Bomba de Vácuo	
Placas de Petri	

Fonte: Autor.

#### 4.2 SÍNTESE DA HIDROXIAPATITA

Para a síntese do pó de hidroxiapatita (Síntese 1), foi seguido o procedimento descrito no livro *Biomaterials - 1st Edition* de Wong e Bronzino (2007). Para obter uma proporção 3:1 dos reagentes, como indicado no livro, foi dissolvido 157,6 g de nitrato de cálcio [Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 4H<sub>2</sub>O] em 500 ml de água destilada. Em seguida, a solução foi ajustada para pH 11 com a adição de aproximadamente 70 ml de hidróxido de amônio [NH<sub>4</sub>OH]. Após estabilização do pH, a solução foi completada com água destilada até o volume final de 800 ml, conforme especificado no procedimento.

Para a preparação da solução de fosfato de amônio [(NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>], dissolveu-se 52,8 g do reagente em 500 ml de água destilada e, em seguida, a solução foi ajustada para pH 11 com a adição de cerca de 170 ml de hidróxido de amônio [NH<sub>4</sub>OH]. Posteriormente, adicionou-se água destilada até que o precipitado estivesse completamente dissolvido, atingindo um volume final de aproximadamente 1020 ml.

Metade da solução de fosfato de amônio foi adicionada a um funil de separação/decantação com capacidade de 900 ml, enquanto a outra metade da solução de nitrato de cálcio foi transferida para um béquer de 1000 ml. A adição controlada da solução de fosfato de amônio foi realizada por meio de um funil à solução de nitrato de cálcio contida no béquer. Durante todo o processo, a mistura foi mantida sob agitação constante por um agitador magnético e aquecida a 60°C em uma chapa de aquecimento, a fim de garantir a homogeneidade do meio reacional. Após a adição, o produto foi submetido à fervura. No entanto, foi necessária uma temperatura de aproximadamente 140°C para atingir o ponto ideal de ebulição. Em seguida, o produto foi levado a filtração, foi lavado com aproximadamente 1000ml de água destilada para neutralização do pH. Após a síntese, as pastas resultantes foram transferidas para placas de Petri e submetidas à secagem em estufa a 70°C por 48 horas.

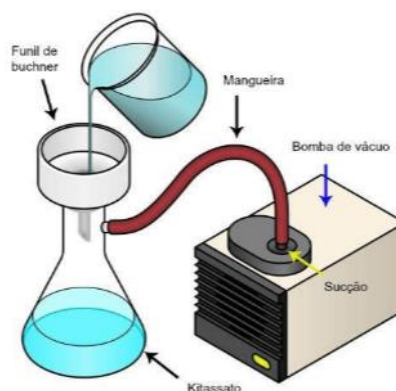
#### 4.3 SÍNTESE DO VANADATO DE PRATA

Com base no estudo de Castro (2014), para a Síntese 2, foi preparada uma solução de vanadato de amônio ( $\text{NH}_4\text{VO}_3$ ) por meio da dissolução de 0,9736 g do composto em 200ml de água destilada. Da mesma forma, a solução de nitrato de prata ( $\text{AgNO}_3$ ) foi obtida dissolvendo-se 1,3569 g da substância em 200ml de água destilada.

A solução de  $\text{AgNO}_3$  foi transferida para uma bureta e adicionada gradualmente, com um gotejamento lento e uniforme, à solução de  $\text{NH}_4\text{VO}_3$ . Para facilitar a visualização da reação, a solução de  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  foi colocada sobre uma chapa de aquecimento, preferencialmente branca ou com uma folha de papel sulfite sob o recipiente. Durante o processo da Síntese 2, foi essencial manter tanto a temperatura quanto a agitação constante. A síntese foi conduzida a 60°C (Síntese 2, Amostra 1), com a temperatura monitorada e controlada continuamente por um termômetro. Para fins de comparação, a mesma síntese foi realizada à temperatura ambiente (aproximadamente 25°C) (Síntese 2, Amostra 2), seguindo os mesmos parâmetros experimentais, exceto pelo aquecimento. Nessa condição, a mistura foi mantida sob agitação lenta e constante ao longo do processo.

O precipitado obtido foi submetido à filtração a vácuo e lavado repetidamente com água destilada para remoção de impurezas. A Figura 8 ilustra esse procedimento. Esse processo foi realizado para ambas as sínteses, conduzidas a 25°C e 60°C.

**Figura 8** – Processo de Filtração a Vácuo.



Fonte: DE CASTRO, 2014.

O pó obtido a 25°C e 60°C, após passar por filtração e lavagem adequadas, foi transferido para placas de Petri e submetido à secagem em dessecador por 24 horas. Posteriormente, o material foi armazenado em tubos apropriados para futuras análises e caracterizações.

#### 4.4 TRATAMENTOS TÉRMICOS

Após a secagem do material da Síntese 1 (Amostra 1, 1140°C), o pó obtido, com rendimento de 25,4 g, foi transferido para a mufla e submetido à calcinação a 1140°C por 60 minutos, com uma taxa de aquecimento de 10°C por minuto. Esse procedimento foi realizado de acordo com as recomendações de WONG e BRONZINO (2007), visando à cristalização do material para formação da hidroxiapatita estequiométrica pura. A Figura 9 apresenta o produto da Síntese 1, calcinado a 1140°C, com rendimento final de 23 g.

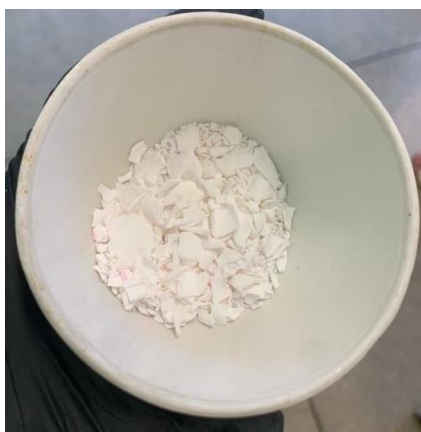
**Figura 9** – Fotografias do produto obtido da Síntese 1, Amostra 1- 1140°C - após do processo de calcinação.



Fonte: Autor.

Para a Amostra 2 da Síntese 1, o pó obtido após a secagem apresentou um rendimento de 26,6 g. Este pó foi então submetido à calcinação na mufla a 800°C por 60 minutos, com uma taxa de aquecimento de 10°C por minuto a fim de estudar, da mesma forma, a obtenção da fase pura da HAp estequiométrica com uma possível maior bioatividade, conforme descreve Guo, Huang e Zhang, 2003. Após o aquecimento, o pó apresentou um rendimento de 22,5 g de HAp, conforme ilustrado na Figura 10.

**Figura 10** - Produto obtido da Síntese 1, Amostra 2 - 800°C - após o processo de calcinação.



Fonte: Autor.

#### 4.5 MOAGEM

Após o processo de calcinação da Síntese 1, os pós obtidos a 1140°C e 800°C foram coletados e submetidos ao processo de moagem a úmido utilizando

jarro de polipropileno e esferas de zircônia e alumina de diâmetros entre 5 e 10 mm respectivamente. Esse procedimento tem como objetivo desaglomerar os pós e reduzir o tamanho das partículas, aumentando sua área superficial e melhorando a reatividade do material. Para a moagem, foi utilizado um moinho gira jarros da marca Marconi, modelo MA500/CFT/4, operando a uma rotação de 1500 rpm por um período de 30 horas. A Figura 11 apresenta o equipamento utilizado nesse processo. Após a moagem, os pós foram submetidos à secagem em estufa a 100°C para posteriores caracterizações e processamentos.

**Figura 11** – Moinho de jarros utilizado no processo de moagem das amostras calcinadas a 1140°C e 800°C.



Fonte: Autor.

## 5 CARACTERIZAÇÃO

As amostras 1 (1140°C) e 2 (800°C), de HAp obtidas a partir da Síntese 1, assim como as amostras 1 (60°C) e 2 (25°C) provenientes da Síntese 2, foram analisadas por Difração de Raios X (DRX) utilizando um difratômetro Malvern Panalytical (Reino Unido). O objetivo da análise foi confirmar a estrutura cristalográfica dos materiais e identificar as fases formadas.

