



CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS
CURSO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

JÉSSICA DOS SANTOS FERNANDES

**PREPARO E CARACTERIZAÇÃO DE FOSFATO DE CÁLCIO COM ADIÇÃO DE
POLI(ÁLCOOL VINÍLICO)**

Belo Horizonte

2013

JÉSSICA DOS SANTOS FERNANDES

PREPARO E CARACTERIZAÇÃO DE FOSFATO DE CÁLCIO COM ADIÇÃO DE
POLI(ÁLCOOL VINÍLICO)

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao
Curso de Graduação em Engenharia de
Materiais do Centro Federal de Educação
Tecnológica de Minas Gerais como requisito
parcial para obtenção do título de Bacharel em
Engenharia de Materiais

Orientador: Hermes de Souza Costa

Belo Horizonte

2013

JÉSSICA DOS SANTOS FERNANDES

**PREPARO E CARACTERIZAÇÃO DE FOSFATO DE CÁLCIO COM ADIÇÃO DE
POLI(ÁLCOOL VINÍLICO)**

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao
Curso de Graduação em Engenharia de
Materiais do Centro Federal de Educação
Tecnológica de Minas Gerais como requisito
parcial para obtenção do título de Bacharel em
Engenharia de Materiais

Aprovado em:

BANCA EXAMINADORA

Prof Hermes de Souza Costa – Orientador

Prof Wanderley Ferreira de Freitas

Prof Ezequiel de Souza Costa Júnior

Prof^a Karina Silva Campos

Este trabalho é dedicado à minha mãe, Marly, minha avó Joana e minha irmã, Polyana, pelos ensinamentos, carinho, incentivo e apoio.

AGRADECIMENTOS

À minha família pelo apoio, paciência, carinho e confiança. Em especial à minha vó, pelos ensinamentos e pelo exemplo de persistência, força e coragem que foi e à minha mãe pela força, incentivo e companheirismo.

Ao meu orientador Prof. Dr. Hermes de Souza Costa pela paciência, disponibilidade, conhecimentos passados e orientação. Ao professor André Guimarães por colaborar na utilização do laboratório de secagem.

Aos colegas dos laboratórios de biomateriais e de caracterização de materiais pela disposição e boa vontade.

Aos colegas de faculdade pelo incentivo, confiança e sinceridade.

Enfim, a todos que contribuíram de forma direta ou indiretamente para o desenvolvimento deste trabalho.

SUMÁRIO

| | |
|---|----|
| LISTA DE FIGURAS | 7 |
| LISTA DE TABELAS | 8 |
| RESUMO | 9 |
| ABSTRACT | 10 |
| 1 INTRODUÇÃO | 11 |
| 2 OBJETIVOS | 12 |
| 3 REVISÃO DE LITERATURA..... | 13 |
| 3.1 Tecido Ósseo | 13 |
| 3.2 Biomateriais..... | 14 |
| 3.2.1 Biocerâmicas | 17 |
| 3.2.2 Biocerâmicas de Fosfato de Cálcio..... | 18 |
| 3.3 Poli(álcool vinílico) | 24 |
| 3.4 Métodos de Caracterização | 25 |
| 3.4.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)..... | 25 |
| 3.4.2 Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios X (EDS) | 25 |
| 4 METODOLOGIA | 27 |
| 4.1 Dissolução do PVA..... | 27 |
| 4.2 Preparo das amostras de HA/PVA..... | 28 |
| 4.3 Secagem | 29 |
| 4.4 Queima | 30 |
| 4.5 Caracterização da Hidroxiapatita..... | 30 |
| 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES | 32 |
| 6 CONCLUSÕES | 38 |
| 7 REFERÊNCIAS..... | 39 |

