



UNIVERSIDADE FEDERAL DO VALE DO SÃO FRANCISCO
COLEGIADO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS
MATERIAIS

Thiago Vítor de Souza Álvares

**Produção e caracterização física e mecânica de cerâmicas
densas de fosfatos de cálcio sintetizadas a partir do gesso**

Juazeiro-BA

2012



**COLEGIADO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS
MATERIAIS – CPGCM - UNIVASF**

Thiago Vítor de Souza Álvares

**Produção e caracterização física e mecânica de cerâmicas
densas de fosfatos de cálcio sintetizadas a partir do gesso**

Dissertação apresentada ao Colegiado de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Vale do São Francisco - UNIVASF, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Ciência dos Materiais.

Orientador: Alan Christie da Silva Dantas

Co-orientadora: Andrea Vasconcelos Ferraz

Juazeiro-BA

2012

A473p Álvares, Thiago Víctor de Souza.
Produção e caracterização física e mecânica de cerâmicas densas de fosfatos de cálcio sintetizadas a partir do gesso / Thiago Víctor de Souza Álvares. -- Juazeiro, 2012.

68p.: il.; 29 cm.

Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) - Universidade Federal do Vale do São Francisco, Campus Juazeiro-BA, 2012.

Orientador: Prof. Dr. Alan C. da S. Dantas.
Co-orientadora: Prof^a. Dr^a. Andréa V. Ferraz.

Referências bibliográficas: p. 64-68.

1. Materiais Cerâmicos - Propriedades mecânicas. 2. Gesso – Análise química. 3. Hidroxiapatita . I. Título. II. Dantas, C. da S. Dantas, orient. III. Ferraz, Andréa V., Co-orient. IV. Universidade Federal do Vale do São Francisco.

CDD 620.140423

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema Integrado de Biblioteca - SIBI/UNIVASF

Bibliotecário: Renato Marques Alves

PGCM

PÓS-GRADUAÇÃO EM
CIÊNCIA DOS
MATERIAIS

UNIVASF

FUNDAÇÃO UNIVERSIDADE FEDERAL DO VALE DO SÃO FRANCISCO

Avenida Antônio Carlos Magalhães, 510 - Santo Antônio. CEP: 48902-300 Juazeiro/BA

Tel/Fax: (74)3614-1932, www.univasf.edu.br/~cpgcm

COLEGIADO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

**PARECER DA BANCA EXAMINADORA DE DEFESA DE
DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

Mestrando: Thiago Victor de Souza Álvares

Título da dissertação

Caracterização mecânica de cerâmicas densas de
Hidroxiapatita produzidas a partir do gesso.

A banca examinadora, composta pelos professores Alan Christie da
Silva Dantas (Presidente e Orientador), Marcio Pazetti, da
Universidade Federal do Vale do São Francisco e Eliandra de Sousa
Trichês, da Universidade Federal de São Paulo, consideram o
candidato:

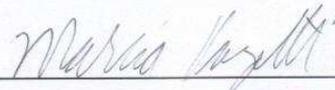
Aprovado

Reprovado

Secretaria do Colegiado de Pós-Graduação em Ciência dos
Materiais da Universidade Federal do Vale do São Francisco ao
trigésimo dia do mês de março de 2012.



Prof. Alan Christie da Silva Dantas



Prof. Marcio Pazetti



Prof. Eliandra de Sousa Trichês

Dedicatória

Dedico este trabalho aos meus pais, Hailton Geraldo de Melo Álvares e Maria Nunes de Souza Álvares que sempre fizeram de tudo para que eu tivesse a melhor educação.

Às minhas irmãs, Sarah Carolina Nunes Álvares e Iara Cristina Nunes Álvares, pela ajuda que me deram durante essa caminhada.

À minha namorada, Jucilene Alves Ferreira, pelas palavras de incentivo que me motivaram em momentos difíceis.

Agradecimentos

A Deus por possibilitar que eu concluísse mais essa etapa;

Ao meu orientador Alan Christie da Silva Dantas pelas horas de paciência, atenção e amizade;

À minha Co-orientadora Andrea Vasconcelos Ferraz pelos sábios conselhos e amizade;

Aos professores Erlon e Néilson pelo companheirismo e amizade;

Ao professor Angel pelo auxílio com o laboratório de metalografia e com os fornos.

Aos técnicos Francimário, Ginetton, Isabel, Jacinto, Pablo, Taasiel, Ted e Wêdson pela grande ajuda. Alguns fabricando peças, outros emprestando vidrarias e preparando soluções, outros realizando MEV/EDS das amostras e outros ajudando nas partes elétricas;

A Tales pela divisão das tarefas e companheirismo;

A Cloves pelos dosadores;

A Neide e a Dona Zezé pelo ótimo convívio;

A Denise, a Márcia e a Renata por facilitarem a parte burocrática do IPCM.

A Gesso Mineral pelo fornecimento do gesso utilizado nesse trabalho;

À FAPESB pelo apoio financeiro;

Ao grupo do gesso formado pelos professores Isnaldo, Letícia e Rodrigo além dos alunos Amanda, Diego, Geciane, Guilherme e Ricardo;

Aos professores do mestrado Anibal, Helinando, Márcio, Nikifor, Télió e Wagner;

Ao professor Luciano Ribeiro por permitir a utilização do Laboratório de Farmacologia e da estufa, para as análises *in-vitro*.

Aos colegas de mestrado Ariadne, Cícero, Eduardo, Ericleiton, Georgnes, Jaderson, Jorge Coelho, Jorge Maurício, Mathias, Miguel e Newton;

Aos demais professores, colegas e amigos por respostas as dúvidas do dia a dia nesses dois anos de mestrado.

OBRIGADO!

Resumo

A hidroxiapatita (HA) é um fosfato de cálcio amplamente estudado dentre os biomateriais devido a sua semelhança com a fração mineral do osso humano. O estudo de novas rotas de síntese assim como a utilização de novas matérias primas são fundamentais para a produção de materiais com propriedades mecânicas e químicas diferenciadas. Este trabalho teve como objetivo principal produzir pó de HA em larga escala a partir do gesso hemihidratado ($\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$), caracterizando o processo de formação e as propriedades finais dos corpos densos obtidos pela sinterização dos pós. Após sintetizar HA utilizando o método de precipitação, o pó de HA foi calcinado a 900°C por 2 e 4 h com subsequente caracterização via MEV/EDS, FTIR e DRX. Depois de caracterizado, o pó de HA foi prensado uniaxialmente a 100 MPa e sinterizado a 1100, 1200 e 1300°C por 2,5 h. Os corpos densos de HA foram submetidos aos ensaios mecânicos de compressão, flexão e microdureza Vickers. Atingindo uma resistência máxima à compressão de 118 ± 25 MPa e uma resistência a flexão de 61 ± 16 MPa e uma dureza de 654 ± 30 HV para as amostras sinterizadas à 1300°C . A resistência mecânica mostrou uma relação exponencial com a porosidade absoluta, sendo o tempo de calcinação dos pós assim como a temperatura de sinterização dos corpos, responsáveis pelo controle da porosidade. As cerâmicas de HA foram imersas em fluido corporal simulado - FCS por 1, 7 e 28 dias e foram subsequentemente submetidos ao ensaio de flexão e análises de MEV/EDS na superfície onde foi observado uma gradativa precipitação de HA na superfície das amostras.

Palavras-chave: Hidroxiapatita, gesso, propriedades mecânicas, bioatividade em FCS.

Abstract

Hydroxyapatite (HA) is a calcium phosphate widely studied among biomaterials due to its similarity to the mineral fraction of human bone. The study of new synthesis routes and the use of new raw materials is essential to the production of materials with specific chemical and mechanical properties. This work aimed to produce HA powder on large scale from the gypsum hemihydrate, with subsequent characterization of the HA formation process and final properties of the dense bodies obtained after sintering of the powders. After synthesis of HA using the precipitation method, the powders were calcinated at 900 ° C for 2 or 4 hours, and the calcinated powders were characterized by SEM / EDS, FTIR and XRD. The HA powder was uniaxially pressed at 100 MPa and sintered at 1100, 1200 and 1300 ° C for 2.5 h. The dense bodies were characterized by compressive strength, flexural strength and Vickers microhardness, reaching a maximum compressive strength of 118 ± 25 MPa and a flexural strength of 61 ± 16 MPa and a hardness of 654 ± 30 HV for the samples sintered at 1300 ° C. The mechanical strength showed an exponential relationship with the absolute porosity controlled by the time of calcination of powders and the sintering temperature of the bodies. The HA ceramics were immersed in simulated body fluid - SBF for 1, 7 and 28 days and were subsequently characterized by flexural strength and SEM / EDS of the surface where a gradual precipitation of HA on the surface of the samples was observed.

Keywords: Hydroxyapatite, plaster, mechanical properties, bioactivity in SBF.

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1–Tipos de biomateriais: a) bioinertes, b) biotoleráveis, c) bioativos e d) bioreabsorvíveis (MÜLLER, 2006).....	16
Figura 3.2 – Diagrama de fases para o sistema Ca-P (Kreidler, 1967 e Hench, 1991) adaptado.....	18
Figura 3.3 - Estrutura cristalina da hidroxiapatita (Spiro, 1983).....	19
Figura 4.1 – Esquema do equipamento utilizado na síntese de HA.....	27
Figura 5.1 – Difratoograma de raios-X do gesso hemihidratado.....	34
Figura 5.2–Espectro de transmitância do gesso hemihidratado.....	35
Figura 5.3 – Micrografia do pó de gesso hemihidratado, apresentando uma morfologia em forma de agulhas.....	36
Figura 5.4 – Espectroscopia de Energia Dispersiva do gesso hemihidratado.....	36
Figura 5.5 – Difratoograma de raios-x do pó de HA após a calcinação a 900°C.....	37
Figura 5.6 – Difratoogramas de raios-x para três amostras (<i>a</i> , <i>b</i> e <i>c</i>) de hidroxiapatita produzidas a partir de diferentes sínteses.....	38
Figura 5.7 – Espetro de infravermelho da HA após a calcinação a 900°C.....	39
Figura 5.8 – Espectros de três amostras (<i>a</i> , <i>b</i> e <i>c</i>) referentes a três sínteses de HA em larga escala utilizando gesso como matéria-prima.....	39
Figura 5.9 – Espectroscopia de Energia Dispersiva da HA.....	40
Figura 5.10 – Micrografia do pó de HA a) após conversão e após calcinação por b) 2h e c) 4h.....	41
Figura 5.11 – Retração volumétrica em função da temperatura de sinterização e do tempo de calcinação.....	42

Figura 5.12 – Porosidade em função da temperatura de sinterização e do tempo de calcinação.....	43
Figura 5.13 – Resistência à compressão dos corpos densos de HA em função da temperatura de sinterização e do tempo de calcinação.....	44
Figura 5.14 – Resistência à flexão em função da temperatura de sinterização e do tempo de calcinação.....	45
Figura 5.15 – Microdureza Vickers em função da temperatura de sinterização e do tempo de calcinação.....	46
Figura 5.16 – Superfícies de fratura das amostras obtidas a partir do pó calcinado a 900°C por 2 e 4 horas e sinterizados, a 1100°C, 1200°C e 1300°C, de a a c , respectivamente.....	47
Figura 5.17 – Microestrutura das amostras obtidas a partir do pó calcinado a 900°C por 2 e 4 horas e sinterizados, a 1100°C, 1200°C e 1300°C, de a a c , respectivamente.....	49
Figura 5.18 – Tensões de flexão normalizadas dos corpos de prova que permaneceram em FCS por 1, 7 e 28 dias.....	51
Figura 5.19 – Micrografia das superfícies de corpos cerâmicos de HA sinterizados a 1100°C que foram submetidos a repouso em FCS por a) 1 dia b) 7 dias e c) 14 dias.....	52
Figura 5.20 – Micrografia das superfícies de corpos cerâmicos de HA sinterizados a 1200°C que foram submetidos a repouso em FCS por a) 1 dia b) 7 dias e c) 14 dias.....	53
Figura 5.21 – Micrografia das superfícies de corpos cerâmicos de HA sinterizados a 1300°C que foram submetidos a repouso em FCS por a) 1 dia b) 7 dias e c) 14 dias.....	54
Figura 5.22 – EDS da região dos depósitos de HA no corpo de HA sinterizado a 1200°C após contato com FCS por 14 dias.....	55
Figura 6.1 – Relação entre o valor do pH e a concentração dos íons de fosfato (HOLLEMANN, 1985).....	57
Figura 6.2 – Dependência da resistência com a porosidade dos corpos rígidos a) para a resistência à compressão e b) para a resistência à flexão.....	60

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BCP – fosfato de cálcio bifásico;

Ca-P – cálcio-fósforo;

DRX – difratometria de raios-X;

EDS – espectroscopia de energia dispersiva;

FCS – fluido corporal simulado;

FTIR – espectroscopia de infravermelho;

HA – hidroxiapatita;

JCPDS – Joint Committee on Powder Diffraction Standards, comissão conjunta de padrões de difração em pó;

MEV – microscópio eletrônico de varredura;

α -TCP – α -tricálcio fosfato;

β -TCP – β -tricálcio fosfato;

SUMÁRIO

1 Introdução	13
2 Objetivos	14
3 Revisão Bibliográfica	15
3.1 Aspectos Gerais dos Biomateriais	15
3.2 Fosfatos de Cálcio	17
3.3 Estrutura e Propriedades da Hidroxiapatita (HA)	17
3.4 Métodos de Produção de HA	20
3.4.1 Métodos Via Úmida	20
3.4.1.1 Método de Precipitação	21
3.4.1.2 Método Hidrotermal	22
3.4.1.3 Método Sol-Gel	23
3.4.2 Reação no estado Sólido	24
3.5 Gesso como uma possível matéria-prima	24
4 Materiais e Métodos	27
4.1 Síntese de HA a partir do gesso	27
4.2 Produção dos corpos verdes	28
4.3 Produção dos corpos sinterizados	29
4.4 Caracterização dos Materiais	29
4.4.1 Caracterização dos pós	29
4.4.1.1 Difractometria de raios X	29
4.4.1.2 Espectroscopia de infravermelho	30
4.4.1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura e EDS	30
4.4.2 Caracterização dos corpos sinterizados	30

4.4.2.1 Porosidade geométrica	30
4.4.2.2 Microdureza Vickers	31
4.4.2.3 Ensaio de compressão	31
4.4.2.4 Ensaio de flexão	31
4.4.2.5 MEV da superfície e superfície de fratura	32
4.5 Análise da Resposta Biológica em Fluido Corporal Simulado (FCS)	32
5 Resultados	34
5.1 Propriedades físicas e químicas do gesso	34
5.2 Propriedades físico-químicas dos pós de HA produzidos a partir do gesso	36
5.3 Propriedades dos corpos sinterizados	42
5.3.1 Retração volumétrica, densidade/porosidade	42
5.3.2 Propriedades mecânicas	43
5.3.3 Comportamento das amostras em FCS	50
6 Discussão	56
6.1 Conversão do hemidrato em HA	56
6.2 Comparação das propriedades Mecânicas da HA	57
6.3 Efeito do tempo de calcinação dos pós e da temperatura de sinterização nas propriedades dos corpos rígidos	58
6.4 Análises in vitro em FCS	61
7 Conclusão	63
8 Referências Bibliográficas	64

1 Introdução

Ao passar dos anos os homens estão vivendo mais. Com o avanço da ciência e da tecnologia, a morte vem ficando cada vez mais distante. Isso se deve fortemente aos avanços da medicina cirúrgica, através de remoção, transplantes e implantes de tecidos (HENCH,1998). Um dos motivos que vem aumentando esta expectativa de vida são os implantes ósseos que permitem que tecidos anteriormente não curáveis passem a ser recuperados ou substituídos melhorando a qualidade de vida dos pacientes. Inicialmente estes implantes eram naturais e podiam ser do tipo autógenos, ou seja, quando o material é doado pelo próprio indivíduo o qual provoca menores chances de rejeição. Porém esse tipo é limitado pela pouca quantidade de tecido disponível no corpo do doador.

Em vista disso, vários materiais vem sendo desenvolvidos para que sejam utilizados nos procedimentos cirúrgicos como substitutos ósseos. Entre estes destacam-se a alumina, a zircônia, o titânio e os fosfatos de cálcio. Estes últimos apresentam grande vantagem devido a grande semelhança química com o osso humano e por apresentarem excelentes respostas biológicas.

Dentre os fosfatos de cálcio pode-se destacar a hidroxiapatita (HA) que tem sido tema de vários estudos com o intuito de produzir implantes com maior compatibilidade química e mecânica com o osso humano. Várias formas de fabricação de HA tem sido realizadas usando diferentes matérias primas, como por exemplo a reação no estado sólido utilizando fosfato de cálcio dihidratado ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e carbonato de cálcio (CaCO_3). Entretanto, pouco tem se estudado sobre a produção de HA a partir do gesso hemihidratado, material abundante na região do Araripe no sertão pernambucano, conhecida por possuir jazidas de elevada pureza.

Este trabalho visa o estudo da produção e da caracterização física e mecânica da hidroxiapatita sintetizada a partir do gesso hemihidratado, assim como a avaliação da sua resposta biológica a partir da imersão em fluido corporal simulado (FCS).

2 Objetivos

O objetivo geral deste trabalho é a Produção de fosfatos de cálcio com porosidade e resistência mecânica controlada obtidos a partir do gesso hemihidratado. Para isso são necessários os seguintes objetivos específicos:

- Desenvolvimento de uma planta de síntese para produção de HA em larga escala;
- Caracterização das propriedades mecânicas da HA produzida a partir do gesso;
- Análise dos corpos cerâmicos de HA em FCS;

3 Revisão Bibliográfica

Neste capítulo será feita uma revisão bibliográfica das principais propriedades dos biomateriais que apresentam boas características para utilização em cirurgias ortopédicas de substituição óssea.

3.1 Aspectos Gerais dos Biomateriais

Biomateriais são materiais empregados para substituir completamente partes de sistemas biológicos (GOUVEIA, 2008). Estes materiais podem ser basicamente metais, polímeros, cerâmicas e seus compósitos, desde que apresentem algumas características básicas para esta aplicação como alta inércia química; expectativa de vida longa; sistema de produção simples; resistência a tensões mecânicas, entre outras. Entretanto, não devem ter como característica: ser cancerígenos, incitar reações inflamatórias, produzir radicais livres, sofrer modificações físico-químicas durante esterilização, sofrer modificações físicas na geometria da prótese depois de implantadas, sofrer desgaste superficial, apresentarem falha por fadiga, entre outras (HENCH e WILSON, 1993). A interação desses materiais com o tecido vivo, associada com o tipo de resposta que o organismo fornece em sua presença, é o ponto mais desafiador no desenvolvimento destes biomateriais.

Conforme HENCH e WILSON, (1993), em função da interação com o tecido vivo os biomateriais podem ser classificados em:

Bioinertes- Materiais tolerados pelo organismo que mantém suas propriedades físicas e mecânicas durante a vida útil do implante clínico, porém a formação de envoltório fibroso é praticamente inexistente, ou seja, o material não libera nenhum tipo de componente sendo considerado estável. Os materiais bioinertes mais utilizados são alumina, zircônia, titânio e carbono, Figura 3.1.

Biotoleráveis- Materiais permitidos pelo organismo que apresentam reações de interação com o tecido vivo sendo isolados dos tecidos da vizinhança por meio da formação de camada envoltória de tecido fibroso induzida pela liberação de compostos químicos, íons, produtos de corrosão e outros por parte do material implantado, Figura 3.1.