A caracterização morfológica e microestrutural da hidroxiapatita e do vanadato de prata sintetizados foi realizada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) utilizando um equipamento EVO MA 10 (ZEISS, Alemanha) a um passo de 0,0263 graus por segundo. Essa análise teve como finalidade avaliar a morfologia e a microestrutura dos materiais obtidos. As amostras foram previamente preparadas

e fixadas no porta-amostras, sendo submetidas a um recobrimento com ouro e paládio para otimizar a condução elétrica e permitir a obtenção de imagens de alta qualidade no MEV. Além da microscopia, foi realizada a Espectroscopia de Raios X por Energia Dispersiva (EDS) para a caracterização química elementar das amostras sintetizadas. A Figura 12 apresenta o equipamento e o sistema utilizados para a análise morfológica e microestrutural dos materiais obtidos.

**Figura 12** - Equipamento utilizado EVO MA 10 (ZEISS, Alemanha) para análise elementar, morfológica e microestrutural das amostras obtidas.



Fonte: Autor.

### 5.1 PRODUÇÃO DO FILAMENTO HA<sub>p</sub>/PLA DOPADO COM AgVO<sub>3</sub>

Para a produção do filamento compósito, foi utilizada a extrusora 3D Evo, modelo Composer 350, do LABMAKER (Itaipu Parquetec) com os parâmetros devidamente ajustados, (previamente otimizados para o PLA reciclado virgem), conforme apresentado na Figura 13. Os parâmetros a serem controlados no processo são a temperatura, velocidade de extrusão, resfriamento e velocidade de bobinamento. O processo é automatizado e consiste primeiramente em aquecimento da extrusora e inserção do material particulado que será extrudado. O material passa por uma rosca misturadora e zona de homogeneização de

temperatura controlada entre 180°C e 220°C onde o polímero é fundido para então ser extrudado através do bico da extrusora passando por resfriamento, roldanas até a parte do equipamento que faz a bobinagem. Ao final do processo a bobina contendo o filamento é retirada e encaminhada à impressora ou armazenada. O bico utilizado na extrusora possui um orifício circular de 1,75 mm de diâmetro e o equipamento de bobinagem possui parâmetros de controle que regulam a velocidade de bobinagem e a velocidade do deslocamento transversal do filamento na bobina.

A formulação adotada para produção do filamento compósito consistiu em uma matriz de PLA moído em moinho de facas, proveniente de PLA virgem de peças impressas em 3D, e uma fração cerâmica composta por 10% de hidroxiapatita (HAp) em relação a massa de PLA e 5% de vanadato de prata ( $\text{AgVO}_3$ ) em relação a massa de HAp utilizada. A definição dessas proporções baseou-se em referências da literatura, sendo o estudo de Vidal (2019) considerado para a incorporação do vanadato de prata como dopante e o de Pinto (2020) para a incorporação da HAp na matriz de PLA. A mistura dos pós (PLA/HAp/ $\text{AgVO}_3$ ) foi preparada e submetida a um processo de mistura a seco em moinho gira jarros por aproximadamente 20 horas, com o objetivo de garantir uma homogeneização eficiente dos componentes e melhorar sua dispersão na matriz polimérica.

**Figura 13** – Modelo de extrusora utilizada para a produção do filamento. Bico de extrusão, resfriamento, roldanas (a) e bobinagem (b).



Fonte: Autor

## 6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 6.1 Materiais de Síntese

#### 6.1.1 Síntese da Hidroxiapatita

As figuras 14 e 15 apresentam o material obtido a partir da Síntese 1 (Amostra 1) após o processo de secagem na estufa e antes da calcinação e o material obtido a partir da Síntese 1 (Amostra 2), após o processo de secagem e antes da calcinação, respectivamente.

**Figura 14** - Produto obtido da Síntese 1 (Amostra 1, 1140°C) após o processo de secagem em estufa.



Fonte: Autor.

**Figura 15** - Produto obtido da Síntese 1 (Amostra 2, 800°C) após o processo de secagem em estufa.



Fonte: Autor.

### 6.1.2 Síntese do Vanadato de Prata

As figuras 16 e 17 apresentam os resultados de síntese das amostras 1 e 2 da síntese 2, referente ao vanadato de prata sintetizado a 60 e 25 °C, respectivamente.

**Figura 16** –  $\text{AgVO}_3$  sintetizado a 60°C.



**Figura 17** –  $\text{AgVO}_3$  sintetizado a 25°C.



Fonte: Autor.

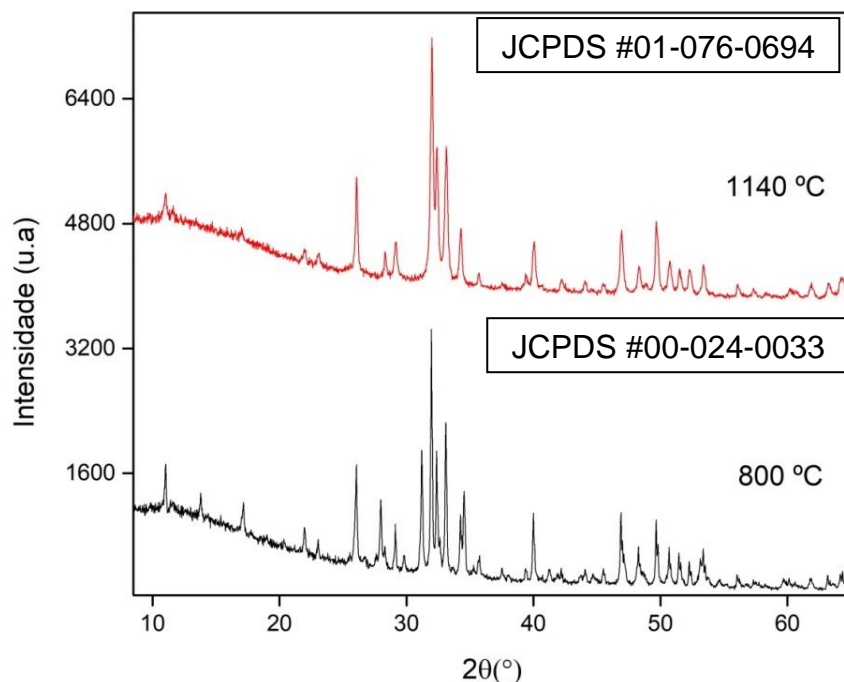
## 6.2 DIFRAÇÃO DE RAIO-X

Na análise de Difração de Raios X (DRX), a presença de picos bem definidos e de alta intensidade, acompanhados de baixa interferência de ruídos, indica que o material possui estrutura cristalina bem ordenada. Por outro lado, picos mais alargados sugerem a presença de fases amorfas, uma vez que esses materiais não difratam a radiação com a mesma eficiência dos materiais cristalinos, resultando em um padrão de espalhamento mais difuso. No presente estudo, os difratogramas obtidos foram cuidadosamente analisados para identificar e comparar as fases cristalográficas presentes tanto no pó de hidroxiapatita (HAp) quanto no vanadato de prata sintetizado. Essa análise possibilitou a verificação da correspondência das fases cristalinas da hidroxiapatita hexagonal, além de permitir a avaliação detalhada dos perfis de difração relacionados às diferentes temperaturas do vanadato de prata.

### 6.2.1 HIDROXIAPATITA

A análise realizada abrange os resultados das duas amostras obtidas na Síntese 1, comparando os padrões de difração de raios X (DRX) com os catálogos de referência do software HighScore Plus. A Amostra 1, preparada com uma razão Ca/P de 1,67, seguindo o protocolo de Wong e Bronzino (2007) e calcinada a 1140°C, foi identificada com o catálogo JCPDS #01-076-0694. O padrão de difração indicou a formação de hidroxiapatita, contudo, a estrutura cristalina obtida não correspondeu à fase hexagonal esperada. Em vez disso, a análise revelou predominantemente a fase monoclinica  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ . Por outro lado, a Amostra 2 apresentou um padrão de difração mais alinhado com a bibliografia, utilizando o catálogo JCPDS #00-024-0033. Nessa amostra, o pó calcinado a 800°C exibiu estrutura cristalina hexagonal da hidroxiapatita,  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ , evidenciada pelos picos característicos da hidroxiapatita, conforme ilustrado na Figura 18.