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 3.1- Representação dos tipos de osso: compacto e esponjoso e atuação da células no processo de remodelação óssea | 14 |
| Figura 3.2- Aplicações dos Biomateriais | 16 |
| Figura 3.3-Célula unitária da hidroxiapatita..... | 23 |
| Figura 4.1- Etapas do Procedimento Experimental | 27 |
| Figura 4.2-Molde de silicone para moldagem dos blocos..... | 28 |
| Figura 4.3- Amostras de PVA/HA 70/30 após secagem..... | 29 |
| Figura 4.4- Amostras de PVA/HA 30/70 após secagem..... | 30 |
| Figura 5.1- Microscopia eletrônica de varredura do pó de hidroxiapatita utilizando elétrons retroespalhados com aumentos de: a) 100 vezes; b)500vezes; c)1000 vezes; d) 2000vezes ... | 32 |
| Figura 5.2- Dimensões dos grânulos da HA..... | 33 |
| Figura 5.3- MEV da amostra de HA queimada à 1100°C. a) compactação dos grãos. b)Pontos de coalescência de grãos mais visíveis..... | 33 |
| Figura 5.4- MEV das amostras queimadas a 650°C com aumentos de a)100 b)500 c)1000 d)2000 | 34 |
| Figura 5.5- MEV da amostra com 70% de HA após sinterização à 1100°C. a) Boa compactação. b) Poros ocasionados por bolhas do processo de secagem..... | 35 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|----|
| Tabela 3.1- Fases do fosfato de cálcio e razão molar Ca/P..... | 20 |
| Tabela 3.2 - Substituições aniônicas e catiônicas..... | 22 |
| Tabela 5. 1 - Resultados da análise de EDS: composição e porcentagens..... | 36 |
| Tabela 5.2 - Porcentagem dos principais elementos da HA..... | 36 |

RESUMO

Os fosfatos de cálcio têm sido materiais muito utilizados como matrizes para substituição e regeneração óssea. Nesse contexto, esse trabalho estuda algumas características de hidroxiapatita com adição de Poli(álcool vinílico) a fim de proporcionar maior coesão. As amostras foram moldadas, passaram por um processo de secagem e queima. A partir disso, foram feitas análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectrometria de energia dispersiva de raios-X (EDS) com a finalidade de permitir a visualização da estrutura dos grãos e da composição das amostras produzidas e compará-las entre si e com a análise da matéria prima. Com esse procedimento conseguiu-se perceber que as amostras apresentavam se dentro dos parâmetros esperados, tais como pureza e estrutura de grãos.

Palavras-chave: biomateriais . fosfatos de cálcio . hidroxiapatita . caracterização.

ABSTRACT

The calcium phosphate materials have been widely used as matrices for bone regeneration and replacement. In this context, this study examines certain characteristics of hydroxyapatite with addition of poly (vinyl alcohol) to provide cohesion. The samples were molded, went through a process of drying and firing. From this analysis were made by scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive spectrometry X-ray (EDS) in order to allow visualization of the grain structure and composition of the samples produced and compare them with each other and analyzing the raw materials. With this procedure it was possible to realize that the samples presented within expected parameters, such as purity and grain structure.

Key-words: biomaterials . calcium phosphate . hydroxyapatite . characterization.

1 INTRODUÇÃO

O aumento da expectativa de vida proporcionado por avanços nas ciências e medicina tem levado a um crescimento no número de idosos e, conseqüente aumento do número de problemas nas estruturas ósseas. Além disso, há muitos casos de acidentes, doenças degenerativas, osteoporose, dentre outros fatores que levam a perda de massa óssea e atingem também a população jovem. Para tanto, têm sido desenvolvido materiais capazes de substituir a matriz óssea humana, chamados biomateriais.

Esses biomateriais destacam-se por combinar propriedades físicas, biológicas e mecânicas conferindo a prótese ou a matriz maior durabilidade e sucesso no reparo feito no paciente, bem como estimular uma resposta adequada dos tecidos vivos. Dentre essas propriedades podem ser citadas resistência à corrosão no meio de inserção, capacidade de degradação, porosidade, capacidade de suportar esforços, biocompatibilidade, bioatividade, dentre outros.

Polímeros, metais, cerâmicos e compósitos podem ser designados a essa finalidade. Entretanto, para o caso mais específico de ossos os materiais cerâmicos são muito utilizados por apresentarem propriedades que viabilizam aplicações nessa área. Os materiais cerâmicos, geralmente, são duros, frágeis, biocompatíveis, biodegradáveis e suportam carga considerável. Dentro do amplo leque de cerâmicos, os mais utilizados são os fosfatos de cálcio e vidro bioativos.