Bioativos- Provoca a formação do tecido vivo entre o implante e o organismo através de reação biológica que é induzida por meio de ligação química (osteointegração) que não produz reação tóxica. Devido a similaridade química entre estes materiais de implante e a parte mineral óssea, os tecidos ósseos se ligam a eles, permitindo a osteocondução por meio de um envoltório de células ósseas, Figura 3.1.

Bioreabsorvíveis- Os reabsorvíveis quando implantados são absorvidos e transformados naturalmente em novo tecido ósseo e são caracterizados por possibilitar aplicações de preenchimento de cavidades ósseas, servindo como suporte e condutor ósseo. Diante destas condições, os materiais reabsorvíveis possuem tempo limitado de atuação. Exemplos desses materiais são o sulfato de cálcio ($\text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) e o tricálcio fosfato (TCP) - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, Figura 3.1.

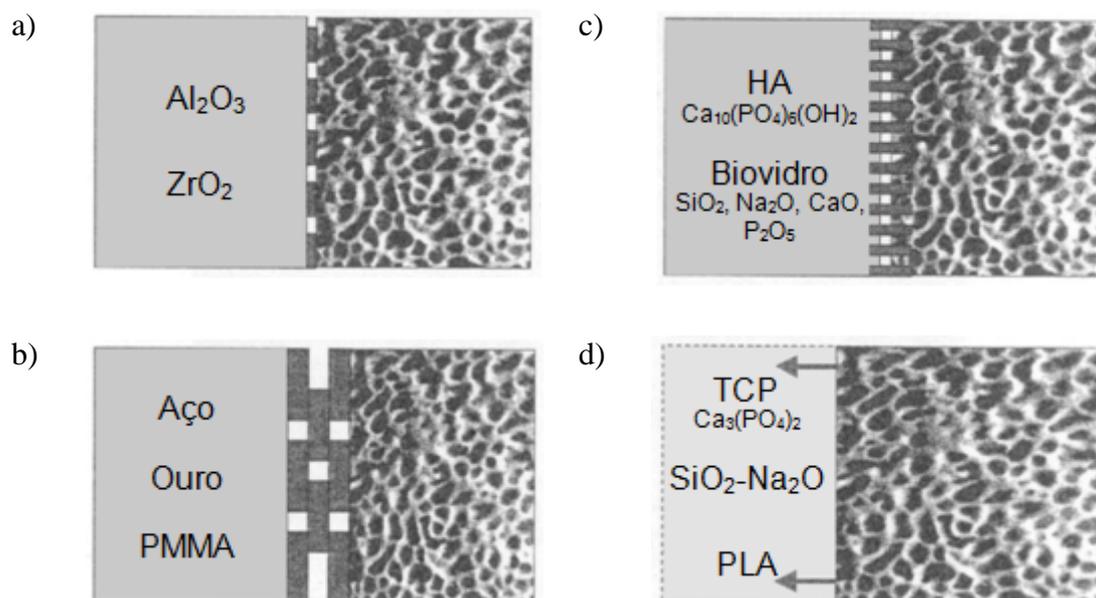


Figura 3.1–Tipos de biomateriais: a) bioinertes, b) biotoleráveis, c) bioativos e d) bioreabsorvíveis (MÜLLER, 2006).

3.2 Fosfatos de Cálcio

Dentre os materiais que apresentam excelentes respostas biológicas podemos destacar os fosfatos de cálcio. Desde seu surgimento no mercado, ainda no início dos anos 80, as cerâmicas de fosfato de cálcio, principalmente a hidroxiapatita, foram consideradas os materiais ideais para a remodelação e reconstrução de defeitos ósseos. Essa preferência é justificada principalmente por suas propriedades de biocompatibilidade, bioatividade e osteocondutividade, indicando que ao serem implantadas no sítio ósseo, não induzem resposta imunológica; são capazes de ligar-se diretamente ao tecido ósseo, possibilitando o crescimento do osso ao longo de sua superfície (LEGEROS, 1991). Vantagens estas que podem ser explicadas pela natureza química destes materiais e pelo fato de possuírem apenas íons de cálcio e fosfato, participam ativamente do equilíbrio iônico entre o fluido biológico e a cerâmica (KAWACHI, 2000). Os fosfatos de cálcio têm sido também usados nos últimos 30 anos como um revestimento bioativo para ortopedia e implantes dentários.

Outros exemplos de fosfatos de cálcio são: α -tricalcio fosfato (α -TCP), β -tricalcio fosfato (β -TCP), fosfato de cálcio bifásico (BCP), ortofosfato e pirofosfato. O α -TCP é utilizado como cimento cirúrgico. Já o β -TCP é melhor aproveitado em aplicações como implantes temporários e empregado como cimentos de ortofosfatos de cálcio. O pirofosfato de cálcio além de ser utilizado como biomaterial, também é empregado como material fotoluminescente (PARODI, 1965). O BCP que é uma combinação de HA e β -TCP é utilizado na reparação de defeitos ósseos periodontais. Tanto o β -TCP como o BCP são muito utilizados como biocerâmicas para substituição óssea (DOROZHKIN, 2009). Devido possuírem elevadas biocompatibilidade e bioatividade, os ortofosfatos de cálcio são empregados na produção de implantes monolíticos ou como revestimento superficial. (DOROZHKIN, 2009).

3.3 Estrutura e Propriedades da Hidroxiapatita (HA)

A hidroxiapatita foi um dos primeiros materiais cerâmicos utilizados em procedimentos cirúrgicos (implantes e próteses), principalmente devido a sua grande similaridade com o principal componente inorgânico constituinte dos ossos e dentes, que é a

hidroxiapatita natural (Ravaglioli e Krajewski, 1992). A relação de Ca-P para obtenção de HA pura é de 10 átomos de cálcio para 6 átomos de fósforo, conforme a relação encontrada na fórmula química da HA estequiométrica ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$). No diagrama de fases, mostrado na Figura 3.2, pode ser observada uma linha contínua na posição $\text{Ca/P} = 1,67$, que é a linha para obtenção de HA pura. A hidroxiapatita apresenta uma estrutura monoclinica do grupo espacial P21/b, no entanto, em temperaturas acima de 250°C , existe a transição alotrópica para a forma hexagonal, com espaçamento do grupo espacial P63/m (ELLIOT, 1994). Os Parâmetros de rede são $a_0 = 0,9421 \text{ nm}$, $b_0 = 2a$, $c_0 = 0,6881 \text{ nm}$, e $\gamma = 120^\circ$. A Figura 3.3 mostra a estrutura cristalina da célula unitária da Hidroxiapatita.

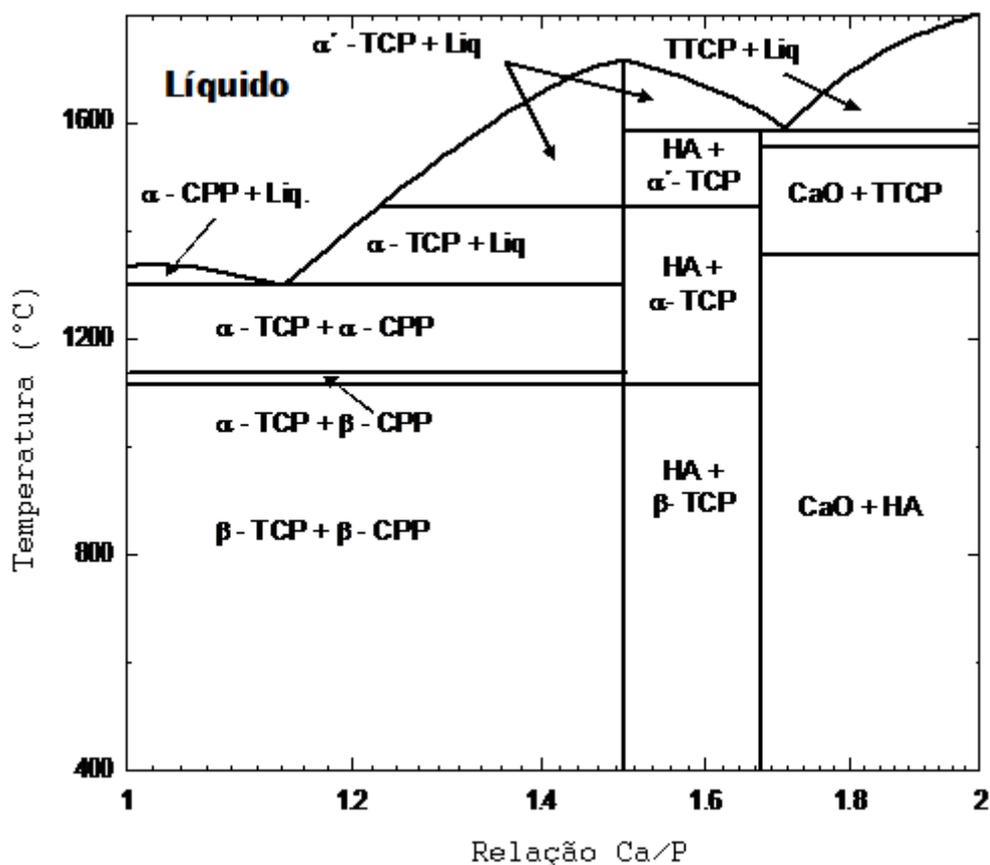


Figura 3.2 – Diagrama de fases para o sistema Ca-P (Kreidler, 1967 e Hench, 1991) adaptado.

Com relação às propriedades mecânicas da HA, vários trabalhos tem apresentado diferentes valores dependendo do método de produção e da porosidade residual da peça final. Segundo Hench (1991), a hidroxiapatita possui as seguintes propriedades mecânicas: densidade igual a 3,16 g/cm³, resistência a compressão variando de 100 a 200 MPa, resistência a flexão menor que 100 MPa, e dureza igual a 500 HV. Corpos muito porosos possuem resistência a compressão na faixa de 5 MPa (Ramay e Zhang, 2003). As cerâmicas de hidroxiapatita produzidas pelo método *gelcasting* possuem resistência a flexão de aproximadamente 2,5 a 7,4 MPa para materiais de alta densidade e ausência de citotoxicidade (KOKABI *et al*, 2005).

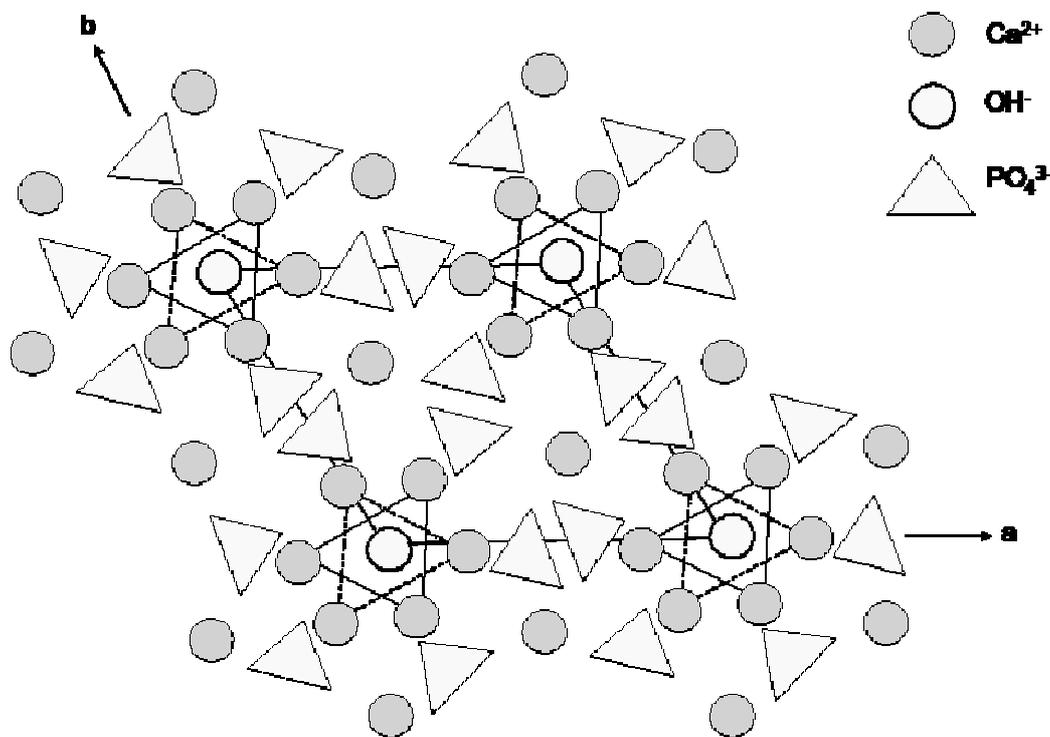


Figura 3.3 - Estrutura cristalina da hidroxiapatita (Spiro, 1983).

Um corpo denso de hidroxiapatita pode atingir até 600 MPa de resistência à compressão quando produzido via prensagem a quente, mas por ser frágil possui baixa resistência à fadiga (MAIA *et al*, 2010). Para porosidades de 65-95%, KWON *et al* (2002) obtiveram uma resistência à compressão para HA de 3,3 a 0,3 MPa, respectivamente.

A resistência à compressão de corpos de HA com porosidade elevada (acima de 80%) é de aproximadamente de 1 MPa (LE HUEC *et al.*, 1995; CHANG *et al.*, 2000). Segundo Suchanek e Yoshimura (1998) as resistências à flexão e à compressão das biocerâmicas de HA densas estão em torno de 38-250 MPa e 120-900 MPa, respectivamente. Enquanto para biocerâmicas porosas essas resistências estão em torno de 2-11 MPa e 2-100 MPa, respectivamente. A resistência mecânica das biocerâmicas de matriz porosa dependem principalmente da porcentagem de porosidade, do tamanho de poro, da composição química, do tamanho de grão e do procedimento de síntese (UEMURA *et al.*, 2003; MAIA *et al.* 2010).

3.4 Métodos de produção de HA

Os mais variados métodos de obtenção da hidroxiapatita tem sido empregados para preparação de pós dessa variedade de fosfato de cálcio. Essas diferentes técnicas de obtenção tem grande influência nas propriedades biológicas e mecânicas da hidroxiapatita utilizadas em diversas áreas. Uma dessas áreas de sua utilização é como cerâmica biocompatível em implantes médicos que segundo VOLKMER (2006) deve apresentar partículas com composição homogênea, muito fina, e com distribuição granulométrica estreita. Para isso deve ser sintetizada com um rigoroso controle de reação. Os principais métodos de obtenção da hidroxiapatita são descritos a seguir:

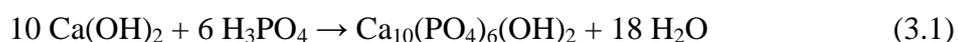
3.4.1 Métodos Via Úmida

O processo mais conhecido para produção do pó de hidroxiapatita é o método via úmida, caracterizada por sua baixa e até ausência de cristalinidade, um dos requisitos para aquisição da biocompatibilidade. Esse método é subdividido em método de precipitação, método hidrotermal e método sol-gel.

3.4.1.1 Método de Precipitação

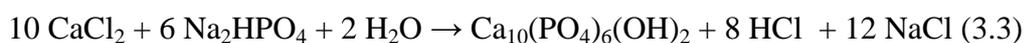
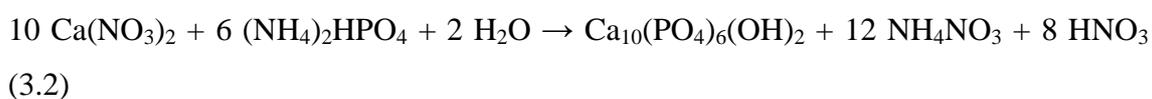
O método de precipitação é o mais utilizado pelos pesquisadores existindo basicamente dois tipos de reações, as de neutralização nas quais são utilizados ácidos e bases e as do tipo que utilizam reações entre sais de fosfatos de cálcio, conhecidos também como reações de hidrólise de fosfatos de cálcio.

Reações de neutralização consistem na adição controlada de uma solução de ácido fosfórico (H_3PO_4) sobre uma suspensão de hidróxido de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) em agitação conforme a equação,

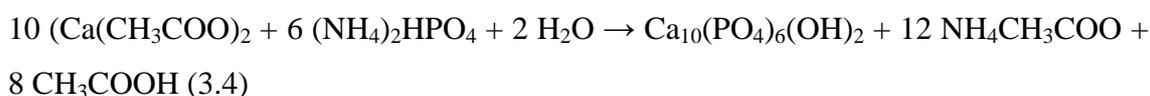


Para manter a hidroxiapatita estabilizada quimicamente o pH deve ser superior a 10, sendo necessário a utilização controlada do hidróxido de amônio (NH_4OH) na reação para manter o pH da solução mais básico. Com isso o aumento da eficiência da reação impede a formação de fases indesejáveis (transformação da hidroxiapatita) (OGASWARA, 2001). VALENTE (1999) utilizou a reação de neutralização onde o precipitado foi obtido com controle volumétrico de ácido fosfórico $0,3 \text{ molL}^{-1}$ de aproximadamente $0,8 \text{ mL/min}$ a uma suspensão de hidróxido de cálcio $0,10 \text{ molL}^{-1}$ sob agitação constante e mantido a temperatura de 25°C . O pH da solução foi monitorado durante toda a precipitação. Para VOLKER (2006), através desse método, pode-se obter hidroxiapatita de partículas pequenas inferiores a $1 \mu\text{m}$ e de baixa cristalinidade. Segundo VALENTE (1999) a principal vantagem desse método de neutralização é a formação de um produto com alto teor de pureza, já que os produtos obtidos da reação são apenas água e hidroxiapatita, não necessitando passar por processos de lavagem.

As reações entre sais consiste na adição controlada de sais de cálcio (nitrato de cálcio - $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ou cloreto de cálcio - CaCl_2) e hidrogenofosfatos (hidrogenofosfato de amônio - $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ou hidrogenofosfato de sódio - Na_2HPO_4), como mostra as reações 3.2 e 3.3, respectivamente.



Essas reações devem ser mantidas em um pH elevado para evitar a decomposição da hidroxiapatita em fases não desejadas, para isso é utilizado também hidróxido de amônio (NH_4OH) para elevar o pH da reação. Outros sais de cálcio podem ser utilizados para a obtenção de hidroxiapatita. VALENTE (1999) realizou a adição simultânea e controlada de duas soluções, acetato de cálcio ($\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) $0,2 \text{ molL}^{-1}$ e hidrogenofosfato de amônio ($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$), sobre uma solução de acetato de amônio ($\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$) $0,4 \text{ molL}^{-1}$, sob agitação constante e temperatura sempre a 90°C por meio de um banho-maria utilizando um termostato. Com a utilização de hidróxido de amônio o pH foi mantido entre 8,2 e 8,8. A reação é dada por



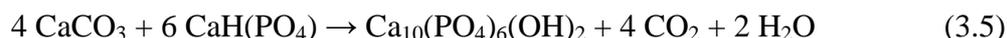
VOLKMER (2006) comenta que esse método de cristalização permite a obtenção de partículas inferiores a $10 \mu\text{m}$ e baixa cristalinidade. A desvantagem desse método está na dificuldade de obter um produto de elevada pureza já que na reação além da obtenção da hidroxiapatita, subprodutos como ácidos são gerados favorecendo a formação de fases secundárias.