**Figura 18** – Gráficos das amostras de hidroxiapatita sintetizadas em duas temperaturas. A Amostra 1 (representada em vermelho) e a Amostra 2 (representada em preto).



Fonte: Autor.

Na síntese realizada a 1140 °C, a elevada temperatura exerce um papel crucial na transformação estrutural da hidroxiapatita (HAp). O intenso aporte térmico favorece a perda dos grupos hidroxila, os quais são fundamentais para manter a simetria hexagonal característica da HAp sintetizada a temperaturas mais moderadas. Essa perda induz uma reordenação do retículo cristalino, promovendo a transição da estrutura hexagonal para a monoclinica, uma forma estrutural mais estável sob condições de sinterização extremas (GUO; HUANG; ZHANG, 2003).

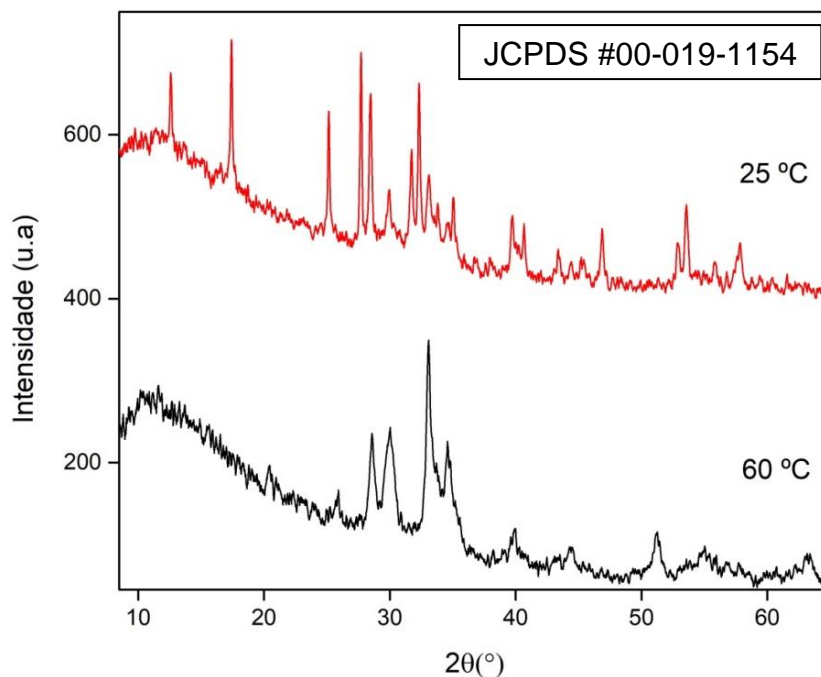
Em condições ambientais normais, a hidroxiapatita (HAp) cristaliza-se na estrutura hexagonal, a forma mais estável e predominante. Contudo, ao ser submetida a altas temperaturas, a HAp pode sofrer transformações em sua estrutura cristalina. A temperaturas ao redor de 1140°C, a HAp hexagonal pode se converter em uma fase monoclinica, processo que ocorre devido à reorientação dos íons hidroxila ( $\text{OH}^-$ ) na estrutura cristalina, resultando em uma nova configuração estrutural (DOROZHKIN, 2011). A fase monoclinica é menos comum e geralmente se manifesta sob condições específicas de temperatura e pressão, podendo afetar as propriedades físicas e químicas do material, como sua estabilidade térmica, solubilidade e biocompatibilidade. Além disso, durante a sinterização, a HAp se decompõe a cerca de 1100°C, formando o fosfato tricálcico beta ( $\beta$ -TCP). Com o

aumento da temperatura, a fase  $\beta$ -TCP pode se transformar em  $\alpha$ -TCP, que é estável a temperaturas mais altas. No entanto, a exata temperatura de transição depende de variáveis como a taxa de aquecimento e a atmosfera do forno (AZEVEDO et al., 2015). Essas mudanças estruturais são essenciais para a compreensão das propriedades do material, especialmente em aplicações biomédicas e industriais, que exigem características específicas de estabilidade e biocompatibilidade. A síntese realizada a 800°C favorece a cristalização otimizada da hidroxiapatita, minimizando a formação de fases secundárias indesejáveis. A calcinação a 800°C contribui para uma melhor bioatividade devido à melhor dissolução dos íons  $\text{Ca}^{+2}$  e  $\text{PO}_4^{-3}$ , o que assegura uma integração mais eficiente com o tecido ósseo quando utilizado em implantes. Essa característica é crucial para o sucesso de aplicações médicas que dependem da interação eficaz entre o material sintético e o organismo humano. Portanto, com a calcinação a 800°C obtém-se uma hidroxiapatita com menor cristalinidade e maior bioatividade, características essenciais para o desempenho ótimo em implantes biomédicos (GUO; HUANG; ZHANG, 2003).

### 6.2.2 VANADADO DE PRATA

Na síntese do vanadato de prata ( $\text{AgVO}_3$ ) realizada na Síntese 2, foram obtidas duas amostras sob condições experimentais diferentes. A Amostra 2, sintetizada a 25°C, utilizando como referência o padrão cristalográfico JCPDS #00-019-1153, disponível no software HighScore Plus. Os difratogramas evidenciaram picos de difração típicos da fase metaestável  $\alpha$ - $\text{AgVO}_3$  monoclinica confirmando a formação desse material nessa condição. Por outro lado, a Amostra 1, sintetizada a 60°C, foi analisada por DRX com base no padrão JCPDS #00-019-1154, também acessado via HighScore Plus, e os resultados revelaram picos característicos da fase monocíclica estável  $\beta$ - $\text{AgVO}_3$ , (Figura 19).

**Figura 19** – Gráficos das amostras de  $\text{AgVO}_3$  sintetizadas em duas temperaturas. A Amostra 2 (representada em vermelho) e a Amostra 1 (representada em preto).



Fonte: Autor.

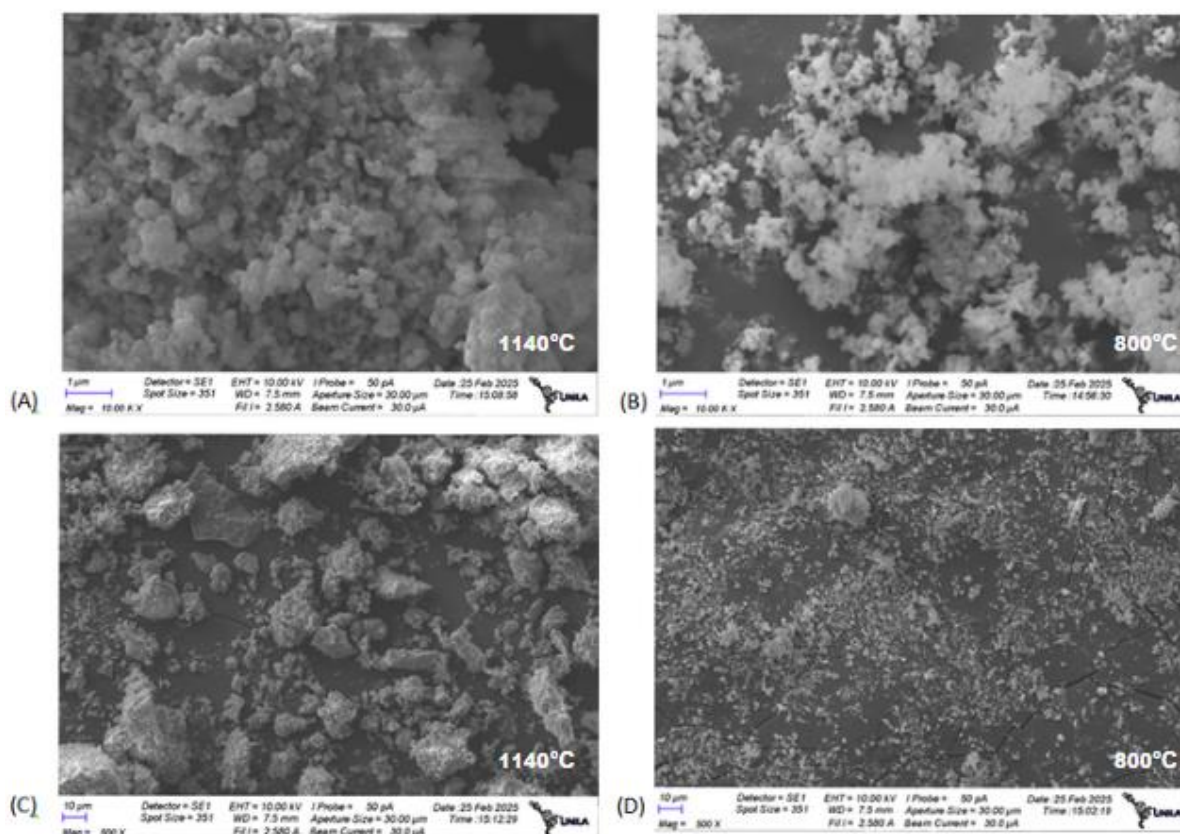
Com base nos resultados obtidos, é possível afirmar que a transformação de fase do vanadato de prata é influenciada pelo aumento da temperatura de síntese. Essa mudança pode ser atribuída à maior estabilidade dinâmica do  $\beta$ -AgVO<sub>3</sub> em temperaturas elevadas, em comparação com a fase  $\alpha$ -AgVO<sub>3</sub>. Dessa forma, é possível concluir que o aumento da temperatura promove uma transformação de fase, resultando na conversão da fase metaestável para a fase estável do vanadato de prata. Esse comportamento evidencia a importância do controle térmico no processo de síntese, permitindo a obtenção de materiais com propriedades estruturais e morfológicas desejáveis para aplicações específicas, conforme relatado pela literatura (OLIVEIRA, 2018).