Os fosfatos de cálcio são constituintes de 30 a 70% da massa óssea e dos dentes. Assim, é tratado no presente trabalho, de modo mais específico a hidroxiapatita (HA). Suas características e propriedades mais adequadas para utilização na substituição óssea serão estudadas, bem como métodos de obtenção, análises de sua estrutura e aplicações.

Dentre os métodos mais utilizados para a síntese da hidroxiapatita, o método sol-gel terá maior enfoque neste trabalho. Isto se deve à possibilidade de maior controle de parâmetros de síntese resultando em uma estrutura cujas características e propriedades sejam mais adequadas e melhor adaptadas para a utilização como matriz óssea.

2 OBJETIVOS

O trabalho teve como objetivo produzir amostras de fosfato de cálcio com adição de poli(álcool vinílico) com duas diferentes concentrações de fosfato e de polímero. A partir dessas amostras analisar, com testes de microscopia e espectroscopia, suas características como componentes presentes e coalescência de grãos, bem como características da matéria-prima.

3 REVISÃO DE LITERATURA

3.1 Tecido Ósseo

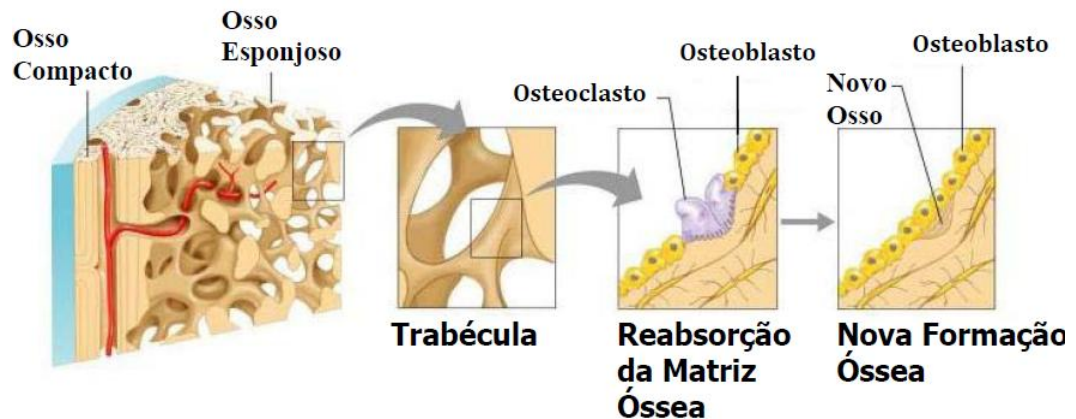
O tecido ósseo é um tecido conjuntivo, sendo um dos mais resistentes e rígidos do corpo humano (VALENTE, 1999). Segundo Soares (2005), isso se deve ao fato de ele suportar tensões, servir de suporte para as partes moles e proteger órgãos vitais. Além disso, apoia músculos esqueléticos atuando como um sistema de alavancas e proporcionando a eles movimentos úteis.

O tecido ósseo é formado por uma matriz e células que apresentam funções específicas (fig. 3.1). Os osteoblastos, localizados na matriz, são responsáveis pela síntese de colágeno e glicoproteínas na matriz dando origem a um novo osso. Os osteoclastos, células gigantes, atuam na reabsorção da matriz e remodelação dos ossos. Os osteócitos, responsáveis pela matriz mineralizada do osso. (VALENTE, (1999); COSTA, (2010))

A matriz óssea é constituída das partes orgânica e inorgânica. Na parte inorgânica, 50% da matriz, encontram-se íons de cálcio e fosfato em maiores quantidades, além de bicarbonato, magnésio, potássio e sódio, em menores quantidades. A parte orgânica é formada por fibras colágenas em sua maioria, proteoglicanos e glicoproteínas. (JUNQUEIRA, 2011)

De acordo com Dangelo & Fanttini (1988), as composições ósseas classificam os ossos em esponjoso e compacto. No osso esponjoso, as lamínulas de tecido ósseo são mais irregulares e se arranjam deixando lacunas entre si que se comunicam. Já no osso compacto as lamínulas de tecido ósseo encontram-se fortemente unidas sem espaço entre elas não havendo cavidades comunicantes visíveis. Essa classificação varia de acordo com o tipo de osso (longo, laminar, curto, irregular, sesamóides) e com seu aspecto macroscópico.