NATHAN e LUCAS (1972) afirmam que os fosfatos de apatita, principalmente a hidroxiapatita, são obtidos quando a gipsita é posta em contato com uma solução de fosfato sódico (NaH_2PO_4) $0,01 \text{ molL}^{-1}$ e um pH maior que 7,5. A apatita formada não contém íons de sulfato, mas possui alguns íons de carbonato. A adição de Na_2CO_3 na solução de fosfato conduz à formação de apatitacarbonatada ($\text{Ca}_{10}\text{CO}_3(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$). O estudo do mecanismo desta reação mostra que não é uma recolocação do cálcio pelo fosfato, mas sim uma dissolução do cálcio seguida por uma precipitação dos íons de fosfato na solução.

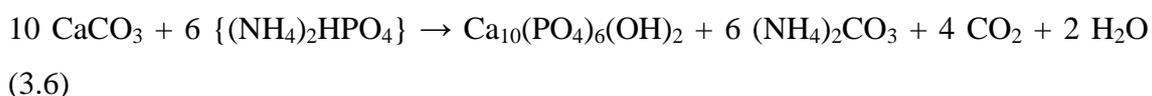
3.4.1.2 Método Hidrotermal

O método hidrotermal apresenta essencialmente duas variações de reações químicas que são sensivelmente influenciadas pela mudança de temperatura, pressão e tempo, na qual tendo o controle desses parâmetros pode-se ter o controle do tamanho de partículas.

Como comenta VOLKMER (2006), através desse processo, a hidroxiapatita possui cristais maiores e com poucos defeitos na rede cristalina obtendo partículas de até 10 μm . A temperatura empregada é na faixa de 275 e 375°C sob pressão. Uma das principais reações do processo hidrotermal é a utilização do carbonato de cálcio (CaCO_3) com a monetita ($\text{CaH}(\text{PO}_4)$),



Outra reação do método hidrotermal é a utilização do carbonato de cálcio (CaCO_3) com o fosfato de amônio monoácido ($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$),



HATTORI e LWADATE (1990) afirmam que esse tipo de processo é utilizado para se obter hidroxiapatita com dimensões nanométricas e estrutura cristalina bem definida.

3.4.1.3 Método Sol-Gel

É um método que envolve a produção de sistemas aerogel, hidrogel ou sol-gel, podendo gerar estrutura com poros de tamanho nanométrico.

Segundo BRINKER e SCHERER (1985) o método sol-gel surgiu no fim da década de 90 e pode ser visto como uma seqüência de processos inter-relacionados que envolvem a síntese de uma rede inorgânica obtida pela mistura de alcoóxidos e água na presença de solvente e catalisador seguida por hidrólise, gelatinização, remoção de resíduos orgânicos e água dos poros do gel sólido por tratamento a baixas temperaturas.

A densificação do gel seco por tratamento térmico pode levar a materiais porosos (xerogéis) ou densos, na forma de pós ou monolitos. Uma das grandes desvantagens deste método é a baixa produtividade, pois somente baixas quantidades de material podem ser produzidos por síntese.

3.4.2 Reação no Estado Sólido

É um método tradicional de interdifusão de íons a partir de partículas sólidas gerando produto por mecanismo baseado na difusão e nucleação. Nos fosfatos de cálcio, este processo envolve temperatura acima de 950°C para a mistura mecanicamente homogênea dos compostos de cálcio e fosfato. Apesar de ser um método fácil de preparar, apresenta alguns inconvenientes, como tamanho e morfologia de partícula não uniforme, falta de reprodutibilidade, caráter multifásico e perda de estequiometria, devido à volatilização de reagentes a altas temperaturas. Por este método, a hidroxiapatita pode ser obtida pela seguinte reação (COSTA *et al*, 2009):



3.5 Gesso como uma possível matéria prima

O gesso apresenta-se como um interessante material a ser utilizado como fonte de cálcio para a reação de precipitação da hidroxiapatita, devido à existência de jazidas com abundância em gipsita, minério de onde se obtém o gesso, alcançando 95% de pureza, situadas na região do Araripe em Pernambuco (ARANHA e OLIVEIRA, 2002; SILVA, 2010).

Este material é encontrado na natureza em sua forma mais estável: o sulfato de cálcio dihidratado ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) que, na presença de calor, perde 1 ½ de água formando a estrutura sulfato de cálcio hemihidratado ($\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$) que, também, é conhecida como gesso hemihidratado ou hemidrato (NIEMANN, 2004).

O gesso hemihidratado, em contato com a água, sofre uma total solubilização liberando os íons Ca^{2+} e PO_4^{2-} de forma rápida, característica esta que mostra-se vantajosa para sua utilização como matéria prima para a produção de HA (NIEMANN, 2004).

Poucos trabalhos tem sido realizados convertendo gesso em HA. KAWACHI *et al.*(2005) estudaram a conversão de corpos cerâmicos de gesso dihidratado em HA. No entanto foram utilizados corpos porosos que foram convertidos lentamente em HA utilizando o método hidrotermal.

LOWMUNKONG *et al.* (2007) utilizaram blocos de gipsita ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) para obtenção de hidroxiapatita. O bloco de gipsita fabricado foi pré-aquecido a 300°C durante dez minutos na qual foi transformada em sulfato de cálcio hemi-hidratado ($\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$) Logo em seguida, imersa em uma solução de 1 molL^{-1} de fosfato de amônio tri-hidratado ($(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) a 80°C sendo analisadas durante 24 horas. Ao final de 4 horas de comparação com os dados obtidos com amostras que não foram previamente aquecidas, percebeu-se a transformação em hidroxiapatita. As amostras que não foram previamente aquecidas passaram 24 horas para concluir a transformação. A transformação do bloco de gipsita nesse processo foi causada igualmente por sua estrutura porosa, permitindo com o aumento da temperatura uma penetração fácil da solução do fosfato acelerando a transformação.

SUZUKI *et al.* (2005) avaliaram a prática da fabricação de bloco poroso de apatita de baixa cristalinidade usando como precursor a gipsita, baseado no fato de que a apatita é termodinamicamente mais estável do que a gipsita. Quando a gipsita era imersa na solução aquosa de fosfato hidrogênio di-amônio de 1 molL^{-1} a 100°C , foi convertida em apatita porosa de baixa cristalinidade que retém sua forma original. A reação da transformação causou uma liberação de íons de sulfato devido a uma troca iônica com íons de fosfato, com isso conduziu a uma diminuição no pH da solução. Devido ao baixo pH, o fosfato di-cálcio anídrico (CaHPO_4), no qual tem similar estabilidade termodinâmica no mais baixo pH, foi produzido igualmente como um subproduto. A apatita deu forma no método adotado com estrutura de baixa cristalinidade, o carbonato do tipo-B (carbonato que substitui o fosfato na HA) poroso que conteve aproximadamente 0,5 wt% CO_3 , mesmo sem nenhuma fonte do carbonato exceto o dióxido de carbono do ar que foi adicionada ao sistema de reação. Foi concluído que este é um método útil para fabricação do carbonato de apatita do tipo-B para enchimento biológico do osso

KATSUKI e FURUTA (1999) sinterizaram cristais de hidroxiapatita por meio do pó da gipsita com solução de fosfato hidrogênio di-amônio e posteriormente submetidos ao tratamento microonda-hidrotermal a 100°C . O pó da gipsita podia ser convertido completamente em cristais finos de hidroxiapatita de 30-300 nanômetros adicionando fosfato hidrogênio di-amônio $0,5 \text{ molL}^{-1}$ a 100°C em um tempo de 5 minutos. Comparado ao método hidrotermal convencional, pode-se acelerar a formação de

crístais de hidroxiapatita conduzido a um aumento da taxa de formação em aproximadamente duas ordens do valor.

PEREIRA (2010) vem mostrando resultados promissores a partir da utilização do gesso para produção da HA via reação de precipitação. Ele observou uma total conversão do gesso em HA e produção de ps de alta pureza. Os resultados foram obtidos utilizando-se reações em pequena escala e comprovaram que alguns parâmetros devem ser controlados para se conseguir HA pura. Os principais são o controle de pH acima de 9,5, a vazão de 20 mL/min na adição de $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ e tempo de repouso de 48 h.

4 Materiais e Métodos

Neste capítulo serão mostrados os materiais e métodos utilizados para produção e caracterização da hidroxiapatita.

4.1 Síntese de HA a partir do gesso

Para a produção de hidroxiapatita (HA) em larga escala, foi desenvolvido um equipamento constituído de um reator de polipropileno, um agitador com hélice, um motor elétrico, dois dosadores, um funil de separação também conhecido como funil de bromo e um pHmetro. O reator tem capacidade de 20 L; o eixo do agitador é feito de aço inoxidável e a hélice de alumínio; os dosadores são de vidro e são graduados. Um esquema do equipamento pode ser visto na Figura 4.1.

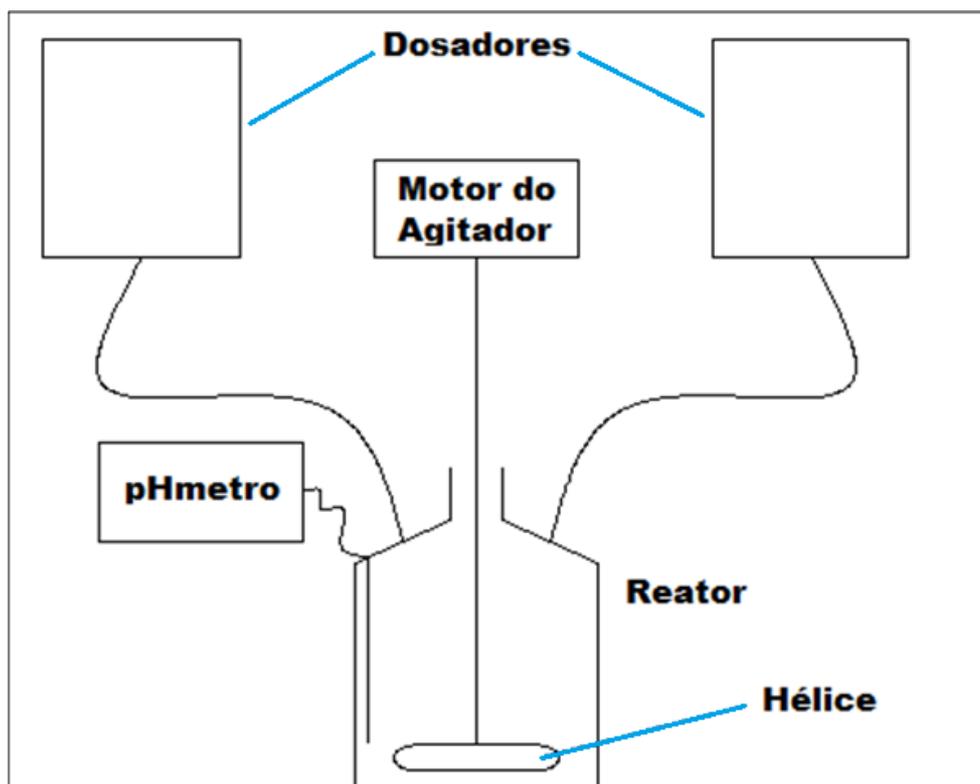
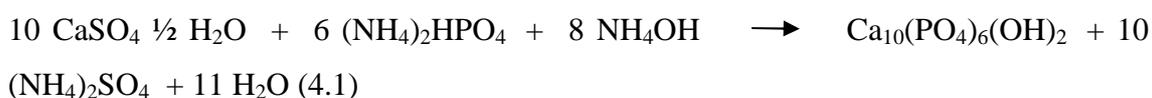


Figura 4.1 – Esquema do equipamento utilizado na síntese de HA.

O método utilizado nesse trabalho para transformar gesso em HA foi o da precipitação via úmida. Foram utilizados como reagentes o gesso (sulfato de cálcio hemihidratado, $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$), o fosfato de amônio dibásico ($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$) e o hidróxido de amônio (NH_4OH).

A relação de C/P foi de 1,667 molar que é a razão estequiométrica para formação de HA de acordo com a reação 4.1:



As concentrações das soluções (reagentes) utilizadas na síntese foram $0,12 \text{ molL}^{-1}$ para o $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, 3 molL^{-1} para o NH_4OH e $0,2 \text{ molL}^{-1}$ para o $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$.

O eletrodo do pHmetro permaneceu em contato com o reator durante toda adição dos reagentes. A medida que o pH variava para valores abaixo de 9,5, era adicionada a solução de hidróxido de amônio de modo a estabilizar o pH da solução.

Após 48 h de repouso para conversão total do gesso hemihidratado em HA, uma pequena parte do líquido sobrenadante foi coletada para análise de EDTA. O EDTA foi realizado para verificar se todo o cálcio havia reagido. O material resultante foi filtrado à vácuo e lavado até redução do pH para 7. O material filtrado foi seco em estufa regulada a 100°C por 12 h.

Depois de seco, os pós foram triturados com almofariz para redução do tamanho de partícula e subsequentemente foram calcinados a 900°C por 2 e por 4 h, utilizando uma taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, para estabilização da forma das partículas e controle da área superficial. O rendimento obtido na síntese foi de 96,02%.

4.2 Produção dos corpos verdes

Para a produção dos corpos verdes, os pós foram inicialmente misturados a um ligante (parafina a uma proporção de 3% massa) e pesados para uma maior homogeneidade

dimensional das amostras. Os pós foram então prensados uniaxialmente num molde de aço 1045 para produção de corpos de dimensões de 60x10x10 mm.

4.3 Produção dos corpos sinterizados

Os corpos verdes foram sinterizados a três temperaturas diferentes, 1100°C, 1200°C e 1300°C, utilizando um forno tipo mufla modelo 10013, marca Jung. A curva de sinterização foi ajustada em dois estágios. No primeiro, para remoção do ligante, a temperatura foi elevada a 216°C à uma taxa de 0,5°C/min, permanecendo nessa temperatura por 75 min. No segundo estágio a temperatura foi elevada até a temperatura de sinterização a uma taxa de 5°C/min onde permaneceu por 150 min.

4.4 Caracterização dos Materiais

Os materiais que foram caracterizados estavam em duas formas distintas. Em forma de pós e em forma de corpos sinterizados. Os pós (gesso hemihidratado e HA) foram caracterizados por difratometria de raios-X, espectroscopia de infravermelho e microscopia eletrônica de varredura e EDS. Já os corpos sinterizados (HA) tiveram sua porosidade geométrica calculada, sua microdureza Vickers medida, foram submetidos a ensaios de compressão e flexão além de ter sido feito MEV da superfície e da superfície de fratura.

4.4.1 Caracterização dos pós

Identificação de fases cristalinas, identificação dos grupos funcionais e verificação da morfologia e composição de amostras.

4.4.1.1 Difratometria de raios X

A identificação das fases cristalinas foram determinadas por difratometria de raios X de pó (Diffract ACT série 1000 SIEMENS, radiação Cu-K α). Os difratogramas foram registrados com um passo de 0,02° em 2 θ e tempo de integração de 1s por ponto, e as

fases foram identificadas com os dados dos arquivos JCPDS (Join Committee on Powder Diffraction Standards).

4.4.1.2 Espectroscopia de infravermelho

Os espectros de transmissão na região do infravermelho foram registrados em um espectrômetro com transformada de Fourier (FTIR) Bruker I modelo FS66. Os compostos analisados foram preparados utilizando-se a técnica do KBr onde as pastilhas foram prensadas sob vácuo.

4.4.1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura e EDS

A morfologia do pó foi analisada utilizando-se o microscópio eletrônico de varredura HITACHI (TM-1000; Tabletop Microscope). Os espectros por energia dispersiva foram obtidos através do equipamento EDS acoplado ao MEV, para observação química qualitativa da composição das amostras em uma determinada região.

4.4.2 Caracterização dos corpos sinterizados

Nos corpos sinterizados observou-se suas características conforme descrição a seguir.

4.4.2.1 Porosidade geométrica

A porosidade geométrica das amostras foi calculada segundo a densidade teórica da hidroxiapatita, que é de 3,156 g/cm³ e a densidade teórica do β -TCP, que é de 3,067 g/cm³. Pois o material produzido é formado por 84,76% de HA e 15,24% de β -TCP. Dessa forma a densidade da mistura é 3,142 g/cm³. Para tal, faz-se um cálculo simples de porcentagem em relação a densidade das amostras (D), a qual foi determinada medindo-se as dimensões dos corpos, bem como a massa de cada corpo de prova. O cálculo da densidade foi realizado através da equação 4.1:

$$D = \frac{m}{C \times L \times h} \quad (4.1)$$

Onde m , C , L e h representam respectivamente a massa, comprimento, largura e altura medidos. A partir da densidade da amostra, a porcentagem de porosidade foi calculada segundo a equação 4.2:

$$\% \text{porosidade} = \left[1 - \left(\frac{D}{3,142} \right) \right] \times 100 \quad (4.2)$$

4.4.2.2 Microdureza Vickers

Para medição de microdureza os corpos de prova foram embutidos em resina acrílica e lixados. Os ensaios foram realizados em um microdurometro modelo HXD 1000 TM da marca Pantec. A carga utilizada para produzir as indentações foi de 1000 gf para os corpos sinterizados a 1200°C e a 1300°C, para os corpos sinterizados a 1100°C a carga utilizada foi de 300 gf devido a grande porosidade desses corpos. O tempo de indentação utilizado foi de 15 segundos.

4.4.2.3 Ensaio de compressão

Para o ensaio de compressão foram utilizadas 10 amostras de cada tipo com dimensões de 20 x 10 x 10 mm onde as superfícies inferiores e superiores dos corpos de prova foram lixadas de modo a diminuir qualquer desvio de paralelismo das amostras. Os ensaios foram realizados em uma máquina universal de ensaios de marca EMIC e modelo DL 10000. A velocidade de ensaio utilizada foi de 1 mm/min e o ensaio era interrompido na primeira queda da curva de tensão x deformação, pois correspondia ao valor máximo suportado pelo corpo.

4.4.2.4 Ensaio de Flexão

Os ensaios de flexão também foram realizados em uma máquina universal de ensaios de marca EMIC e modelo DL 10000. O ensaio de flexão utilizado foi o de três pontos utilizando amostras de 60 x 10 x 10 mm O corpo cerâmico era biapoiado e a distância entre os apoios era de 40 mm. A velocidade utilizada também foi de 1 mm/min.

4.4.2.5 MEV da superfície e superfície de fratura

As micrografias das amostras foram realizadas em amostras polidas e atacadas para observar a morfologia e a distribuição dos grãos para todas as amostras. Para isto as amostras foram embutidas, lixadas e polidas até a obtenção de uma superfície espelhada. Após isto as amostras foram aquecidas a uma temperatura 100°C abaixo da temperatura de sinterização por 10 minutos e subsequentemente foram retiradas do forno para promover seu ataque térmico. Após o resfriamento as amostras foram observadas em um microscópio eletrônico de varredura conforme item 4.4.1.3.

Foram avaliadas também a morfologia da fratura, observando-se as fraturas resultantes após o ensaio de flexão.

4.5 Análise da Resposta Biológica em Fluido Corporal Simulado (FCS)

Foram produzidos 9 corpos cerâmicos de HA sinterizados a 1100°C, 9 a 1200°C e 9 a 1300°C totalizando 27 corpos de prova para análise em FCS. Dos 9 corpos produzidos a 1100°C, 3 permaneceram em FCS por 1 dia, 3 ficaram na solução por 7 dias e os outros 3 por 28 dias, sendo a solução de FCS trocada a cada 48 h. Analogamente ocorreu para os corpos sinterizados a 1200 e 1300°C. Assim que terminou o tempo de exposição, os materiais foram lavados em água deionizada e secos em estufa regulada em 50°C por 14 h. Então foi feito ensaio de flexão e análise da superfície por MEV.