### 6.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV), ESCPECTROSCOPIA DE RAIOS-X POR ENERGIA DISPERSIVA (EDS).

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) é uma técnica essencial para a análise de materiais sólidos, permitindo a observação detalhada da morfologia, homogeneidade e porosidade das superfícies. No presente estudo, as amostras obtidas a partir das duas sínteses foram analisadas por meio dessa técnica, juntamente com o filamento de HAp/PLA/AgVO<sub>3</sub>, visando caracterizar suas características microestruturais e superficiais.

Assim, na figura 20, é possível observar as análises realizadas na Síntese 1 das amostras 1 e 2, sintetizadas a 1140°C e 800°C, respectivamente. Nota-se a presença de pequenos aglomerados dispersos na região de análise, o que permite obter uma noção preliminar da morfologia esferoidal do material. O processo de síntese e o tratamento térmico aplicado à hidroxiapatita influenciam diretamente na morfologia do pó obtido, resultando em diferentes estruturas para diferentes temperaturas de calcinação (MORENO, 2015). As imagens de MEV apresentadas nas Figuras A e C correspondem às amostras de hidroxiapatita calcinadas a 1140°C, enquanto as Figuras B e D mostram as amostras sintetizadas a 800°C. Observa-se uma diferença significativa no grau de aglomeração das partículas em função da temperatura de tratamento térmico, principalmente quando comparadas as figuras 20c e 20d.

**Figura 20** – Micrografias de MEV das amostras da Síntese 1 e 2, calcinadas a 1140°C e 800°C.



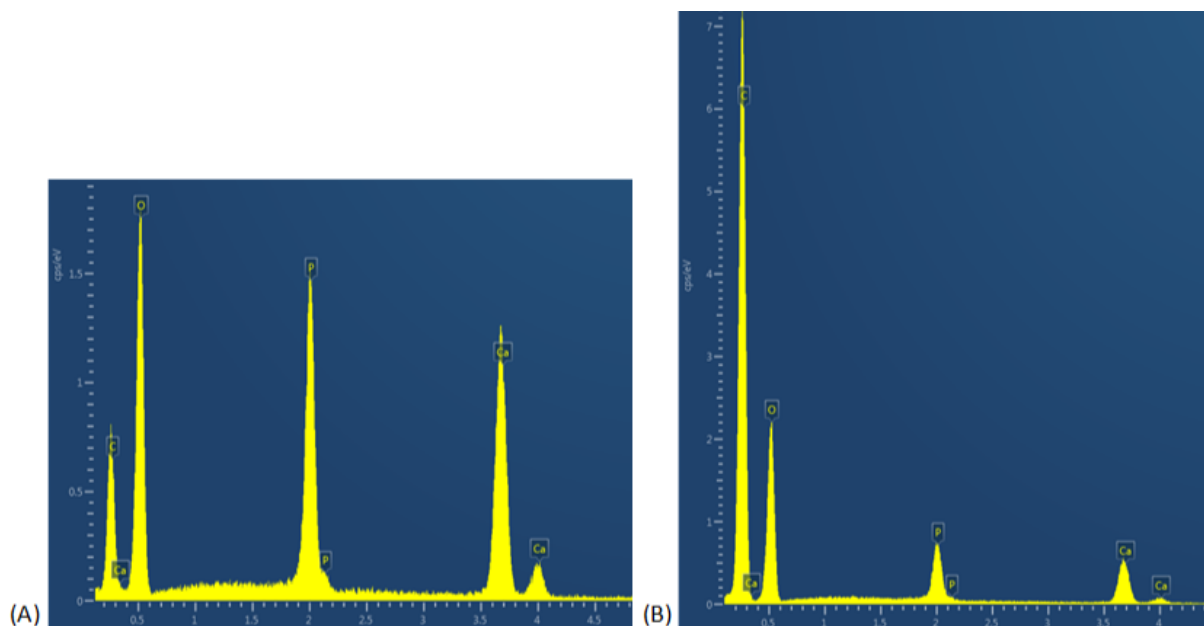
Fonte: Autor.

Na Amostra 1 calcinada a 1140°C (Figuras A e C), observa-se um aumento significativo no tamanho dos grãos devido ao processo de sinterização, o que resulta na fusão parcial das partículas e na redução da porosidade. Esse comportamento é característico da síntese da hidroxiapatita (HAp) a altas temperaturas, onde ocorre a aglomeração dos cristais e um aumento na densidade do material. Além disso, é evidente a formação de uma morfologia mais compacta e homogênea. Embora também possa-se estimar partículas nanométricas, nota-se uma tendência acentuada à aglomeração dessas partículas, o que pode comprometer a uniformidade da distribuição da fase nanométrica mais reativa.

Por outro lado, a Amostra 2, calcinada a 800°C (Figura 21, B e D) apresenta uma morfologia caracterizada por partículas menores e menos aglomeradas, o que sugere uma estrutura com maior área superficial e, possivelmente, maior porosidade. A distribuição das partículas, neste caso, é mais homogênea, indicando que, a temperaturas mais baixas, é possível obter partículas menos aglomeradas. Esse comportamento também sugere a possibilidade de formação da fase hexagonal da hidroxiapatita, que é estável em condições térmicas mais brandas.

Simultaneamente, foram realizadas as análises de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), permitindo uma estimativa qualitativa dos elementos presentes nas amostras. Embora a análise de EDS forneça principalmente informações qualitativas, ela também possibilita a identificação de possíveis contaminações no material, complementando a caracterização e garantindo a integridade das amostras. Com isso, a Figura 21 a seguir apresenta a análise de EDS da Amostra 1 (A) e Amostra 2 (B).