Figura 3.1- Representação dos tipos de osso: compacto e esponjoso e atuação da células no processo de remodelação óssea



Fonte: COSTA, Hermes de Souza, (2010).

Nos ossos longos, de acordo com Junqueira (2011), as extremidades são formadas por osso esponjoso enquanto a parte cilíndrica (diáfise) é composta por osso compacto. Já nos ossos curtos, ocorre o contrário, o centro apresenta osso esponjoso e a periferia osso compacto. Por fim, os ossos chatos, como os que constituem o crânio, são formados por duas camadas de osso compacto separado por uma de osso esponjoso.

O osso apresenta propriedades de alta resistência à tração, alto módulo de elasticidade, leveza e flexibilidade. Isso se deve ao fato de ser um composto com fases: a fase orgânica e a fase inorgânica. A primeira, constituída de colágeno lhe confere elevado limite de resistência à tração e baixo módulo de elasticidade. Enquanto a hidroxiapatita, inorgânica, garante alta resistência a compressão, elevado módulo de elasticidade e baixa resistência mecânica. (VALENTE, 1999). Essas características permitem a esse tecido suportar forças de tração, flexão e compressão.

As forças de tração tendem a aumentar o comprimento dos ossos sendo feita, de modo geral, ao longo do seu eixo. Nos membros superiores o ato de carregar peso é exemplo de força de tração atuante. As forças de flexão atuam no eixo longitudinal do osso, tornando-o curvo. Já as forças de compressão atuam no sentido contrário das forças de tração, tendendo a diminuir o osso em comprimento e achatá-lo. Isso pode ocorrer nas vértebras ou ossos dos membros inferiores.

3.2 Biomateriais

A definição de biomateriais de acordo com a Conferência de Consenso em biomateriais para aplicações clínicas de 1982 é:

Toda substância (com exceção de drogas) ou combinação de substâncias, de origem sintética ou natural, que durante um período de tempo indeterminado é empregado como um todo ou parte integrante de um sistema para tratamento, ampliação ou substituição de quaisquer tecidos, órgãos ou funções corporais (WILLIAMS, 1987).

Entretanto, em 2009, Williams redefiniu biomateriais como: “uma substância que foi projetada para tomar uma forma a qual, sozinha ou como parte de um sistema complexo, é usada para direcionar, por controle das interações entre os componentes e o sistema vivo, o curso de vários processos terapêuticos, na medicina humana ou veterinária”. Portanto, torna-se possível entender como biomaterial um material sintético ou natural empregado em um sistema vivo a fim de tratar, aumentar ou substituir funções, tecidos ou órgãos através do controle das interações entre o material e o organismo.

Os biomateriais estão presentes na humanidade há milênios sendo observados em suturas de esqueletos do período neolítico, na utilização de ouro para reparo dental em torno de 2000 anos atrás por chineses, astecas e romanos, utilização de ferro e latão para reparo de fêmur por volta de 1775, desenvolvimento do primeiro olho de vidro na Alemanha em 1832, dentre outras evidências (CATALANI, 2011).

A evolução dos biomateriais se divide em três gerações, de acordo com Peixoto (2011), sendo a primeira geração composta pelos implantes ósseos de ligas metálicas, a segunda geração representada pelo desenvolvimento de biocerâmicas e biovidros que iniciou-se nos anos 70 e a terceira geração a engenharia de tecidos que prevalece até a atualidade.

Características como biofuncionalidade e biocompatibilidade são essências para aplicações dos materiais em contato com tecidos vivos. Esses são os fatores que direcionam a resposta imunológica do implante. (GUTIERRES et al., 2006). Valente (1999) complementa que os biomateriais não devem sofrer alterações físico-químicas durante a esterilização, não ser cancerígeno, não sofrer desgaste superficial, não sofrer modificações na geometria após o implante, não incitar reações inflamatórias e não falhar por fadiga.