A solução de FCS foi preparada segundo a metodologia proposta por KOKUBO e TAKADAMA, (2006). Esta descreve a preparação da solução a partir da utilização dos diversos sais presentes no plasma sanguíneo. A concentração final dos íons utilizados na produção do FCS, em comparação com a encontrada no plasma sanguíneo pode ser vista na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 - Comparação entre os valores da concentração de íons, no plasma sanguíneo e no SBF, (KOKUBO e TAKADAMA, 2006).

Concentração de íons (mM)		
Íon	Plasma sanguíneo	SBF
Na ⁺	142,0	142,0
K ⁺	5,0	5,0
Mg ²⁺	1,5	1,5
Ca ²⁺	2,5	2,5
Cl ⁻	103,0	147,8
HCO ₃ ⁻	27,0	4,2
HPO ₄ ²⁻	1,0	1,0
SO ₄ ²⁻	0,5	0,5
pH	7,2-7,4	7,40

O volume, em mL, utilizado para cada amostra foi calculado dividindo a área total de cada amostra, em mm², por 10.

5 Resultados

Será mostrado neste capítulo os resultados da caracterização do gesso hemihidratado e do pó de HA, além da caracterização dos corpos sinterizados de HA e da resposta dos mesmos depois de submetidos ao repouso em FCS.

5.1 Propriedades físicas e químicas do gesso

Inicialmente foram caracterizadas as propriedades do pó de gesso hemihidratado para confirmação de sua pureza. No difratograma do pó obtido via difratometria de raios X, mostrado na Figura 5.1 podemos observar a presença exclusiva de picos do gesso hemihidratado e da anidrita (CaSO_4), que é uma fase do sulfato de cálcio completamente livre da água estrutural. Os picos referentes ao gesso hemihidratado estão localizados em $2\theta = 14,67^\circ$, $25,72^\circ$, $29,79^\circ$, $31,79^\circ$, $42,24^\circ$, $49,18^\circ$, $52,92^\circ$, $54,09^\circ$ e $55,11^\circ$ e seus respectivos planos são: (2 0 0), (2 2 0), (4 0 0), (2 0 4), (4 2 2), (4 2 4), (2 0 7), (6 0 4) e (6 2 0) (SILVA, 2010). Três picos localizados em $2\theta = 25,33^\circ$, $39,66^\circ$ e $47,58^\circ$ são referentes a anidrita. Não foi observada nenhuma fase estranha ao sistema Ca – S. Os difratogramas foram analisados com base nas fichas JCPDS 24-1067 (gesso hemihidratado) e JCPDS 6-226 (anidrita).

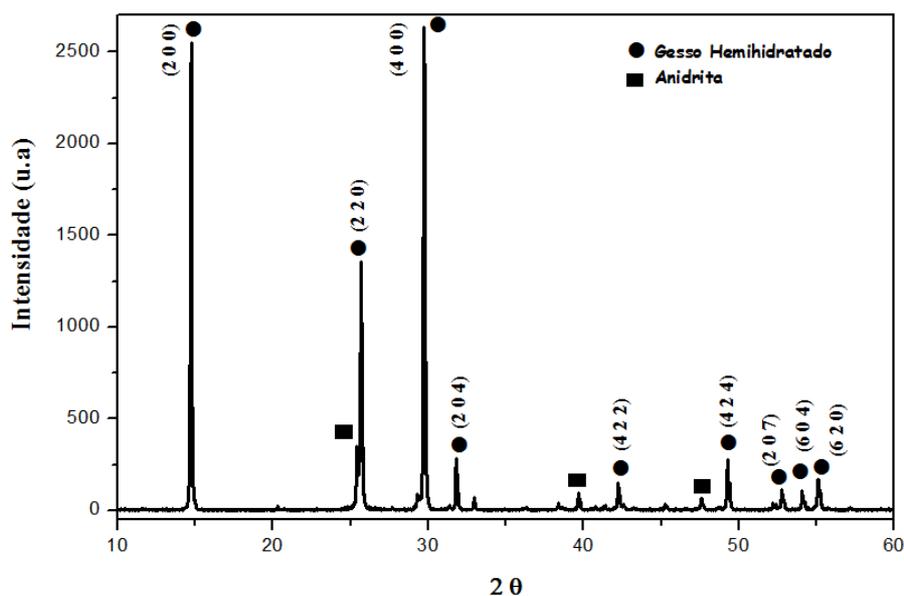


Figura 5.1 – Difratograma de raios-X do gesso hemihidratado.

A constituição do pó foi também avaliada a partir das bandas de transmitância obtidas via FTIR, mostrada na Figura 5.2. É possível observar a presença dos grupos referentes às hidroxilas localizados em 1620, 3552 e 3610 cm^{-1} e aos íons sulfatos localizados em 602, 660, 1009 e 1153 cm^{-1} . Nenhum outro grupo funcional foi observado.

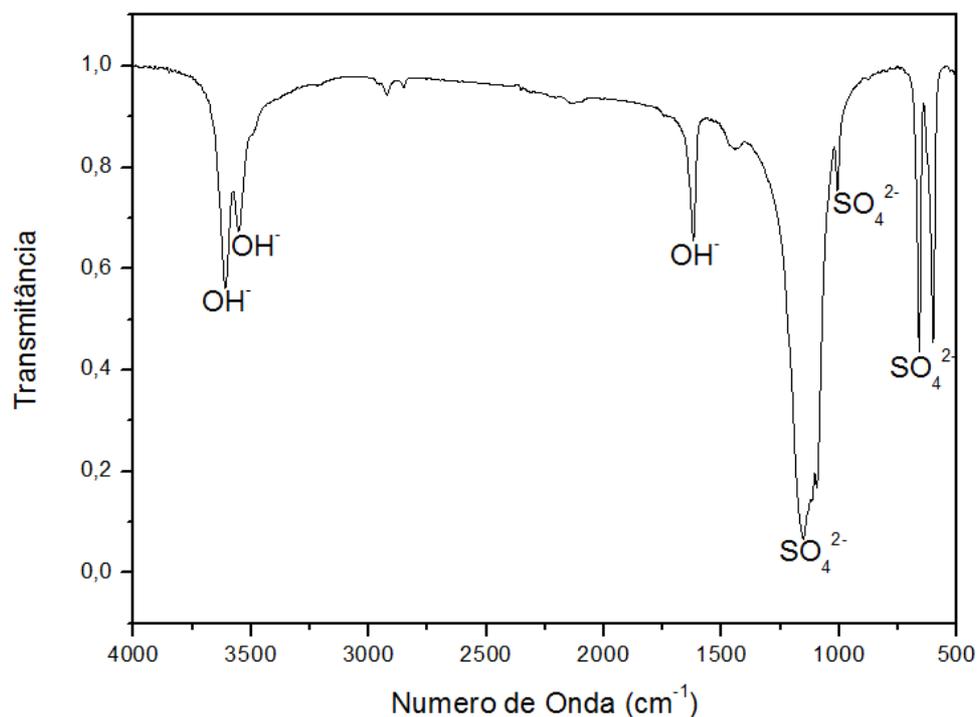


Figura 5.2–Espectro de transmitância do gesso hemihidratado.

A microestrutura do pó do gesso hemihidratado, mostrada na Figura 5.3, apresenta uma morfologia em forma de agulha com distribuição de tamanho médio de partícula bimodal variando de 1 μm a 20 μm . A análise de EDS (Figura 5.4) apresenta somente os picos referentes ao cálcio e ao enxofre, corroborando com os resultados do DRX e do FTIR.

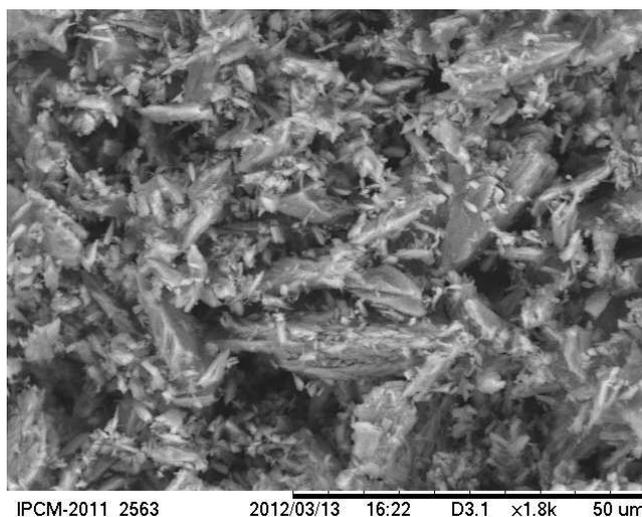


Figura 5.3 – Micrografia do pó de gesso hemihidratado, apresentando uma morfologia em forma de agulhas.

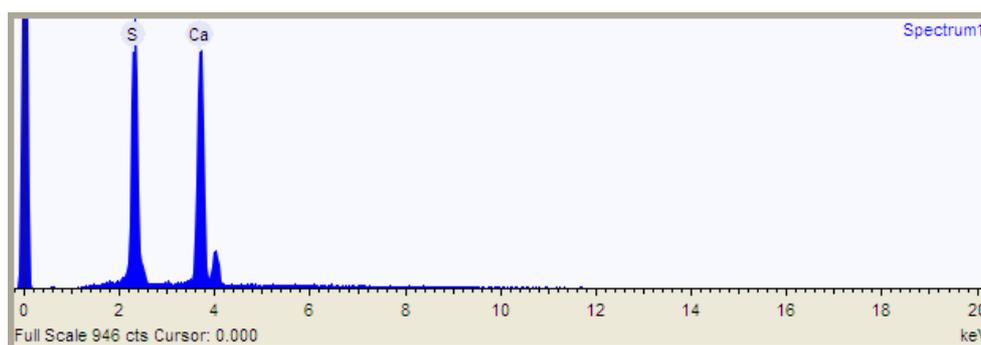


Figura 5.4 – Espectroscopia de Energia Dispersiva do gesso hemihidratado.

5.2 Propriedades físico-químicas dos pós de HA produzidos a partir do gesso

Após a conversão, as fases resultantes foram caracterizadas via difração de raios X, mostrada na Figura 5.5, onde pode ser visto que todo o sulfato de cálcio foi convertido em fosfatos de cálcio, já que nenhum pico do sulfato foi observado. Para aumentar a cristalinidade da amostra e conseqüentemente melhorar a identificação das fases, a análise de DRX foi realizada após a calcinação (900°C) das amostras. Pode-se observar também a presença majoritária da fase HA, porém com a presença da fase β -TCP. Esta

fase é formada quando realiza-se sínteses sob valores de pH menores que 9,5 (DESCAMPS *et al*, 2007). Como a reação ocorreu em um reator de grande porte para produção de vários gramas de pó, pode ter havido pequenas variações de pH dentro do próprio reator que culminaram na produção do β -TCP. Os picos de β -TCP, Figura 4.5, estão localizados nas posições $2\theta = 27,84^\circ$, $29,66^\circ$, $31,04^\circ$ e $34,4^\circ$. E os picos de HA estão nas posições $2\theta = 21,78^\circ$, $22,84^\circ$, $25,84^\circ$, $28,08^\circ$, $28,92^\circ$, $31,78^\circ$, $32,16^\circ$, $32,9^\circ$ e $34,04^\circ$. Os difratogramas foram analisados com base nas fichas JCPDS 09-0432 (HA) e JCPDS 09-0169 (β -TCP).

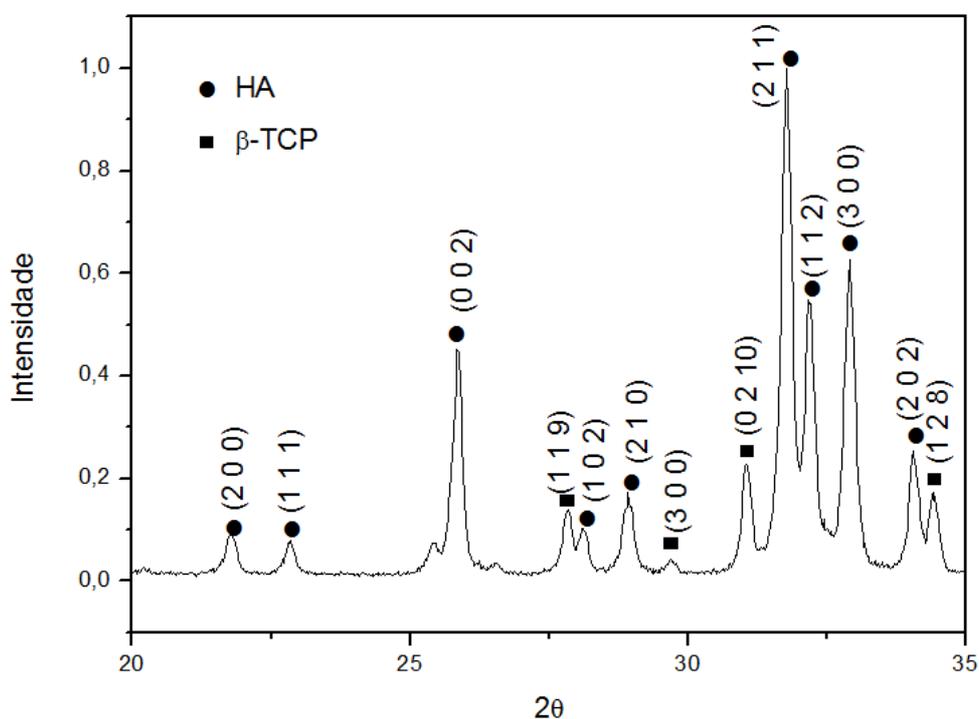


Figura 5.5 – Difratoograma de raios-x do pó de HA após a calcinação a 900°C .

Experimentos utilizando maior concentração de hidróxido de amônio não resultaram em diminuição da quantidade de β -TCP resultante, que apresentou-se com alto grau de repetitividade para amostras obtidas após diferentes sínteses conforme pode ser visto na Figura 5.6 a, b e c.

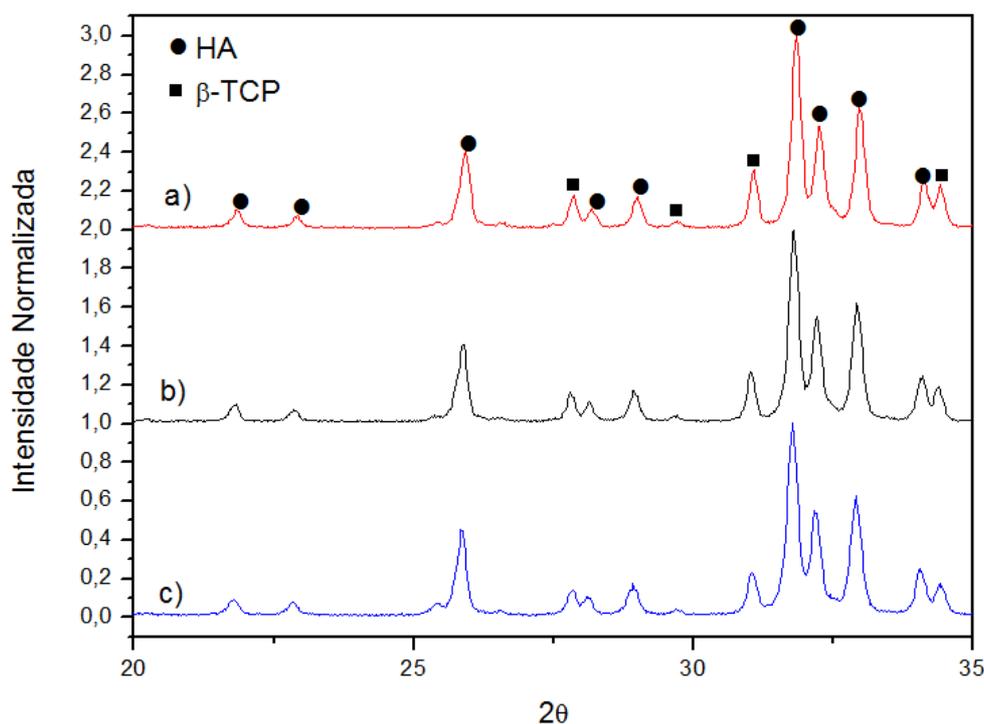


Figura 5.6 – Difratoogramas de raios-X para três amostras (*a*, *b* e *c*) de hidroxiapatita produzidas a partir de diferentes sínteses.

No espectro infravermelho da hidroxiapatita, podem ser observadas as bandas das hidroxilas, dos fosfatos e da água, como mostrado na Figura 5.7. A presença das bandas em 3571 e 632 cm^{-1} referentes ao grupo (O-H), confirmam a presença do grupo hidroxila que constitui a estrutura cristalina da hidroxiapatita. Os grupos fosfatos (PO_4^{3-}) também são identificados em 1091 , 1045 , 962 e 569 cm^{-1} . Bandas de água são identificados em 3431 e 1641 cm^{-1} .

Quando comparado com o espectro infravermelho do gesso hemihidratado, Figura 5.2, não há mais bandas de sulfatos e sim de fosfatos, comprovando a conversão do gesso em hidroxiapatita. Uma outra comprovação da repetibilidade do processo pode ser observado no espectro de infravermelho para três amostras (*a*, *b* e *c*) retiradas de três sínteses distintas, realizadas utilizando os mesmos parâmetros de reação (Figura 5.8).

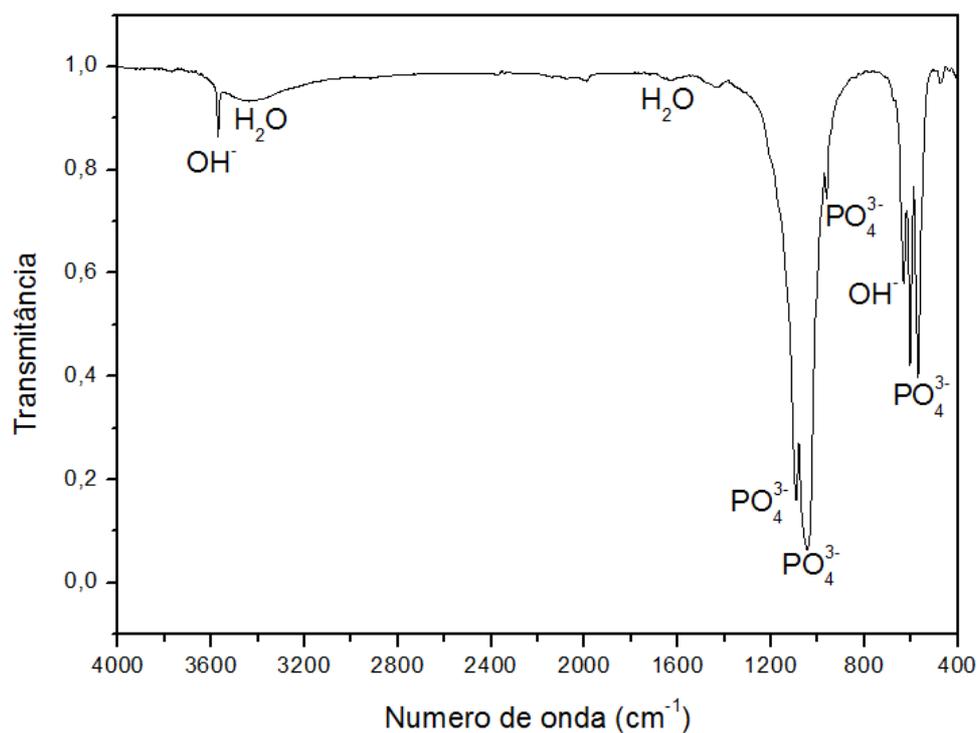


Figura 5.7 – Espectro de infravermelho da HA após a calcinação a 900°C.