**Figura 21** – Análise de EDS da Síntese 1. Amostra 1 (A) e Amostra 2 (B).

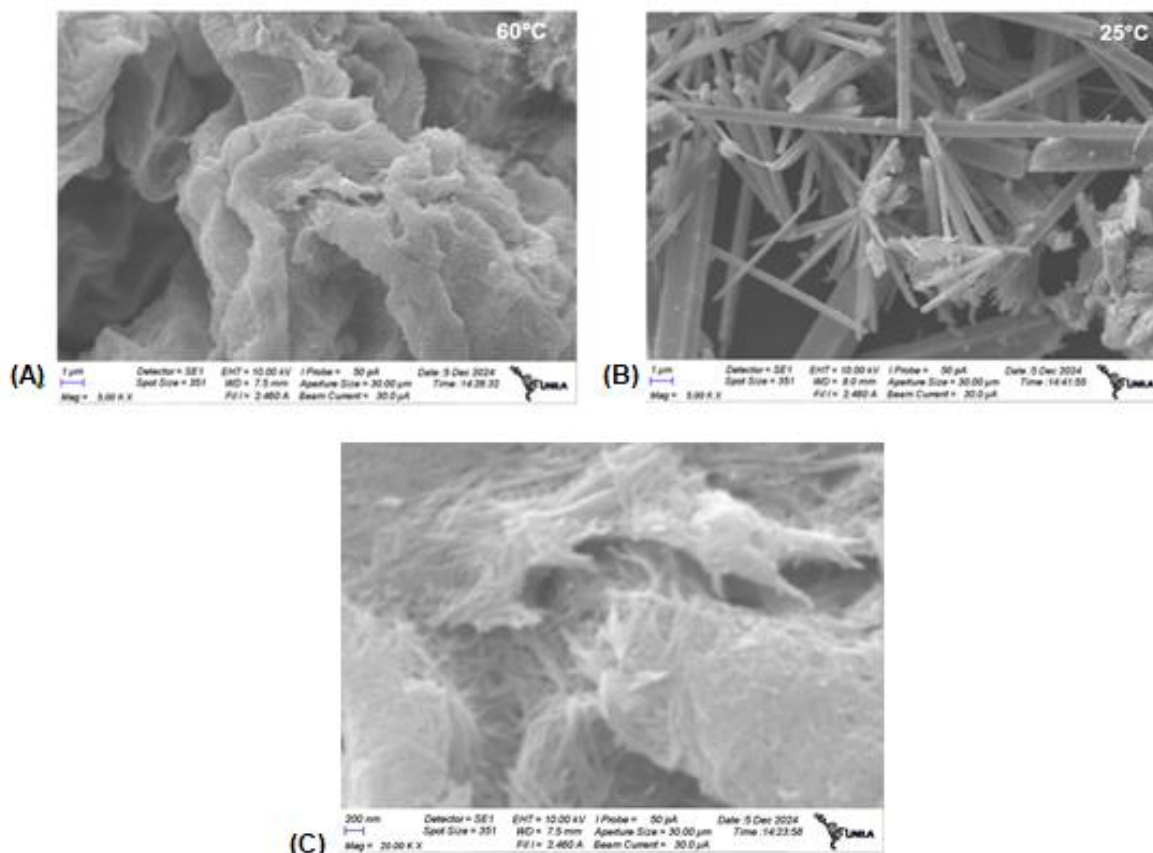


Fonte: Autor.

O EDS revela a presença dos principais elementos constituintes do material, a saber: cálcio (Ca), fósforo (P) e oxigênio (O). A detecção de carbono (C) é atribuída à fita de dupla face de carbono onde ocorre a deposição do material para análise. Os picos de cálcio e fósforo são característicos da estrutura da hidroxiapatita, confirmando que a fase principal do material é preservada, mesmo após o processo de calcinação. O oxigênio, por sua vez, permanece presente em proporções significativas, refletindo a estrutura óxida do composto. Esses resultados indicam que o processo de calcinação exerce um impacto considerável sobre a composição e estrutura do material, aspectos que devem ser cuidadosamente avaliados em aplicações de engenharia de materiais e biomateriais.

A síntese do vanadato de prata (Síntese 2), realizada em duas temperaturas diferentes, 25°C e 60°C, resultou nas seguintes imagens representadas na Figura 22.

**Figura 22**– Micrografias de MEV das amostras da Síntese 2: Amostra 1, 60°C (A e C) e Amostra 2, 25°C (B).

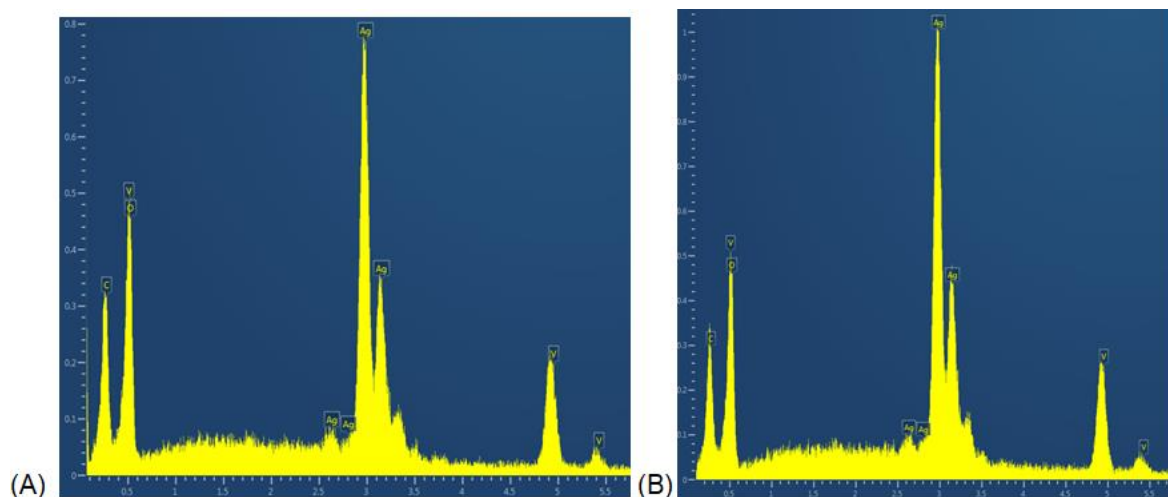


Fonte: Autor.

Na Amostra 1 (A), sintetizada a 60°C, o surgimento de nanofios sugere a formação da fase  $\beta$ -  $\text{AgVO}_3$ , confirmando a influência da temperatura na estabilização estrutural do material. Em ampliação, na Figura 22C, pode-se observar a formação destes nanofios. Já na Amostra 2 (B), observou-se a formação de microbastões com fases definidas, além de algumas microsferas com morfologia semelhante a ouriços, o que indica a presença da fase metaestável do vanadato de prata ( $\alpha$   $\text{AgVO}_3$ ). Segundo Holtz et al., (2010), essa transformação é explicada pelo “modelo de divisão de maturação”, no qual os microbastões de  $\alpha$ -  $\text{AgVO}_3$  se fragmentam, dando origem a nanofios de  $\beta$ -  $\text{AgVO}_3$ , conseqüentemente, com uma maior área de superfície, o que sugere uma maior ação antimicrobiana.

A avaliação por EDS das amostras de vanadato de prata produzidas a 60°C e 25°C confirmou a existência dos elementos prata (Ag), oxigênio (O), e vanádio (V), em conformidade com a composição prevista do material, indicando pureza na composição química de síntese (figura 23). O carbono presente corresponde ao material da fita de deposição das amostras.

**Figura 23** – Análise de EDS da Síntese 2. Amostra 1 (A) e Amostra 2 (B).



Fonte: Autor.

Considerando os resultados obtidos tanto por DRX quanto pelas imagens obtidas por MEV e EDS, é possível dizer que, o efeito da temperatura na formação dos polimorfos  $\alpha$ -  $\text{AgVO}_3$  e  $\beta$ - $\text{AgVO}_3$  destaca a possibilidade de controlar a síntese através de ajustes térmicos específicos. O  $\alpha$ - $\text{AgVO}_3$ , que é uma fase metastável, se forma em temperaturas abaixo de 35°C. Por outro lado, o  $\beta$ -  $\text{AgVO}_3$ , a fase estável, começa a se formar em temperaturas superiores a 55-60°C. A fase  $\alpha$  é favorecida sob controle cinético em baixas temperaturas, enquanto a fase  $\beta$  se desenvolve sob controle termodinâmico em temperaturas mais elevadas. Enfim, a obtenção de nanofios favorece a atividade antimicrobiana uma vez que potencializa a razão área / volume do material.

A Figura 24 mostra uma fotografia do filamento compósito de HAp/PLA dopado com  $\text{AgVO}_3$ , obtido via processo de extrusão. Apesar de ter sido possível o ajuste dos parâmetros da extrusora e a confecção do filamento compósito, é visível a heterogeneidade e rugosidade da superfície, o que remete à má homogeneização prévia dos materiais, o que pode levar a pouca aderência principalmente da HAp à

matriz de PLA (lembrando que a HAp se encontra em maior quantidade, 10% em peso em relação à matriz de PLA e o  $\text{AgVO}_3$  é apenas um dopante, 5% em peso em relação à massa de HAp). Devido a morfologia e estrutura obtida, a tentativa prévia de impressão 3D de um *scaffold* compósito ficou inviabilizada.