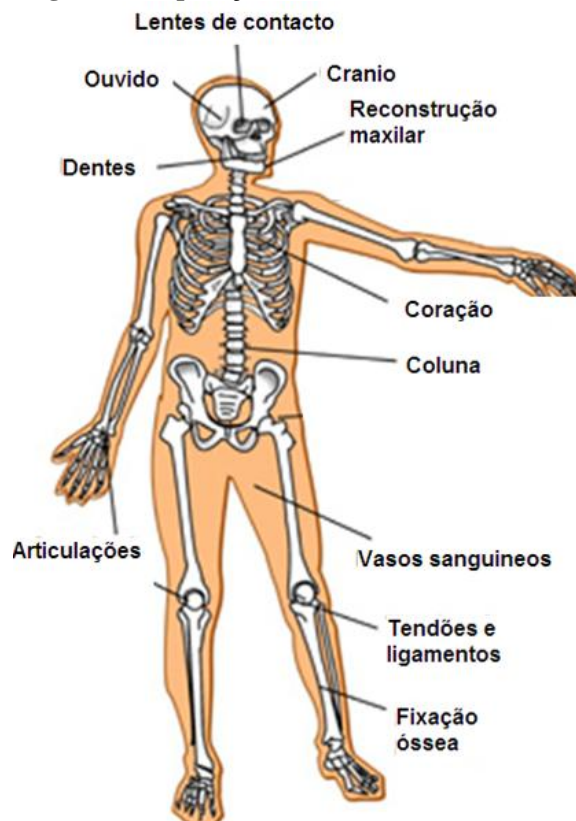
Os biomateriais podem ser classificados em: bioinertes, biotoleráveis e bioativos. Os materiais bioinertes, segundo Valente (1999), são aqueles que mantêm suas propriedades físicas e mecânicas durante utilização do implante, sendo considerados estáveis por apresentar pequena reatividade química com o tecido hospedeiro. Ribeiro (2009) acrescenta que a formação de tecido envoltório fibroso é praticamente imperceptível, assim como a liberação

de componentes pelo implante. Dentro dessa classe se encontram alumina, zircônia, titânio e materiais carbonosos.

Os materiais biotoleráveis são aqueles que apresentam reações químicas com o tecido vivo. Segundo Ribeiro (2009), eles são isolados dos tecidos adjacentes pela formação de uma camada de tecido fibroso formada a partir da liberação de compostos por parte do material implantado. Dentre eles estão os polímeros e metais usados na maioria das vezes como sustentação.

Os materiais bioativos não produzem reações tóxicas, sendo aceito pelo hospedeiro (VALENTE, 1999) e se dividem em reabsorvíveis e de superfície ativa. Os reabsorvíveis, após determinado tempo de contato com o organismo, é fagocitado, degradado ou solubilizado, tendo, portanto, tempo limitado de atuação. São eles, fosfato de tricálcio e poli(ácido lático) por exemplo, usado principalmente no preenchimento de cavidades ósseas. Já os materiais de superfície ativa desenvolvem ligações químicas com o tecido vivo que favorecem a união e fixação da prótese. São exemplos vidros bioativos, vitrocerâmicas a base de fosfatos de cálcio, hidróxiapatita, dentre outros.

Figura 3.2- Aplicações dos Biomateriais



De modo geral, os biomateriais podem ser aplicados na área médica como lentes intraoculares, enxertos, próteses, cateteres, parafusos e pinos para reparos ósseos, scaffolds, stents como visto na figura 3.2.

3.2.1 Biocerâmicas

As cerâmicas são formados de elementos metálicos e não-metálicos através de ligações que podem ser totalmente iônicas ou predominantemente iônicas com algum caráter covalente(CALLISTER, 2000). Apresentam propriedades de dureza, inércia química, alto ponto de fusão e baixa condutividade elétrica. Além disso, a maioria dos cerâmicos são combinações de íons metálicos com oxigênio o que proporciona a esses tipos de cerâmicas elevada resistência à corrosão. (FOOK, 2005).