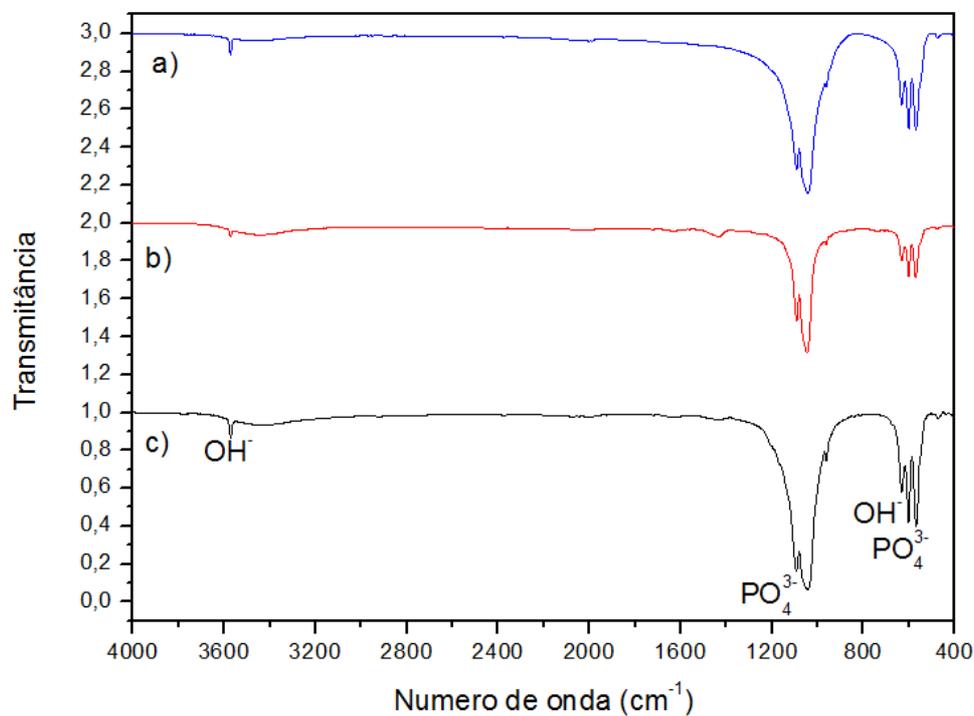


Figura 5.8 – Espectros de três amostras (*a*, *b* e *c*) referentes a três sínteses de HA em larga escala utilizando gesso como matéria-prima.

No EDS da hidroxiapatita obtida após a calcinação, pode-se verificar a presença de cálcio e fósforo, Figura 5.9. Quando comparado com o EDS do gesso hemihidratado, Figura 4.4, pode-se observar que a conversão de gesso em HA foi total.

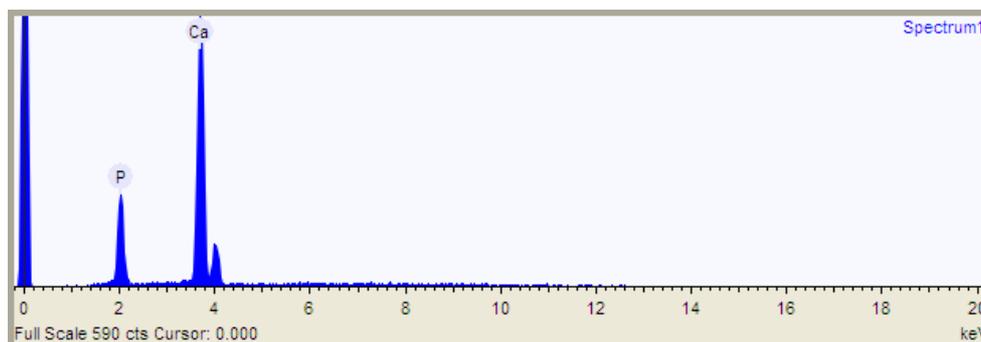


Figura 5.9 – Espectroscopia de Energia Dispersiva da HA.

A Figura 5.10 apresenta a morfologia do pó de HA. Na Figura 5.10a podem ser observados grandes aglomerados que atingem 50 μm , esses aglomerados são constituídos de partículas nanométricas, Figura 5.10b. Estes dados estão de acordo com o descrito por RIGO *et al.*, (2007) e MARCHI *et al.* (2007) que relataram pós de fosfato de cálcio em escala submicrométrica obtidos após reação de precipitação. Comparando a morfologia da HA com a do gesso hemihidratado, Figura 5.3, podemos verificar que a morfologia do pó foi modificada evidenciando a conversão do gesso hemihidratado.

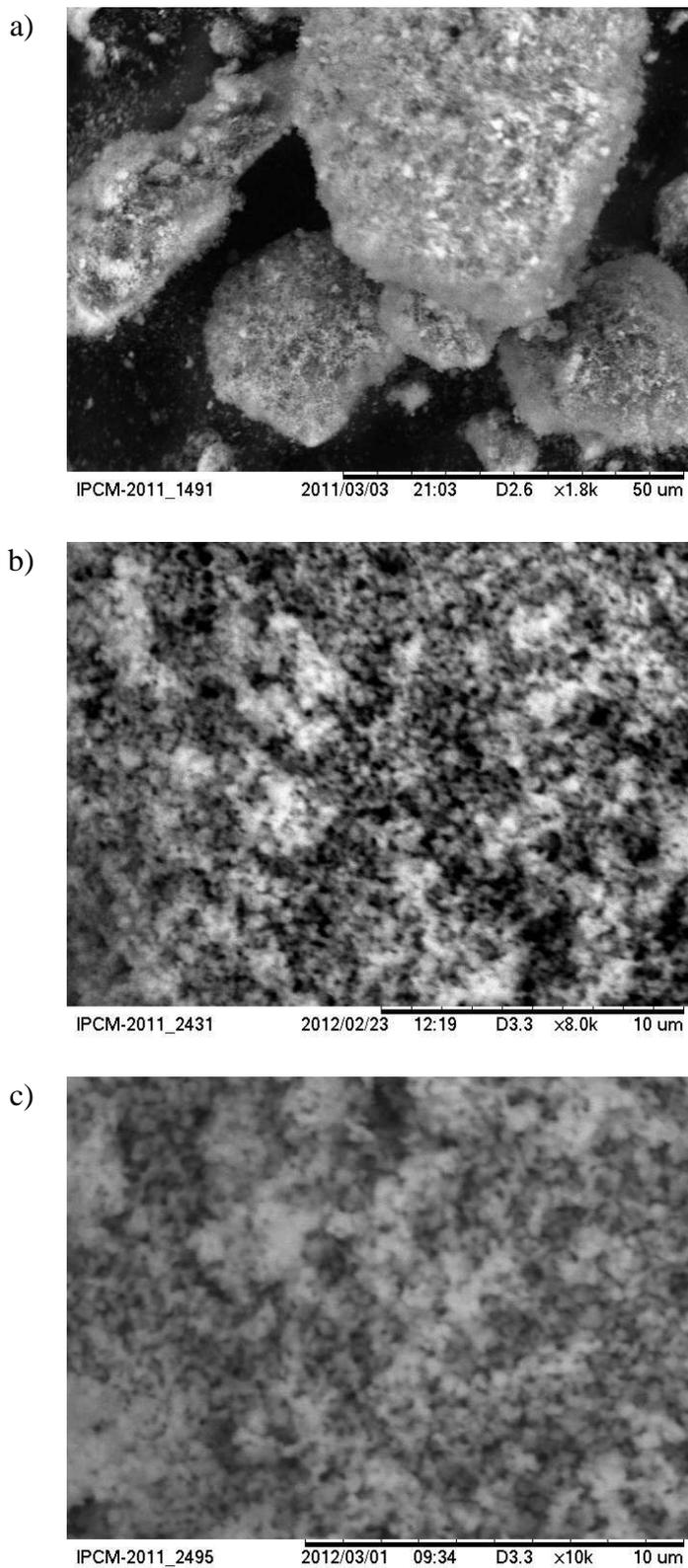


Figura 5.10 – Micrografia do pó de HA a) após conversão e após calcinação por b) 2h e c) 4h.

5.3 Propriedades dos corpos sinterizados

Neste item verifica-se a retração volumétrica, porosidade, propriedades mecânicas e análise em FCS dos corpos sinterizados.

5.3.1 Retração volumétrica, densidade/porosidade

Para caracterizar o processo de sinterização para todas as temperaturas utilizadas foram medidas a retração volumétrica e a porosidade dos corpos após sinterização. Na Figura 5.11 pode-se observar que a retração volumétrica aumentou com o aumento da temperatura de sinterização alcançando $47,5 \pm 1\%$ para o material que foi sinterizado a 1300°C . Com o aumento do tempo de calcinação pode-se observar um efeito contrário para 1100°C e 1200°C . Maiores tempos de calcinação promovem menores níveis de retração volumétrica. A mínima retração obtida foi de $9,1 \pm 0,8\%$ para o material que foi calcinado por 4 horas e sinterizado a 1100°C .

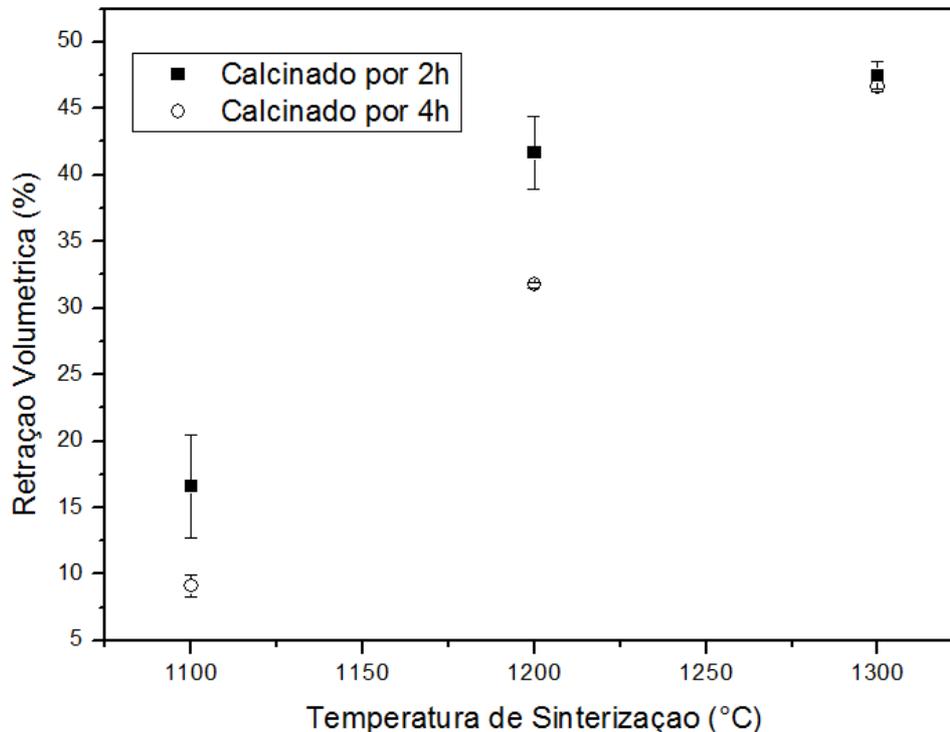


Figura 5.11 – Retração volumétrica em função da temperatura de sinterização e do tempo de calcinação.

A porosidade do material comportou-se de forma inversa. A maior porosidade média, 45,4 %, ocorreu para corpos que foram calcinados por 4 horas e sinterizados a 1100°C e a mínima, 7,2%, para corpos sinterizados a 1300°C conforme pode ser visto na Figura 5.12.

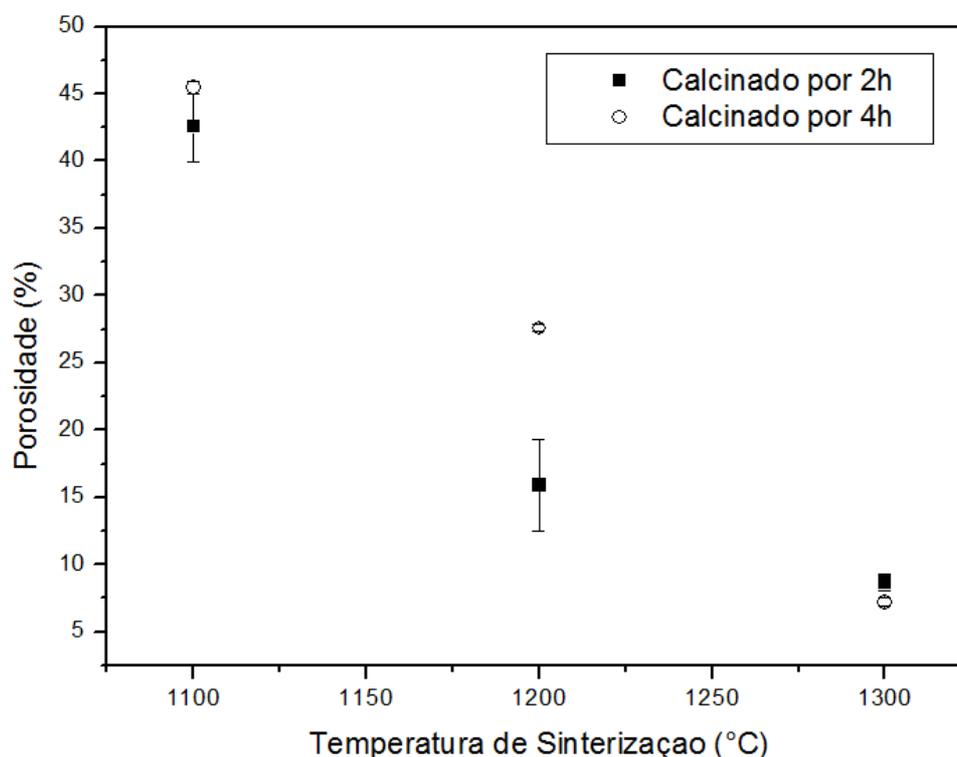


Figura 5.12 – Porosidade em função da temperatura de sinterização e do tempo de calcinação.

5.3.2 Propriedades Mecânicas

O comportamento mecânico das amostras após a sinterização foi verificado e tanto a resistência à compressão (σ_C) quanto a resistência à flexão (σ_F) aumentaram com o aumento da temperatura de sinterização. Na Figura 5.13 estão apresentadas as resistências à compressão das cerâmicas densas de HA. Os valores máximos de resistência foram alcançados para as cerâmicas sinterizadas a 1300°C que atingiram

$118,4 \pm 25,7$ MPa enquanto que as amostras sinterizadas a 1100°C atingiram somente $31,1 \pm 9,6$ MPa. O aumento do tempo de calcinação promoveu uma diminuição da resistência à compressão, provavelmente relacionada com a diminuição da retração volumétrica e conseqüente aumento da porosidade.

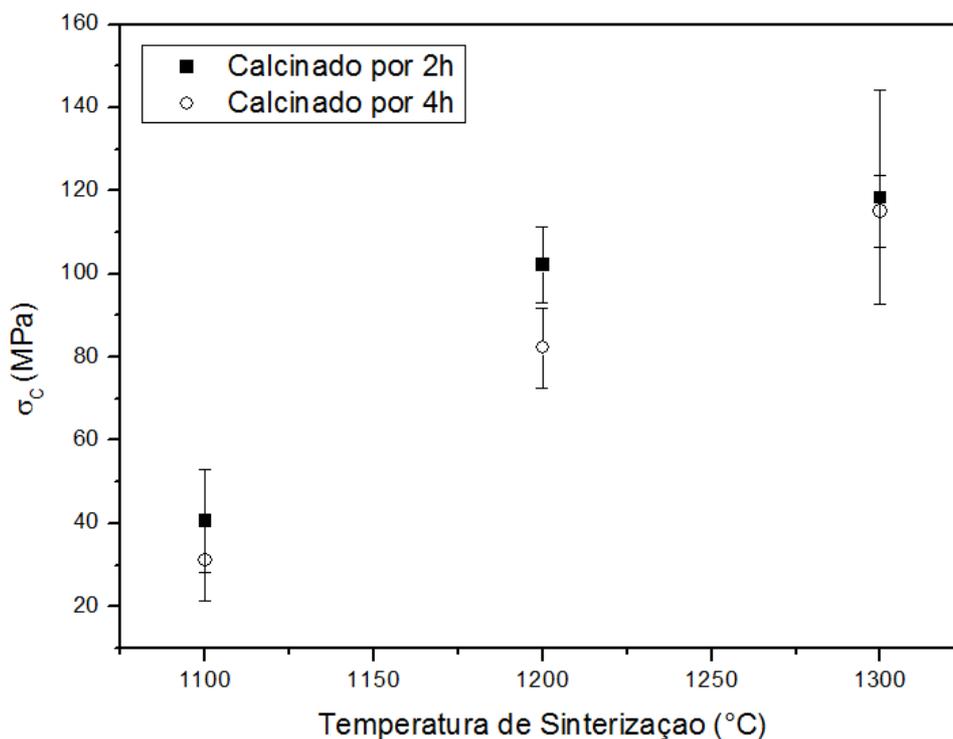


Figura 5.13 – Resistência à compressão dos corpos densos de HA em função da temperatura de sinterização e do tempo de calcinação.

Os valores de resistência a flexão mostrados na Figura 5.14 confirmam os resultados encontrados para a resistência à compressão, onde pode-se observar um aumento da resistência com o aumento da temperatura de sinterização. No entanto, as amostras que atingiram os maiores valores de resistência foram as calcinadas por 4 horas e sinterizadas a 1300°C que atingiram $61,0 \pm 15,6$ MPa, mostrando que o aumento do tempo de calcinação apresentou um efeito benéfico nesta propriedade.

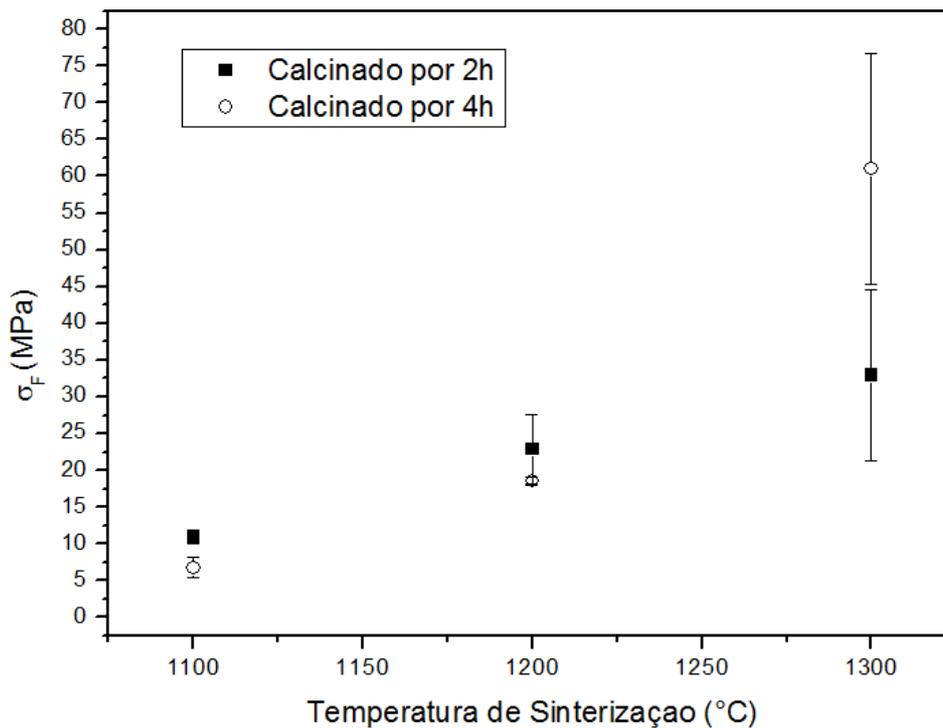


Figura 5.14 – Resistência à flexão em função da temperatura de sinterização e do tempo de calcinação.