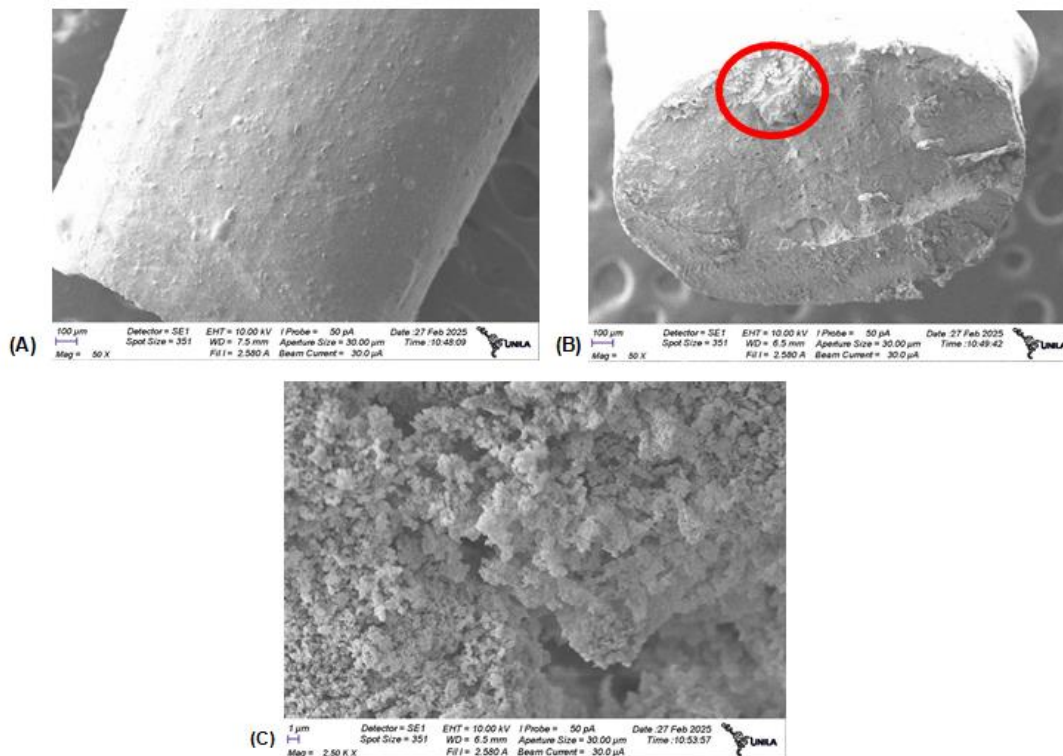
**Figura 24** – Filamento Compósito de HAp/PLA dopado com  $\text{AgVO}_3$  fabricado via extrusão.



Fonte: Autor.

Para verificação química elementar e microestrutural, o filamento produzido também foi analisado por MEV e EDS, e as imagens obtidas são apresentadas a seguir nas figuras 25 e 26, respectivamente. A Figura 25 (A) mostra a superfície do filamento compósito e a Figura 25 B mostra a seção transversal do mesmo filamento. Já é possível observar, tanto na superfície quanto na seção transversal heterogeneidades morfológicas, tanto provindas de aglomeração das partículas de HAp quanto, provavelmente, da fusão incompleta de grânulos de PLA devido a heterogeneidade dos particulados obtidos no método de trituração. O detalhe em vermelho na figura 25 (B) está destacado em 25 (C) observa-se a aglomeração e concentração de partículas de HAp em determinados pontos, uma vez que o detalhe corresponde à morfologia esferoidal das partículas de HAp.

**Figura 25** – Micrografia da superfície (A), seção transversal (B) do filamento compósito HAp/PLA dopado com  $\text{AgVO}_3$  e (C) detalhe identificando aglomeração da HAp na matriz de PLA.



Fonte: Autor.

Para contornar esse problema de aglomeração, aderência à matriz e má homogeneização, o que pode afetar as propriedades mecânicas e funcionais do biomaterial, aconselha-se diferentes métodos para modificar a afinidade da superfície cerâmica por meio da utilização de compostos orgânicos, tais como isocianato, ácido fosfórico e ácido esteárico (BRUDER et al., 1998; HU et al., 2005). CHENG et al. (2018) descreveram a aplicação de surfactantes, incluindo o ácido esteárico, para melhorar as características de superfície de compósitos de PLA/n-HAp (poliláctico/hidroxiapatita), com o objetivo de otimizar a interação entre a fase cerâmica e a matriz polimérica. O ácido esteárico, ao ser incorporado aos compósitos, modifica as superfícies das partículas de HAp, promovendo uma melhor dispersão e adesão na matriz polimérica. Como resultado, há uma melhoria no desempenho mecânico e na estabilidade dos materiais. No entanto, não foram

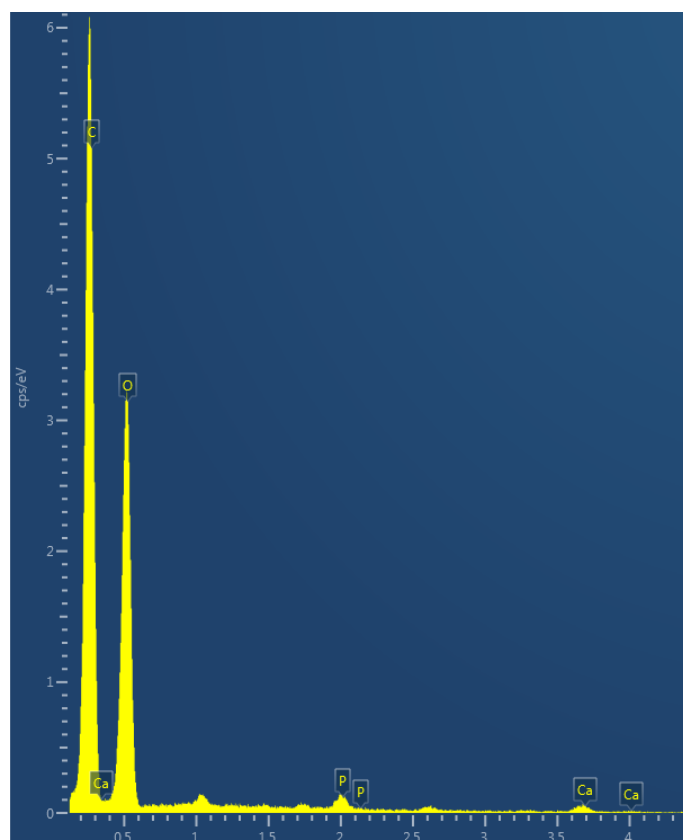
realizados estudos detalhados sobre a influência do torque e da viscosidade do compósito, nem sobre sua aplicação em engenharia de tecidos ósseos.

A preparação adequada do PLA para processos de extrusão é essencial para a obtenção de filamentos homogêneos, especialmente quando se busca a fabricação de scaffolds compósitos bioativos e antibacterianos por meio de impressão 3D. Uma estratégia eficiente envolve a trituração do PLA virgem, ao invés da utilização de materiais reciclados, visando a formação de grânulos mais uniformes. Essa abordagem melhora as propriedades mecânicas e térmicas do material final, garantindo uma extrusão mais consistente e a produção de filamentos de alta qualidade (REIS, 2018). Além disso, a homogeneização prévia de componentes bioativos, como hidroxiapatita (HAp) e vanadato de prata ( $\text{AgVO}_3$ ), na matriz de PLA utilizando um reômetro de torque em altas temperaturas tem sido proposta para aprimorar a uniformidade do compósito. Esse método permite a dispersão eficiente das partículas bioativas na matriz polimérica, resultando em um material fundido e triturado já compósito. Como consequência, obtém-se uma maior homogeneidade no filamento destinado à impressão 3D, aspecto crucial para a fabricação de scaffolds com propriedades mecânicas e biológicas adequadas.

O uso de scaffolds com propriedades antimicrobianas na engenharia de tecidos tem sido cada vez mais valorizado por sua capacidade de prevenir infecções durante tratamentos de regeneração óssea. Materiais como polímeros e nanomateriais com propriedades antimicrobianas mostram-se eficazes na inibição de bactérias e fungos. Além disso, a impressão 3D tem se destacado como uma técnica inovadora para criar scaffolds personalizados. Esses scaffolds apresentam estruturas porosas interconectadas, que são essenciais para promover a regeneração tecidual de forma eficiente. Os testes *in vitro* mostraram que essa abordagem tem um grande potencial, pois além de fornecer suporte estrutural, ela também ajuda a proteger contra infecções. No entanto, um dos desafios encontrados é a necessidade de ajustar a dose dos antimicrobianos para evitar toxicidade celular. A combinação da impressão 3D com materiais antimicrobianos podem revolucionar a engenharia de tecidos, tornando os tratamentos para regeneração óssea mais segura e eficaz, além de prevenir complicações causadas por infecções (SERRANO-AROCA et al., 2022).

A Figura 26 aponta o espectro EDS para o filamento composto onde é possível observar a presença dos elementos C, O, P e Ca, característicos da hidroxiapatita e da matriz polimérica. No entanto, não identificou indícios de Ag ou V, possivelmente por causa da concentração reduzida ou da distribuição desigual do vanadato de prata no fio.

**Figura 26** – Resultados de EDS do filamento composto por HAp/PLA/AgVO<sub>3</sub>.



Fonte: Autor.

## 7 CONCLUSÕES

A síntese de hidroxiapatita (HAp) por precipitação, seguida de calcinação a 800°C e 1140°C, resultou em diferentes fases cristalinas. A 800°C, predominou a estrutura hexagonal, com melhor bioatividade, enquanto a 1140°C, a HAp se transformou em fase monoclinica devido reorientação dos íons hidroxila. Essa variação destaca a influência da temperatura no controle estrutural e nas propriedades da HAp.

Na síntese do vanadato de prata ( $\text{AgVO}_3$ ), observou-se que a temperatura de reação é crucial para a formação das fases. A 25°C, obteve-se a fase metaestável  $\alpha\text{-AgVO}_3$ , e a 60°C, a fase estável  $\beta\text{-AgVO}_3$ , com morfologia de nanofios, potencializando sua atividade antimicrobiana.

A difração de raios X (DRX) confirmou as transições estruturais esperadas, justificadas pelas condições de síntese. A microscopia eletrônica de varredura (MEV) revelou variações na morfologia e aglomeração das partículas, dependendo das temperaturas de calcinação da HAp e síntese do  $\text{AgVO}_3$ .

O filamento compósito HAp/PLA dopado com  $\text{AgVO}_3$  foi produzido com sucesso por extrusão, demonstrando a viabilidade de incorporar pós bioativos em uma matriz polimérica. No entanto, a análise revelou aglomeração de partículas de HAp no PLA, sugerindo a necessidade de melhorar os métodos de homogeneização e preparação do PLA.

A espectroscopia de dispersão de energia (EDS) confirmou a presença dos elementos Ca, P e O da HAp, e C e O do PLA, mas os sinais de Ag e V foram fracos, indicando uma concentração reduzida ou distribuição desigual de  $\text{AgVO}_3$  no compósito.

Este trabalho comprova o potencial do compósito HAp/PLA dopado com  $\text{AgVO}_3$  para aplicações em biomateriais de regeneração óssea, combinando as propriedades osteocondutores da HAp com a ação antimicrobiana do  $\text{AgVO}_3$ , além de explorar a viabilidade de fabricação de scaffolds por extrusão para impressão 3D.

## 8 SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

- Efeito da Calcinação em Diferentes Temperaturas na Cristalinidade e Reatividade de HAp: Análise por Difração de Raios-X e Refinamento Rietveld.
- Aprimoramento da Síntese de Vanadato de Prata para Obtenção de Nanofios Homogêneos: Controle da Morfologia e Propriedades Estruturais.
- Desenvolvimento de Rota para Produção de Compósitos de Hidroxiapatita e Vanadato de Prata para Impressão 3D: Preparação, Homogeneização e Análise de Filamentos.
- Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) para Caracterização Estrutural de Nanomateriais.
- Teste de Toxicidade (Agentes Microbianos).
- Teste em Simulador de Fluido Corporal para Análise de Degradabilidade dos Materiais (PLA-HAp e Vanadato como Agente Antimicrobiano).

## REFERÊNCIAS

ALSSABBAGH, M.; TAJUDDIN, A. A.; ABDULMANAP, M. et al. Evaluation of 3D printing materials for fabrication of a novel multi-functional 3D thyroid phantom for medical dosimetry and image quality. *Radiation Physics and Chemistry*, v. 135, p. 106-112, jun. 2017.

DA SILVA ANDRADE, F. A. C.; DA SILVA RIGO, E. C.; VERSIK, A. et al. Síntese e caracterização de hidroxiapatita dopada com nanopartículas de prata. *56º Congresso Brasileiro de Cerâmica*, 2012.

APARECIDA, A. H.; FOOK, M. V. L.; SANTOS, M. L.; GUSTALDI, A. C. Hidroxiapatita: suporte para liberação de fármacos e propriedades antimicrobiana. *Química Nova*, v. 30, n. 4, p. 892-896, 2007.

ARAÚJO, J. P.; AGRAWAL, P.; MÉLO, T. J. A. Blendas PLA/PEgAA: avaliação da reatividade entre os polímeros e da concentração de PEgAA nas propriedades e na morfologia. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v. 10, n. 3, p. 118-127, ago. 2015.

AZEVEDO, Adriano Galvão de Souza; STRECKER, K.; GORGULHO, H. F. Efeito da temperatura em processos de sinterização de pós de hidroxiapatita. *Cerâmica*, São Paulo, v. 61, n. 357, p. 52-59, jan./mar. 2015. DOI: <https://doi.org/10.1590/0366-69132015613571879>.

BEN-NISSAN, B. *Biomaterials and bioceramics*. In: BEN-NISSAN, B. (Ed.). *Biomaterials and bioceramics*. Cambridge: Cambridge University Press, 2003.

BEZZI, A. L.; et al. Fatores que influenciam a formação de hidroxiapatita obtida por precipitação úmida. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 14, n. 2, p. 182-188, 2003.

BRUDER, S. P., KRAUS, K. H., GOLDBERG, V. M., & KADIYALA, S. (1998). The effect of implants loaded with autologous mesenchymal stem cells on the healing of canine segmental bone defects. *JBJS*, 80.7: 985-96, 1998.

De Castro, Denise Tornavoi. Efeito da incorporação de vanadato de prata nanoestruturado na atividade antimicrobiana, propriedades microbianas e morfologia das resinas acrílicas. Dissertação de Mestrado. USP, 2014.

CHAN, D. W.; LEONG, K. W. *Biomaterials: a basic introduction*. Springer Science & Business Media, 2008.

CHEN, F.; WANG, Z. C.; LIN, C. J. Preparation and characterization of nano-sized hydroxyapatite particles and hydroxyapatite/chitosan nano-composite for use in biomedical materials. *Mater. Lett.*, 2002.

CHENG, M.; SEKHON, J. J. K.; ROSENTRATER, K. A.; WANG, T.; JUNG, S.; JOHNSON, L. A. Environmental impact assessment of soybean oil production:

Extruding-expelling process, hexane extraction and aqueous extraction. *Food and Bioproducts Processing*, v. 108, p. 58-68, 2018. DOI: 10.1016/j.fbp.2018.01.001.

CUNHA, S. M.; LAZAR, D. R. R.; USSUI, V.; LIMA, N. B.; BRESSIANI, A. H. A. Síntese de hidroxiapatita por precipitação homogênea. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 16., 28 nov.- 02 dez., 2004, Porto Alegre, RS. *Anais*, 2004.

DOROZHUKIN, S.V. Calcium orthophosphates: occurrence, properties, biomineralization, pathological calcification and biomimetic applications. *Biomatter*, 2011.

FARAH, S.; ANDERSON, D. G.; LANGER, R. Physical and mechanical properties of PLA, and their functions in widespread applications — A comprehensive review. *Advanced Drug Delivery Reviews*, v. 107, p. 367-392, 2016.

FOOK, A. C. B. M.; APARECIDA, A. H.; FOOK, M. V. L. Desenvolvimento de biocerâmicas porosas de hidroxiapatita para utilização como scaffolds para regeneração óssea. *Revista Matéria*, v. 15, n. 3, p. 392-399, 2010.