Outra propriedade medida foi a microdureza Vickers, mostrada na Figura 5.15. Assim como para a resistência, a dureza aumentou com o aumento da temperatura de sinterização e diminuiu com o aumento do tempo de calcinação. O menor valor de microdureza Vickers foi $44,9 \pm 12,7$ HV que ocorreu para os materiais calcinados por 2 e 4 horas e sinterizados a 1100°C e o maior foi $654,3 \pm 30$ HV que foi medido nos corpos que foram calcinados por 2 horas e sinterizados a 1300°C .

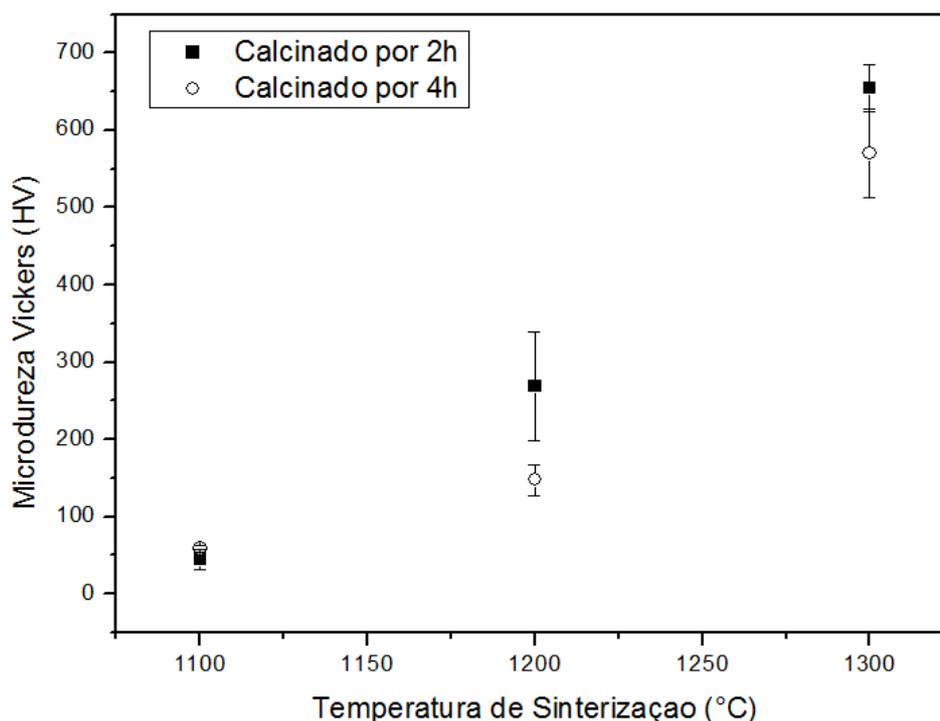


Figura 5.15 – Microdureza Vickers em função da temperatura de sinterização e do tempo de calcinação.

Analisando-se as superfícies de fratura para os corpos densos (Figura 5.16), pode-se verificar que nas amostras sinterizadas a 1100°C, Figura 5.16 Ia e 5.16 IIa, observa-se formação de fratura intergranular diretamente na região de formação dos pescoços de sinterização. Pode-se observar também a presença de uma grande quantidade de poros independente do tempo de calcinação dos pós. Com o aumento da temperatura de sinterização o efeito do tempo de calcinação dos pós torna-se mais evidente, de modo que para as amostras sinterizadas a 1200°C pode-se observar uma fratura do tipo mista, Figuras 5.16 Ib e 5.16 IIb, apresentando regiões de fratura intergranular e regiões de fratura transgranular. Pode-se observar também que as amostras produzidas a partir de pós calcinados por 2 horas apresentam menor quantidade de poros (Figura 5.16 Ib). Após sinterização a 1300°C pode-se observar uma fratura tipicamente transgranular para as amostras obtidas com pós calcinados por 2 horas, Figura 5.16 Ic. No entanto as amostras obtidas com pós calcinados por 4 horas apresentam ainda regiões de fratura intergranular, Figura 5.16 IIc. Independente do tempo de calcinação praticamente não foram observadas a presença de poros nas amostras sinterizadas a 1300°C.

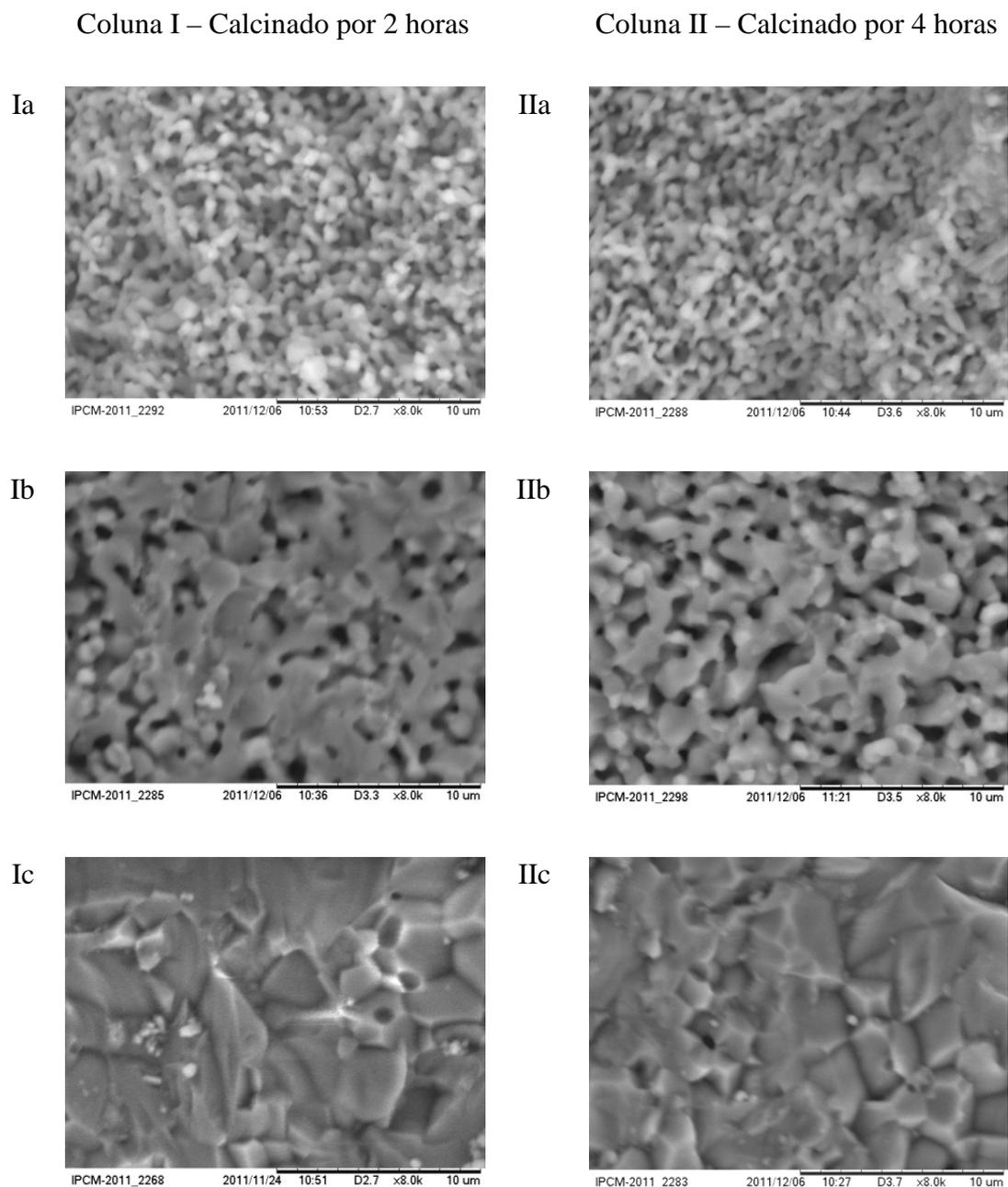


Figura 5.16 – Superfícies de fratura das amostras obtidas a partir do pó calcinado a 900°C por 2 e 4 horas e sinterizados, a 1100°C, 1200°C e 1300°C, de **a a c**, respectivamente.

As microestruturas dos corpos densos mostradas na Figura 5.17 confirmam os resultados de porosidade mostrados na Figura 5.12. A medida que aumenta-se a temperatura de sinterização diminui-se a porosidade dos corpos cerâmicos de HA. As

amostras sinterizadas a 1100°C apresentam uma grande presença de poros, Figuras 5.17 Ia e 5.17 IIa. Estas amostras apresentam também grãos com tamanho médio em torno de 0,5 μm independente do tempo de calcinação dos pós.

O aumento da temperatura de sinterização para 1200°C promove um aumento do tamanho médio de grão que passa a ser de 0,71 μm para as amostras produzidas com pó calcinado por 2 horas e de 0,91 μm para as amostras produzidas com pós calcinados por 4 horas, Figuras 5.17 Ib e 5.17 IIb, respectivamente. Uma diminuição na quantidade de poros também pode ser observada, corroborando com os resultados da porosidade.

Temperaturas de sinterização de 1300°C promovem um sensível aumento no tamanho de grão que passa a apresentar um tamanho médio de 1,82 μm para as amostras produzidas com pó calcinado por 2 horas e 2,86 μm para as amostras calcinadas por 4 horas, Figuras 5.17 Ic e 5.17 IIc. Pode-se ver aqui que as amostras calcinadas por 2 horas apresentam tamanho de grão claramente menor. As amostras sinterizadas a 1300°C apresentam também uma superfície praticamente livre de poros independente do tempo de calcinação dos pós.

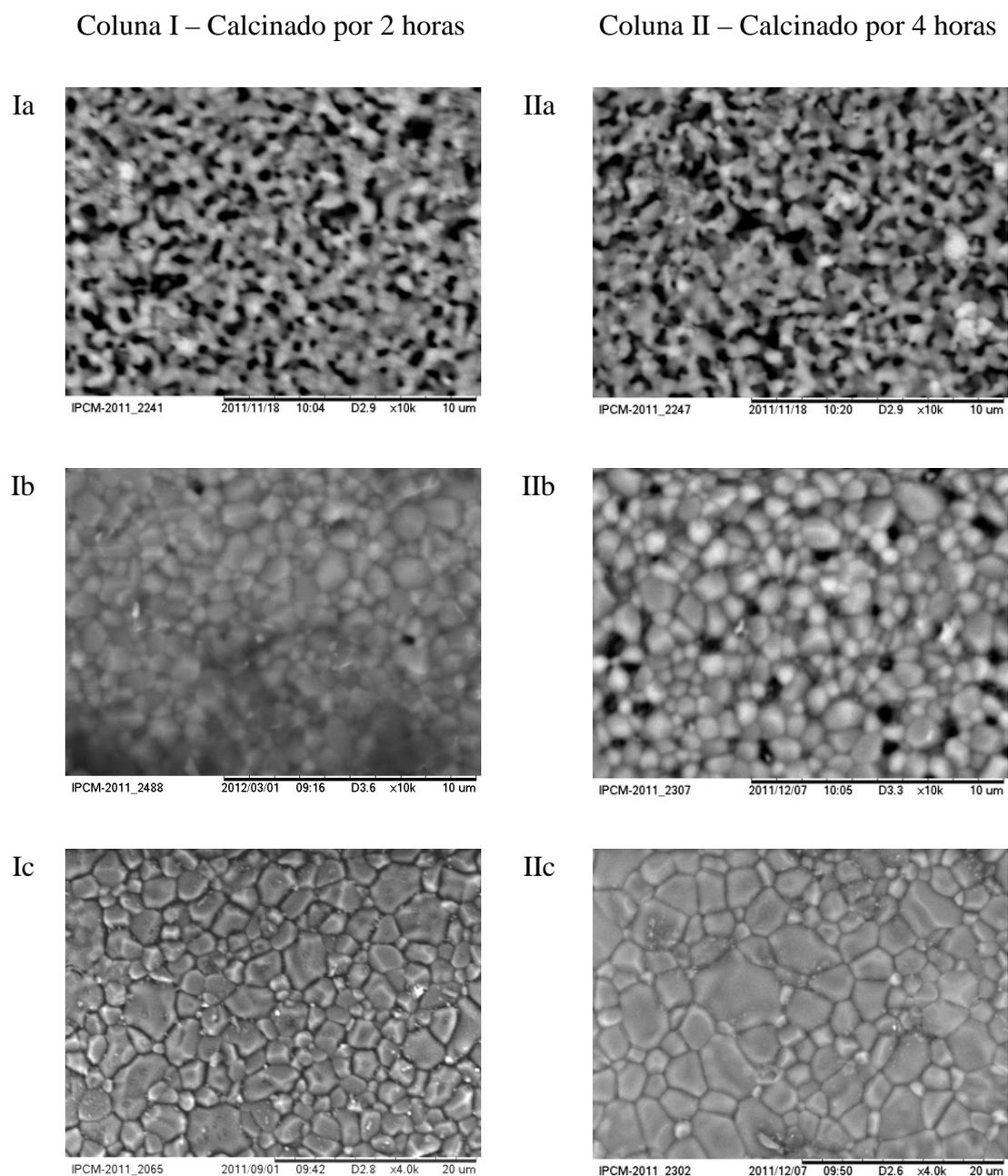


Figura 5.17 – Microestrutura das amostras obtidas a partir do pó calcinado a 900°C por 2 e 4 horas e sinterizados, a 1100°C, 1200°C e 1300°C, de **a** a **c**, respectivamente.

5.3.3 Comportamento das amostras em Fluido Corpóreo Simulado - FCS

Para simular o comportamento das amostras em ambiente corpóreo foram feitas análises *in vitro* utilizando FCS, onde foram avaliadas as propriedades mecânicas e a morfologia superficial após diferentes tempos de contato. Somente foram ensaiados corpos que foram produzidos com pós calcinados por 2 horas, pois estes apresentaram melhores propriedades.

Para melhor avaliar o efeito do contato com FCS na resistência mecânica dos corpos sinterizados de HA, os valores das resistências à flexão dos corpos foram normalizados de maneira que para 1 dia em FCS o σ_F dos corpos sinterizados às três temperaturas são iguais a 1 de acordo com a Figura 5.18, onde pode ser visto que não ocorreu variação de resistência para os corpos após um dia de contato com FCS. No entanto após 7 dias pode ser visto um claro efeito do tempo de contato nas amostras. As amostras sinterizadas a 1100°C e 1200°C apresentaram decréscimo da resistência à flexão enquanto que as amostras sinterizadas a 1300°C apresentaram aumento de σ_F . Após 28 dias de exposição percebeu-se uma estabilização na resistência a flexão dos corpos sinterizados a 1100 °C, uma queda na resistência dos corpos sinterizados a 1200 °C e um aumento de resistência dos corpos sinterizados a 1300 °C.

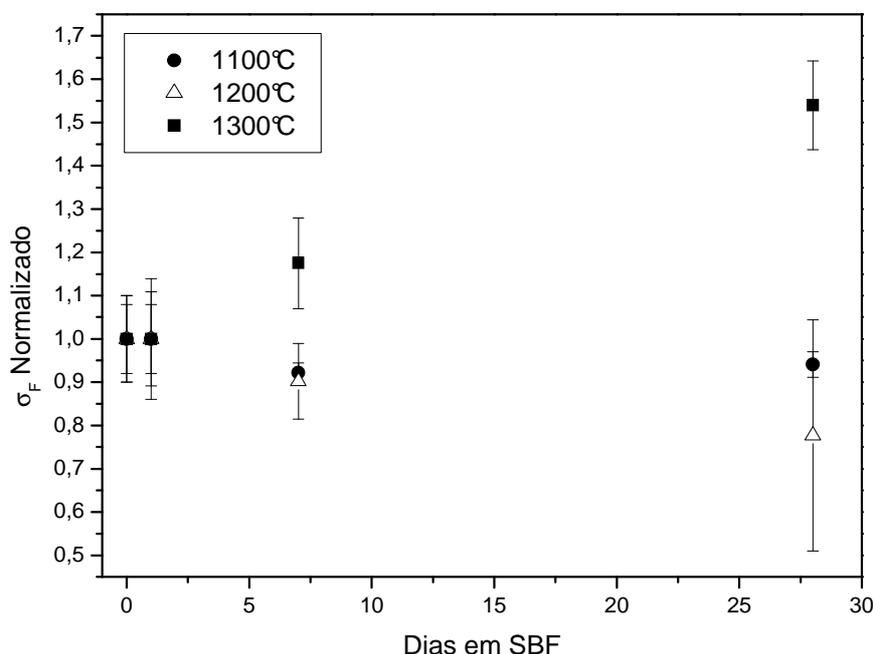


Figura 5.18 – Tensões de flexão normalizadas dos corpos de prova que permaneceram em FCS por 1, 7 e 28 dias.

As Figuras 5.19, 5.20 e 5.21 mostram as superfícies dos corpos sinterizados a 1100°C, a 1200°C e a 1300°C respectivamente, após 1, 7 e 14 dias em contato com FCS, onde pode ser visto que ocorreu a deposição de um material na superfície das amostras. Com o aumento do tempo de contato ocorreu o aumento da ocorrência de deposição. Após 1 dia percebeu-se o aparecimento de alguns pontos de HA cristalizados na superfície, Figuras 5.19a, 5.20a e 5.21a. A ocorrência de HA cristalizada na superfície aumentou com 7 dias de contato, Figuras 5.19b, 5.20b e 5.21b. Por fim após 14 dias de contato com FCS a HA cobriu totalmente, ou quase totalmente as superfícies, Figuras 5.19c, 5.20c e 5.21c. O espectro de EDS do novo material depositado, Figura 5.22, na superfície das amostras apresentou-se semelhante ao do material de base, mostrando a precipitação de HA.

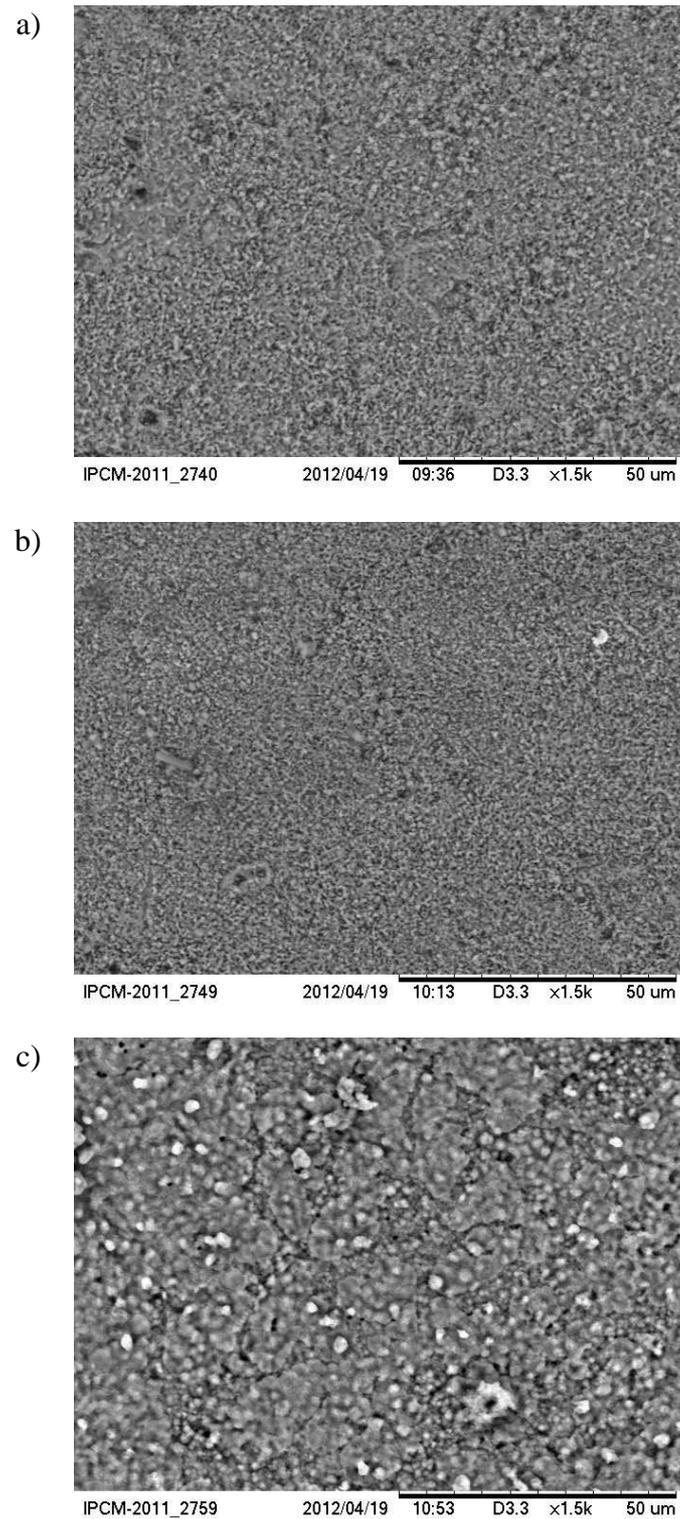


Figura 5.19 – Micrografia das superfícies de corpos cerâmicos de HA sinterizados a 1100°C que foram submetidos a repouso em FCS por a) 1 dia b) 7 dias e c) 14 dias.

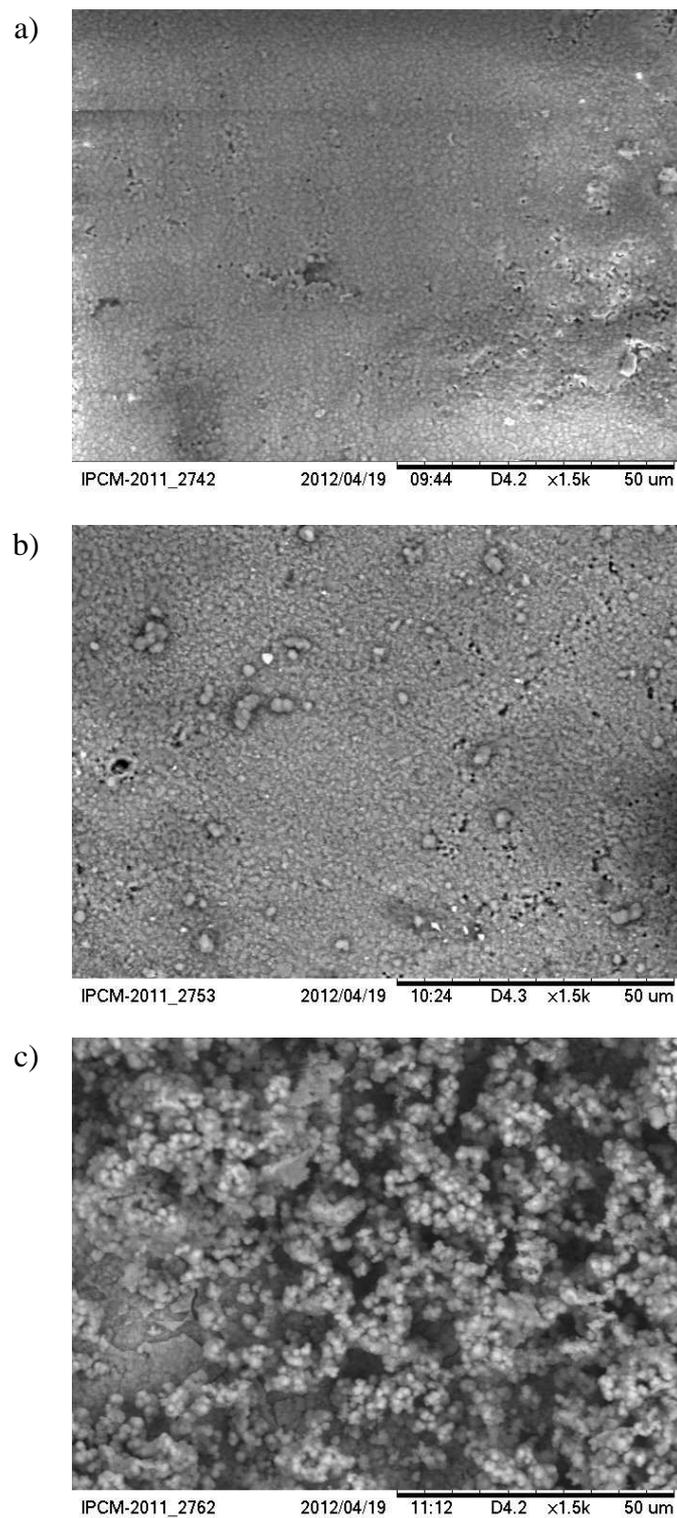


Figura 5.20 – Micrografia das superfícies de corpos cerâmicos de HA sinterizados a 1200°C que foram submetidos a repouso em FCS por a) 1 dia b) 7 dias e c) 14 dias.

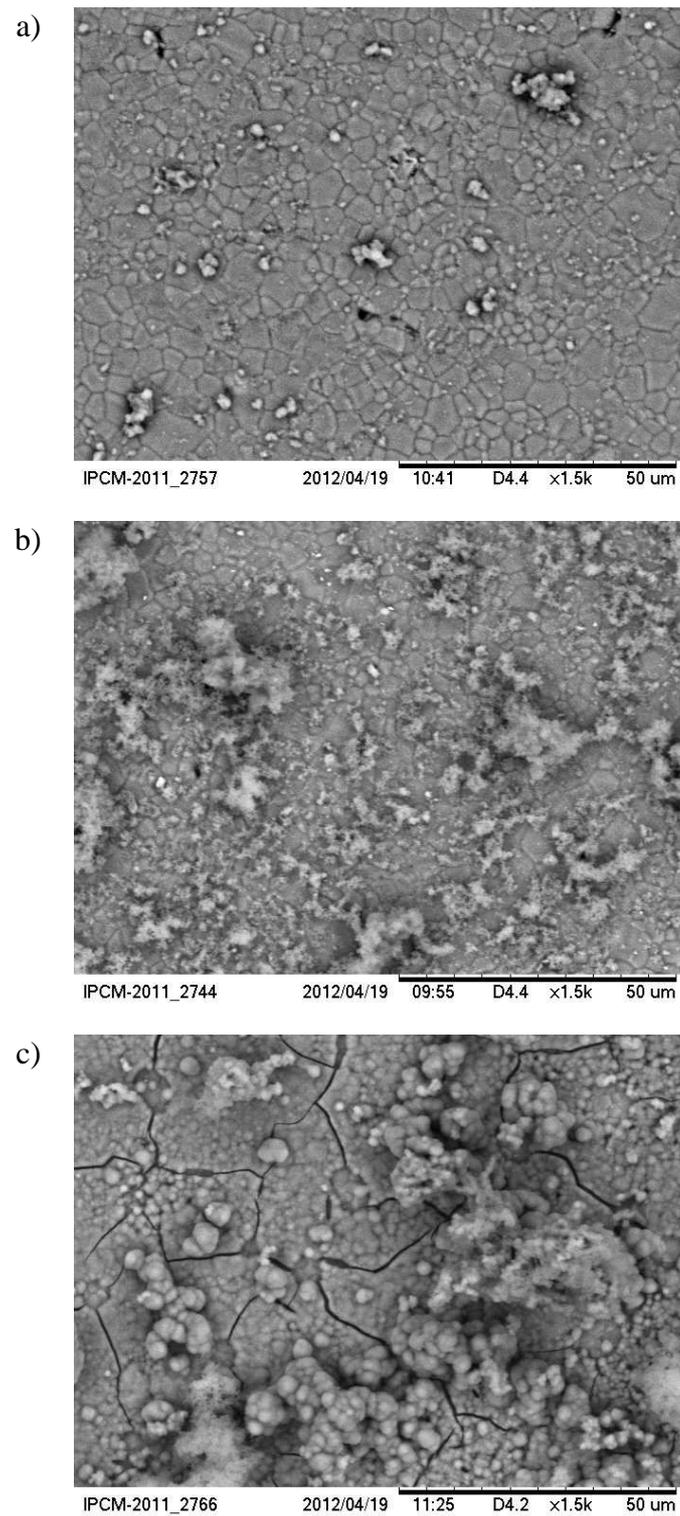


Figura 5.21 – Micrografia das superfícies de corpos cerâmicos de HA sinterizados a 1300°C que foram submetidos a repouso em FCS por a) 1 dia b) 7 dias e c) 14 dias.

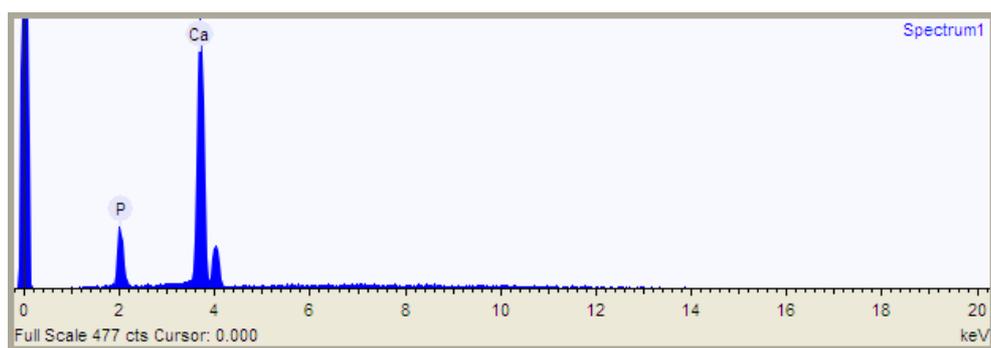


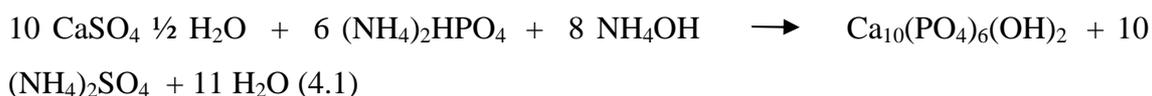
Figura 5.22 – EDS da região dos depósitos de HA no corpo de HA sinterizado a 1200°C após contato com FCS por 14 dias.

6. Discussão

Apresenta-se neste capítulo as discussões inerentes aos resultados alcançados neste trabalho de pós-graduação sobre produção e caracterização de fosfatos de cálcio produzidos a partir do gesso.

6.1 Conversão do gesso hemihidratado em HA

Como observado nos espectros de raios X, Figuras 5.1 e 5.5, assim como nos espectros do FTIR, Figuras 5.2 e 5.7, e nos picos dos EDS, Figuras 5.4 e 5.9, pode-se observar que todos os íons sulfato (SO_4^{2-}) do gesso foram substituídos pelos íons fosfato promovendo a conversão do gesso hemihidratado em fosfato de cálcio. Esse processo ocorre seguindo a reação (4.1):



Durante a produção da hidroxiapatita ocorre a formação de ácido sulfúrico que provoca uma redução do pH da reação, exigindo a adição constante de hidróxido de amônio para promover o controle da reação a valores acima de 9,5. O ácido sulfúrico é neutralizado com o hidróxido de amônio formando o sulfato de amônio. A produção contínua de ácido sulfúrico tende a promover regiões de pH abaixo dos valores controlados. Estudos realizados em escala de laboratório com sínteses para produção de 2 gramas de HA mostraram que a produção deste material com alta pureza é possível (PEREIRA, 2010). No entanto, no presente trabalho, foi utilizado um reator de 20 litros para produção de 100 gramas de HA, onde provavelmente ocorreu a formação de regiões de baixo pH que promoveram a formação de HA deficiente em cálcio, que após a calcinação resultou na formação de um composto bifásico de HA e β -TCP, conforme relatado por MARCHI *et al* (2007) e DESCAMPS *et al.* (2007).

No gráfico da concentração das espécies $\text{H}_x\text{PO}_4^{3-x}$, mostrado na Figura 6.1 pode-se observar que para um valor de pH igual a 9,5, temos uma concentração praticamente de 100% da espécie HPO_4^{2-} que está normalmente relacionada com a produção de hidroxiapatita deficiente em cálcio ($\text{Ca}_{10-x}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{HPO}_4)_x(\text{OH})_{2-x}$) para $0 \leq X \leq 1$ que após calcinação é convertida em β -TCP (DANTAS, 2009). De modo que vários

trabalhos relatam a produção de hidroxiapatita para reações realizadas a valores de pH maiores que 9,5, sendo que reduções nestes valores promovem a formação de β -TCP após calcinação (DANTAS, 2009; DESCAMPS *et al*, 2007; LEGEROS, 1991; DESTAINVILLE *et al*, 2003)

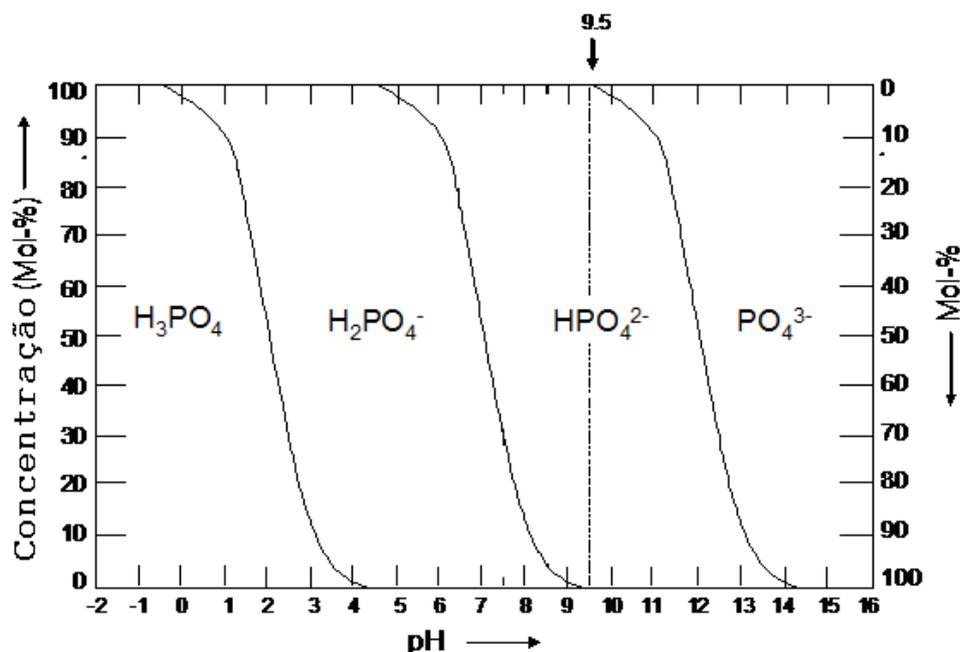


Figura 6.1 – Relação entre o valor do pH e a concentração dos íons de fosfato (HOLLEMANN, 1985).

6.2 Comparação das propriedades Mecânicas da HA

As resistências a compressão (σ_C) e flexão (σ_F) dos corpos cerâmicos de HA além das medições de microdureza obtidas neste trabalho corroboram com os dados da literatura, pois para corpos com porosidade de $7,6 \pm 0,3\%$ obteve-se resistência a compressão de $118,4 \pm 25,7$ MPa, valor que está entre 100 e 200 MPa relatado por HENCH (1993). A resistência a flexão de $61 \pm 15,6$ MPa é menor que 100 MPa também de acordo com HENCH (1993) e dureza variando de $44,9 \pm 12,7$ a $654,3 \pm 30$ HV dependendo da temperatura de sinterização e porosidade. O valor fornecido por HENCH (1993) foi de 500 HV.

Segundo MAIA (2010) a hidroxiapatita densa pode atingir 600 MPa de resistência à compressão. As amostras mais densas produzidas com gesso só atingiram $118,4 \pm 25,7$ MPa.

Para materiais muito porosos (65-95%), KWON *et al* (2002) obtiveram, para resistência à compressão de HA, 0,3 a 3,3 MPa. As amostras mais porosas deste trabalho tinham $45,7 \pm 0,4$ % de porosidade e alcançaram $31,1 \pm 9,6$ MPa de resistência a compressão.

A propriedade mecânica das amostras seguiu um comportamento inverso ao da porosidade onde as amostras mais densas apresentaram melhores valores de resistência a flexão, compressão e dureza.

6.3 Efeito do tempo de calcinação dos pós e da temperatura de sinterização nas propriedades dos corpos rígidos

Devido às maiores resistências mecânicas alcançadas, somente as amostras feitas com pós calcinados por 2 h foram avaliadas em FCS, onde pode ser visto um nítido efeito da temperatura de sinterização no comportamento *in vitro* das amostras. Sobre este assunto, análise *in vitro*, verifica-se um maior esclarecimento no sub-ítem 6.4.

Com o aumento do tempo de calcinação ocorre o aumento do tamanho médio de partícula do pó, Figura 5.10, fenômeno este relacionado com o consumo da energia superficial livre do pó. Com isso o pó passa a possuir menos energia disponível para o processo de sinterização, fazendo com que as amostras produzidas com este pó apresentem uma menor densificação, como pode ser visto na Figura 5.12.

O aumento da temperatura de sinterização promoveu uma maior densificação das amostras em torno de 93%. Para as temperaturas de sinterização de 1100°C e 1200°C um maior efeito da temperatura de calcinação dos pós pôde ser observado, de modo que as amostras produzidas com pós calcinados por 4h apresentaram maior quantidade de poros e maiores tamanhos médios de grãos. Sinterização a 1300°C promoveram uma total densificação das amostras, sendo que as amostras produzidas com pós calcinados

por 4 horas apresentaram um tamanho médio de grão maior que o das amostras produzidas com pós calcinados por 2 horas.

A justificativa para o resultado do ensaio de flexão dos corpos que foram produzidos com pós calcinados por 4 horas e sinterizados a 1300°C terem apresentado maior resistência a flexão que os que foram produzidos com pós calcinados por 2 horas e sinterizados a 1300°C, Figura 5.14, é que os corpos produzidos com pós calcinados por 4 horas apresentaram uma distribuição bimodal dos grãos quando visto em microscópio, Figura 5.17 IIc. Corpos que possuem distribuição bimodal de grãos tendem a resistir mais aos esforços de tração. Como se tratou de ensaio de flexão, houve uma combinação de esforços de tração e de esforços de compressão.

Conforme já visto no item 6.2 a propriedade mecânica das amostras seguiu um comportamento inverso ao da porosidade onde as amostras mais densas apresentaram melhores valores de resistência a flexão, compressão e dureza. Este comportamento pode ser previsto segundo a equação 6.1 (RYSHKEWITCH, 1953) que relaciona a porosidade (P) de um corpo com sua resistência mecânica (σ) a partir da relação exponencial:

$$\sigma = \sigma_0 e^{-bP} \quad (6.1)$$

Onde o parâmetro b é uma constante que depende do material e do tipo de carga que esta sendo aplicada no material, σ_0 é a resistência teórica do corpo livre de poros e P varia ente 0 e 1.