HOLTZ, R. D.; SOUZA FILHO, A. G.; BROCCCHI, M.; MARTINS, D.; DURÁN, N.; ALVES, O. L. Development of nanostructured silver vanadates decorated with silver nanoparticles as a novel antibacterial agent. *Nanotechnology*, v. 21, n. 18, p. 185102, 7 maio 2010. DOI: 10.1088/0957-4484/21/18/185102.

HU, F. Q., JIANG, S. P., DU, Y. Z., YUAN, H., YE, Y. Q., ZENG, S. Preparation and characterization of stearic acid nanostructured lipid carriers by solvent diffusion method in an aqueous system. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 45.3-4: 167-173, 2005.

GALVÃO, A.; STRECKER, K.; JÚNIOR, A. Avaliação da influência da razão Ca/P nos valores de cristalinidade e crescimento de cristais durante a sinterização de pós de hidroxiapatita. *Eclética Química Journal*, 9, p. 125-129, 2014.

GIBSON, I.; ROSEN, D.; STUCKER, B. *Additive manufacturing technologies: 3D printing, rapid prototyping, and direct digital manufacturing*. 2. ed. New York: Springer, 2015.

Guo L, Huang M, Zhang X. Effects of sintering temperature on structure of hydroxyapatite studied with Rietveld method. *J Mater Sci Mater Med*. 2003.

ISHIKAWA, K.; MATSUYA, S.; MIYAMOTO, Y.; KAWATE, K. Bioceramics. In: MAI, Y. W.; TEOH, S. H. (Eds.). *Comprehensive structural integrity*, v. 9. Amsterdam: Elsevier, 2003. p. 365–390.

KAWACHI, Elizabete Y; BERTRAN, Celso A.; REIS, Ralpho R. dos; ALVES, Oswaldo L. Biocerâmicas: tendências e perspectivas de uma área interdisciplinar. *Química Nova*, São Paulo, v. 23, n. 4, p. 518-524, ago. 2000.

LEMIRE, J. A.; HARRISON, J. J.; TURNER, R. J. Antimicrobial activity of metals: mechanisms, molecular targets and applications. *Nature Reviews Microbiology*, v. 11, n. 6, p. 371-384, jun. 2013.

LIMA, E. K. A. de; FERNANDES, E. F. dos S.; PACHECO, N. I.; AGUIAR, E. S.; LOPES, D. C.; MENDES, L. A. P. P. F. A brief review on hydroxiapatite: a promising bioceramics. *Research, Society and Development*, [S. l.], v. 11, n. 1, p. e26411124767, 2022. DOI: [10.33448/rsd-v11i1.24767](https://doi.org/10.33448/rsd-v11i1.24767).

LIU, D. M.; TROCZYNSKI, T.; TSENG, W. J. Water-based sol-gel synthesis of hydroxyapatite: process development. *Biomaterials*, v. 22, n. 13, p. 1721-1730, jul. 2001. DOI: [10.1016/s0142-9612\(00\)00332-x](https://doi.org/10.1016/s0142-9612(00)00332-x).

MIRANDA, Antonio Werbeson. Caracterização estrutural, vibracional e térmica de microbastões de  $\text{AgVO}_3$ . 2023. Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Federal do Maranhão, Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, São Luís, MA, 2023.

MORENO, G. G. Síntese da hidroxiapatita utilizando casca de ovo de codorna como fonte alternativa de cálcio. 45 p. Trabalho de Conclusão de Curso – Curso de Engenharia de Materiais, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Londrina, 2015.

OLIVEIRA, R. C.; TEIXEIRA, M.; COSTA, J. P. C.; PENHA, M.; FRANCISCO, E.; SILVA, J. S.; LI, M.; LONGO, E.; GRACIA, L.; ANDRÉS, J.  $\alpha$ - and  $\beta$ - $\text{AgVO}_3$  polymorphs as photoluminescent materials: An example of temperature-driven synthesis. *Ceramics International*, v. 44, p. 5939-5944, 2018. DOI: [10.1016/j.ceramint.2017.12.170](https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.12.170).

PERSSON, M., LORITE, G. S., KOKKONEN, H. E., CHO, S. W., LEHENKARI, P. P., SKRIFVARS, M., & TUUKKANEN, J. Effect of bioactive extruded PLA/n-HA composite films on focal adhesion formation of preosteoblastic cells. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 121: 409- 416, 2014.

PIRES, Ana Luiza R.; BIERHALZ, Andréa C. K.; MORAES, Ângela M. Biomaterials: types, applications, and market. *Química Nova*, v. 38, n. 7, p. 957-965, 2015.

PARK, Joon B.; BRONZINO, Joseph D. (Eds.). *Biomaterials: Principles and Applications*. Boca Raton: CRC Press, 2003.

PINTO, Júlia Cé de Andrade. Manufatura aditiva de compósitos de PLA/n-HA por FDM para aplicações em engenharia de tecidos ósseos. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2020.

REIS, Pedro Rodrigo de Sousa. Obtenção e caracterização de compósitos de blendas poliméricas biodegradáveis reforçadas com bio-hidroxiapatita. 2018. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear - Materiais) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2018.

RUJITANAPANICH, S.; KUMPAPAN, P.; WANJANOI, P. Synthesis of Hydroxyapatite from Oyster Shell via Precipitation. *Energy Procedia*, v. 56, 2014.

SANTOS, E. F. C.; BEZERRA, R. D. S.; ARAUJO, W. L. S. Ligas de Cobalto e Cromo Usadas em Aplicações Biomédicas. *Revista Virtual de Química*, 2022. doi: <http://dx.doi.org/10.21577/1984-6835.20220060>.

SERRANO-AROCA, Á.; CANO-VICENT, A.; SABATER I SERRA, R.; EL-TANANI, M.; ALJABALI, A.; TAMB UWALA, M.; MISHRA, Y. *Scaffolds in the microbial resistant era: Fabrication, materials, properties and tissue engineering applications*. 2022. Disponível em: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/36097597/>. Acesso em: 9 mar. 2025.

SENATOV, F. S., NIAZA, K. V., ZADOROZHNYI, M. Y., MAKSIMKIN, A. V., KALOSHKIN, S. D., ESTRIN, Y. Z. Mechanical properties and shape memory effect of 3D-printed PLA-based porous scaffolds. *Journal of the mechanical behavior of biomedical materials*, 57: 139-148, 2016.

SINGH, Neha; KAUR, Munish; SINGH, Sahil. Biomedical Applications of Poly(Lactic Acid). *Recent Patents on Regenerative Medicine*, v. 4, n. 1, p. 1-8, 2014.

SWAIN, S. K. Processing of porous hydroxyapatite scaffold. Thesis, Department of Ceramic Engineering, National Institute of Technology, Rourkela, 2009.

THAMARAISELVI, T. V.; RAJESWARI, S. Biological evaluation of bioceramic materials—A review. *Trends in Biomaterials & Artificial Organs*, v. 18, n. 1, p. 9-17, 2004.

TEOH, S. H. *Engineering materials for biomedical applications*. Vol. 1. World Scientific, 2004.

TURNER, B.; STRAUSS, C.; GOLD, S. Recent developments in the applications of biopolymers for 3D printing and other new technologies. *Journal of Manufacturing Processes*, v. 16, n. 3, p. 213-220, 2014.

VAZ, G. J. O. et al. Cerâmicas com alta porosidade para scaffolds. In: CONGRESSO LATINO-AMERICANO DE ÓRGÃOS ARTIFICIAIS E BIOMATERIAIS, 4., ago. 2006.

VIDAL, C. L. Efeito da incorporação de vanadato de prata nanoestruturado na atividade antimicrobiana, propriedades mecânicas e morfologia de cerâmicas odontológicas. Universidade de São Paulo, Faculdade de Odontologia de Ribeirão Preto, 2019.

WONG-HERNANDEZ, Lissy et al. Biomateriales: del laboratorio al mercado. *Rev Cub Quim*, Santiago de Cuba, v. 31, supl. 1, p. 58-70, 2019.

WONG, J. Y. & BRONZINO, J. D. *Biomaterials*. Taylor & Francis Group, LLC, 2007.

ZEIN, I.; HUTMACHER, D. W.; TAN, K. C.; TEOH, S. H. Fused deposition modeling of novel scaffold architectures for tissue engineering applications. *Biomaterials*, 2002.