DE GROOT *et al* (1990) encontrou que um valor de $b = 5$ seria o ideal para cerâmicas de fosfato de cálcio submetidas a compressão. Estes dados corroboram com os resultados encontrados por DANTAS (2009) que relatou um b igual a 5 como sendo o mais adequado para cerâmicas de β -TCP. RICE (1996) relatou que valores de b igual à 9 geram a melhor curva para prever a resistência a flexão em corpos cerâmicos de zircônia. Assim como DANTAS (2009) também relatou o mesmo valor de b para prever a resistência à flexão do β -TCP. A relação entre a resistência à compressão e a porosidade para os corpos de HA produzidos com gesso hemihidratado assim como as curvas de ajuste segundo a equação de RYSHKEWITCH podem ser vistas na Figura 6.2

onde os valores de σ_0 foram calculados utilizando a equação 6.1 e a resistência σ_c da amostra mais densa.

Pode-se verificar que tanto para a resistência à flexão quanto para a resistência à compressão, os valores medidos ficaram acima da curva obtida utilizando-se os valores de b listados na literatura. Deste modo foi feita um ajuste para os melhores valores de b para os pontos medidos, onde foi encontrado um $b = 4$ como sendo ideal para a resistência a compressão e um $b = 7$ para a resistência a flexão. Ambas as curvas estão representadas pela linha contínua na Figura 6.2. Estes valores de b menores mostram que existe uma tendência menor de variação da resistência com o aumento da porosidade, para as amostras deste trabalho.

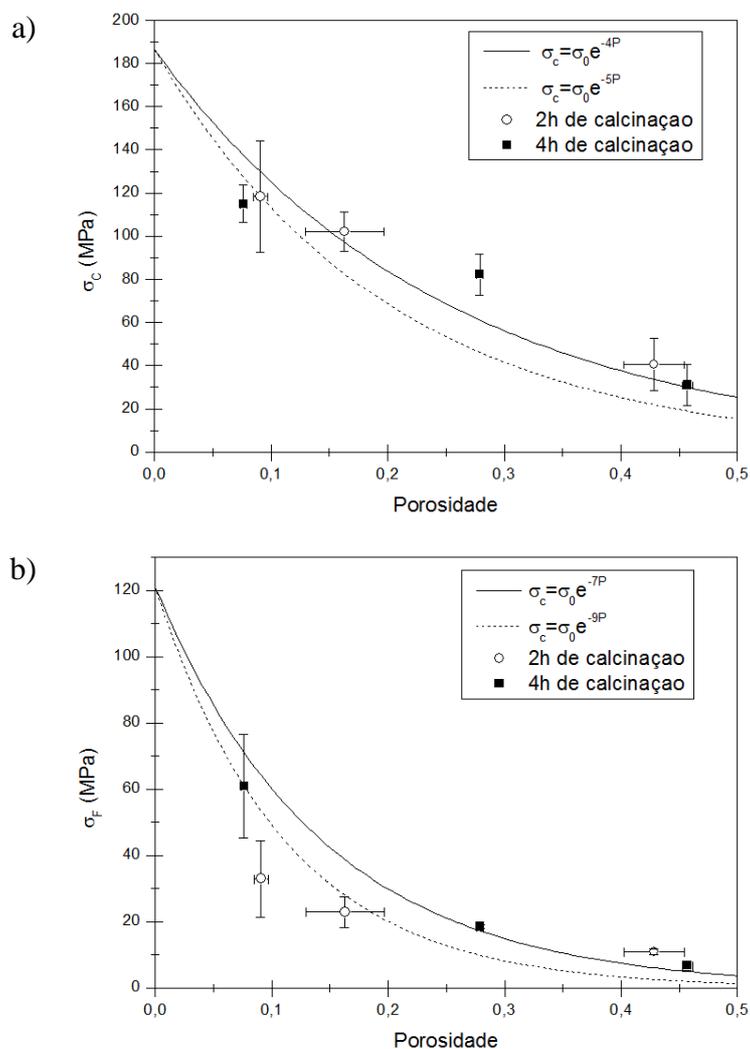


Figura 6.2 – Dependência da resistência com a porosidade dos corpos rígidos a) para a resistência à compressão e b) para a resistência à flexão.

6.4 Análises *in vitro* em FCS

O FCS é uma solução que é preparada para mimetizar o plasma sanguíneo. É uma forma de tentar prever como um biomaterial vai se comportar no ser vivo. Esta é uma ótima forma de minimizar o número de experiências com cobaias (KOKUBO, 2006).

Continuando a pequena introdução no sub-ítem 6.3, sobre análises *in vitro*, conforme já foi dito, devido às maiores resistências mecânicas alcançadas, somente as amostras feitas com pós calcinados por 2 h foram avaliadas em FCS, onde pode ser visto um nítido efeito da temperatura de sinterização no comportamento *in vitro* das amostras. As amostras sinterizadas a 1100°C e a 1200°C apresentaram tendência de queda das propriedades mecânicas após imersão em FCS, enquanto que as amostras sinterizadas a 1300°C apresentaram uma tendência de aumento da resistência, mostrando um forte efeito da porosidade na integridade das amostras após implante.

Corpos porosos apresentam maior área de contato do fluido com o corpo rígido, promovendo uma maior interação entre os íons presentes na solução. Análises realizadas por DANTAS (2009) mostraram que a queda da resistência mecânica está normalmente relacionada com a dissolução dos materiais, principalmente na região do contorno de grão. O contorno de grão apresenta maior concentração de defeitos pontuais assim como concentração de impurezas. Estas impurezas diminuem a energia livre do interior do grão aumentando a energia da interface, tornando a região do contorno mais susceptível ao ataque químico (KINGERY, 1984). No entanto, a análise microestrutural das amostras não pôde ser conclusiva com relação a presença de dissolução na região do contorno de grão das amostras sinterizadas a 1100°C e 1200°C.

A capacidade de ligação óssea de um material é freqüentemente avaliada pela capacidade de formação de apatita em sua superfície quando submetido a FCS (KOKUBO, 2006). Avaliando a micrografia da superfície após a imersão em FCS, pôde-se constatar que todas as amostras sinterizadas, tanto a 1100°C, como a 1200°C e a 1300°C apresentaram a precipitação de hidroxiapatita nas suas superfícies, portanto o material produzido possui boa capacidade de ligação óssea. A quantidade da deposição

aumentou com o aumento dos dias de imersão em FCS. Análise elementar via EDS mostrou a presença dos elementos fósforo e cálcio.

Num trabalho de MÜLLER e MÜLLER (2006), soluções de FCS foram preparadas com misturas de soluções concentradas estáveis, que aumentam a reprodutividade dos ensaios *in vitro* devido a insignificantes alterações do pH durante suas preparações. A alta estabilidade do FCS produzido permitiu a formação de hidroxiapatita nas superfícies dos materiais bioativos sem o efeito negativo de precipitações espontâneas.

As amostras sinterizadas à 1300°C apresentaram uma tendência ao aumento da resistência com o aumento dos dias de imersão. Como estas amostras apresentam alto grau de densificação e cristalinidade seria esperada uma tendência dos valores permanecerem constantes, no entanto, o aumento das propriedades pode estar relacionado com a formação de cristais dentro dos poros, inibindo o efeito negativo destes na resistência do material. Segundo SANTOS, (2002), a imersão de corpos sólidos de cimento de fosfato em FCS, apresentou maior resistência à compressão após 7 dias, porém foi verificado na microestrutura das amostras a formação de um precipitado globular.

7. Conclusão

É possível a produção de uma mistura bifásica de hidroxiapatita e β -TCP em larga escala utilizando um reator de 20 litros e controlando-se a velocidade de agitação, a velocidade de adição do fosfato de amônio dibásico, o pH da solução e o tempo de repouso da solução após a síntese.

Controle do pH da solução em 9,5 levou a produção com alto grau de repetitividade de um fosfato de cálcio bifásico contendo 84,76 % HA e 15,24 % β -TCP.

A temperatura de sinterização é um parâmetro muito importante no processo de produção de corpos cerâmicos de HA. Pois a medida que se aumenta esse parâmetro, aumentam-se as propriedades mecânicas das cerâmicas, mas por outro lado se diminui a porosidade delas, fator muito importante caso se deseje produzir próteses devido a necessidade de vascularização.

Tempos de calcinação maiores levaram a um maior tamanho médio de partícula que produziram amostras mais porosas e conseqüentemente com menores propriedades mecânicas, quando comparadas a amostras produzidas com pós calcinados por menos tempo.

A variação da resistência mecânica com o aumento da porosidade pode ser modelada a partir da relação exponencial descrita por Ryshkewitch. No entanto os valores de b mais adequados para este trabalho foram $b = 4$ para resistência a compressão e um $b = 7$ para a resistência a flexão.

A partir da deposição de HA nas superfícies dos corpos de prova submetidos a FCS, pôde-se concluir que o fosfato de cálcio bifásico produzido possui boa capacidade de ligação óssea.

8. Referências Bibliográficas

ARANHA, I. B.; OLIVEIRA, C. H.; Caracterização Mineralógica de Minérios Brasileiros de Gipsita. In: XIX ENTMMME, 2002, Recife. **Anais eletrônicos Recife: 2002** Disponível em: <http://www.cetem.gov.br/publicacao/CTs/CT2002-173-00.pdf>. Acesso em: 14 mar. 2012.

BRINKER, C. J. e SCHERER, G. W. Sol Gel Glass: Gelation and Gel Structure. **Journal of Non-Crystalline Solids**. v. 3, p. 301-322, 1985.

CHANG, B. S. et al. Osteoconduction at porous hydroxyapatite with various pore configurations. **Biomaterials**. v.21, p.1291-98, 2000.

COSTA, A. et al. Hidroxiapatita: obtenção, caracterização e aplicações. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, Campina Grande - PB, v. 4, n. 3, p. 29-38, nov. 2009.

DANTAS, A. C. S. **Mechanische Eigenschaften von Mg-dotierten β -Tricalciumphosphat-Biokeramiken**. 2009.130p. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – FAU, Erlangen Nuremberg, Alemanha, 2009.

DE GROOT. et al. **Chemistry of Calcium Phosphate Bioceramics in** Vol. 11, , Edited by T. Yamamuro, L. L. Hench, and J. Wilson. CRC Press, Boca Raton, FL, 1990.

DESCAMPS, M. et al. Effects of powder stoichiometry on the sintering of β -tricalcium phosphate. **Science Direct - Journal of the European Ceramic Society**, v.27, p. 2401-2406, 2007.

DESTAINVILLE, A. et al. Synthesis, characterization and thermal behaviour of apatitic tricalcium phosphate. **Mat. Chem. and Phys.** v.80, p.269-277, 2003

DOROZHKIN, S. V.; Calcium Orthophosphates in Nature, Biology and Medicine. **Materials**, v. 2, p.399-498, 2009.

ELLIOT, J. C. Structure and chemistry of the apatites and other calcium orthophosphates. In: Studies in inorganic chemistry, vol. 18 Amsterdam: Elsevier, 1994.

FENG, W. et al. Synthesis of nanocrystalline hydroxyapatite powders in stimulated body fluid. **Journal of Materials Science**. v.40, p.2073 – 2076, 2005

GOUVEIA, D. S. **Obtenção de pós nanométricos de Hidroxiapatita sintetizados com magnésio utilizando ultra-som**. 2008. 123p. Tese (Doutorado em Ciências) - Instituto de Pesquisas energéticas e nucleares, São Paulo, 2008.

HANDSCHIN, R. G.; STERN, W. B. X-ray diffraction studies on the lattice perfection of human bone apatite (Crista Iliaca) **Bone**. v.16, p.S355-S363, 1995.

HATTORI, T.; LWADATE, Y. Hydrothermal Preparation of Calcium Hydroxyapatite Powders. **Journal of the American Ceramic Society**. v. 73, p.1803-1805, 1990.

HENCH, L. L. Bioceramics: from concept to clinic. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 74, n. 7, p.1487-1510, 1991.

HENCH, L. L. Biomaterials: a forecast for the future. **Biomaterials**, v.19, p.1419-1423, 1998.

HENCH, L. L.; WILSON, J. **An Introduction to Bioceramics**. Florida, v. 1, p. 370, 1993.

HOLLEMANN, A.F.; WIBERG, N. **Lehrbuch der Anorganische Chemie**. Walter de Gruyter, Berlin, 1985.

JONÁSOVÁ, L. et al. Biomimetic apatite formation on chemically treated titanium. **Biomaterials**, v: 25 p.1187-1194, 2004.

KATSUKI, K.; FURUTA, S. Microwave- versus Conventional-Hydrothermal Synthesis of Hydroxyapatite Crystals from Gypsum. **Journal Communications of the American Ceramic Society**. v. 82, n. 8, p. 2257-2259, 1999.

KAWACHI, E.Y. et al. Biocerâmicas: tendências e perspectivas de uma área interdisciplinar. **Revista Química Nova**, São Paulo, v. 23, n. 4, 2000.

KAWACHI, G. et al. **Hydroxyapatite Sheet Prepared by Hydrothermal One-process Method**. 14th International Conference on the Properties of Water and Steam in Kyoto, 2005.

KINGERY, W. D. The Chemistry of Ceramic Grain Boundaries. **Pure & Appl. Chem.** vol 56, n.12, p. 1703-1714, 1984.

KOKABI, M.; BABALUO A. A., BARATI A. **Gelation process in low-toxic gelcasting systems**, Department of Chemical Engineering, Polymer Engineering Group, Tarbiat Modares University (TMU), Journal of the European Ceramic Society(2005), article in press.

KOKUBO, T.; TAKADAMA, H. “How Useful is FCS in Predicting in Vivo Bone Bioactivity?”, **Biomaterials**, vol.27, p.2907-2915, 2006

KWON, S. H. et al. Calcium phosphate bioceramics with various porosities and dissolution rates. **Journal of the American Ceramic Society.** v.85, n.12, p. 3129-31, 2002.

KREIDLER, E. R.; HUMMEL, F. A. *Phase relationships in the system SrO - P₂O₅ and the influence of water vapor on the formation of Sr₄P₂O₉*, Inorg. Chem. 6, 884 – 891, 1967

LEGEROS, R. Z. Calcium Phosphates in Oral Biology and Medicine. **Monographs in Oral Science**, v. 15, Switzerland: Karger Barsel, 1991.

LEGEROS, R. Z. The unit-cell dimensions of human enamel apatite: effect of chloride incorporation.**Arch. Oral. Biol.** v. 20, p.63-71, 1975.

LE HUEC, J. C. et al. Influence of porosity on the mechanical resistance of hydroxyapatite ceramics under compressive stress. **Biomaterials**, v.16, n.02, p.113-18, 1995.

LOWMUNKONG, R. et al. Transformation of 3DP gypsum model to HA by treating in ammonium phosphate solution. **Journal of biomedical materials research.** v. 80, p. 386-393, 2007.

MAIA, M. et al. Reconstrução da estrutura facial por biomateriais: revisão de literatura **Rev. Bras. Cir. Plást.** ; v.25, n.3, 566-572, 2010.

MARCHI, J. et al. Influence of Mg-substitution on the physicochemical properties of calcium phosphate powders. **Science Direct – Materials Research Bulletin.** v. 42, p.1040-1050, 2007.

MÜLLER, L.; MÜLLER, F. A. Preparation of SBF with different HCO_3^- content and its influence on the composition of biomimetic apatites. **Science Direct - Acta Biomaterialia**, v.2, p.181-189, 2006.

NATHAN, Y.; LUCAS, J. Synthèse de l'apatite à partir de gypse; application au problème de la formation des apatites carbonatées par précipitation directe. **Science Direct - Chemical Geology**. v. 9, p. 99-112, 1972.

NIEMANN, L. Die Reaktionskinetik des Gipsabbindens: Makroskopische Reaktionsraten und Mechanismen in molekularem Maßstab. Dissertation, Universität Karlsruhe (TH), Fakultät für Bauingenieur-, Geo- und Umweltwissenschaften, 2004.

OGASWARA, T. et al. Análise termodinâmica da fluoretação da Hidroxiapatita no sistema Ca-P-F-H₂O a 37°C. **Educação & Tecnologia**, Belo Horizonte, v. 6, p. 14-17, 2001.

PARODI, J.A. et al. Electronic Paramagnetic Resonance Study of the Thermal Decomposition of Dibasic Calcium Orthophosphate. **J. Electrochem. Soc.** v. 112, p.688-692, 1965.

PEREIRA, T. D. **Propriedades mecânicas de cerâmicas densas de Hidroxiapatita produzidas a partir do gesso**. 2010. Relatório de Iniciação Científica. Universidade Federal do Vale do São Francisco, Juazeiro, 2010.

RAMAY H. R.; ZHANG M.; Preparation of porous hydroxyapatite scaffolds by combination of gel casting and polymer sponge methods. **Biomaterials** v.24, p.3293-3302, 2003.

RAVAGLIOLI, A.; KRAJEWSKI, A. **Bioceramics: Materials, properties, applications**. Chapman & Hall, Nova Iorque, p. 398, 1992.

RICE, R. W. Grain size and porosity dependence of ceramic fracture energy and toughness at 22 C°, **J. Mater.Sci.** v.31, p.1969-1983, 1996.

RIGO, E. C. S. et al. Síntese e caracterização de hidroxiapatita obtida pelo método da precipitação. **Rev. Dental Press Periodontol Implantol**, Maringá, v.1, n.3, p. 39-50, 2007.

RYSHKEWITCH, E. Compression Strength of Porous Sintered Alumina and Zirconia. 9th Communication to Ceramography. **J. Am. Ceram. Soc.**, v.36, n.2 p.65-8, 1953.

SANTOS, M. L. et al. Síntese de Hidroxiapatita pelo método sol-gel utilizando precursores alternativos: Nitrato de cálcio e ácido fosfórico. **Revista Eclética química**, Araraquara, v. 30, n. 3, 2005.

SANTOS, L. A.; **Desenvolvimento de Cimento de Fosfatos de Cálcio Reforçado por Fibras para Uso na Área Médico-Odontológica**. Campinas, 2002. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica), Universidade Estadual de Campinas, 2002.

SILVA, M. G. S. **Desenvolvimento de Compósitos à Base de Gesso e Pó de Fibras de Coco**. São Cristovão, 2010. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais), Universidade Federal de Sergipe, 2010.

SPIRO, T.G. **Calcium in biology**, John Wiley & Sons, NY, 1983.

SUCHANEK, W.L. et al. Processing and properties of hydroxyapatite-based biomaterials for use as hard tissue replacement implants. **Journal of Materials Research**, v.13, p. 94–117, 1998.

SUZUKI, Y. et al. Fabrication of Hydroxyapatite block from gypsum block based on $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ treatment. U. S. **National Library of Medicine**. Japão, 2005.

UEMURA, T. et al. Transplantation of cultured bone cells using combinations of scaffolds and culture techniques. **Biomaterials**. v.24, p.2277-2286, 2003.

VALENTE, M. C. **Síntese de Hidroxiapatita e suas aplicações como biomaterial**. 1999. 120p. Tese (Doutorado em Ciências) - Instituto de Pesquisas energéticas e nucleares, São Paulo, 1999.

VOLKMER, T. M. **Obtenção e caracterização de Hidroxiapatita porosa pelo método gelcasting de espumas para uso como implantes**. 2006. 122p. Tese (Mestrado em Engenharia) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2006.