O desenvolvimento de cerâmicas avançadas fez com que as cerâmicas fossem projetadas com a finalidade de reparar, reconstruir ou substituir partes do corpo acometidas por falhas ou traumatismos. A partir de então as cerâmicas passaram a ser usadas como biomateriais sendo chamadas de biocerâmicas. (RIBEIRO, 2008).

De acordo com Kawachi et al. (2000), a utilização das biocerâmicas vem desde 1984 quando o gesso foi utilizado para substituição óssea. Entretanto, devido sua baixa resistência mecânica e rápida reabsorção pelo organismo houve rápida fragmentação e degradação.

A primeira biocerâmica muito difundida foi a alumina, utilizada em próteses ortopédicas para substituição de ossos, por ser inerte e possuir elevada resistência mecânica e boa biocompatibilidade. Ainda é empregada atualmente.

As biocerâmicas podem ser aplicadas isoladamente, como revestimento ou associadas a outros materiais.

Biocerâmicas satisfazem os seguintes requisitos básicos para aplicações biomédicas: baixo coeficiente de atrito, boa aparência, ausências de reações imunológicas tóxicas, de riscos de transmissão de patologias infecto-contagiosas e degradação proteica devido a sua alta pureza obtida no processo de sintetização que apresenta controle rígido e sistemático. (PEIXOTO, 2011; ALMEIDA FILHO e colaboradores, 2007)

Duas classificações são dadas a esse tipo de biomaterial: bioativas e inertes. Portanto, segundo Almeida Filho et al (2007), não induzem qualquer reação imunológica ou tóxica diferente de outros materiais orgânicos. Como biocerâmicas inertes podem ser citadas alumina, zircônia e óxido de titânio. Como biocerâmica bioativas têm-se: biovidros, hidroxiapatita e fosfato de tricálcio.

Outras duas classes podem ser acrescentadas quanto a resposta na interface tecido vivo/implante (KAWACHI et al., 2000), são elas: porosas em que há o crescimento do tecido dentro do implante e reabsorvíveis que são degradadas e substituídas pelo tecido.

A principal desvantagem das biocerâmicas é a baixa resistência mecânica visto que esta limita o seu uso em regiões em que seja necessária a aplicação de cargas elevadas.

Aplicações clínicas de biocerâmicas são, conforme Ribeiro (2009), reparos no sistema esquelético, articulações e dentes, e válvulas cardíacas. Podem apresentar, de acordo com Peixoto(2011), funções estruturais sendo utilizadas em próteses; atuar como estruturas temporárias que são reabsorvidas a medida em que o tecido se reconstrói e aplicadas como dispositivo de liberação de medicamentos no organismo. Outras aplicações vistas são próteses para reposição do suporte do fêmur, joelho, dentes, regeneração óssea, reconstrução maxilo facial, dentre outras.

3.2.2 *Biocerâmicas de Fosfato de Cálcio*

Segundo GUASTALDI (2010), as biocerâmicas a base de fosfato são as mais utilizadas na reconstituição e regeneração óssea. Com essa finalidade, as biocerâmica CaP passaram a ser utilizadas largamente após a década de 1980 em reparos de defeitos ósseos, recolocação de raiz, fusão espinhal, implantes auriculares e como recobrimento, tanto de implantes dentários quanto ortopédicos (OLIVEIRA, 2004). Isso se deve a grande semelhança deste material com a fase mineral dos ossos e dentes. Além disso, os fosfatos de cálcio apresentam biocompatibilidade, osteocondutividade, bioatividade, taxa de degradação e ainda, semelhança química, física e estrutural com a matriz óssea.

Os fosfatos de cálcio podem ser sintetizados de diversas formas, dentre elas estão os processos: via úmida, via seca, hidrotérmico e o processo sol-gel.

O processo via úmido consiste na preparação de uma solução homogênea de precursores de fósforo e cálcio e um agente de precipitação, reagindo sob temperatura e pH controlado. Por

fim, o precipitado obtido é submetido a tratamento térmico de calcinação. De modo similar, tem-se o método hidrotérmico que se diferencia do por via úmida pela presença de pressão e temperaturas elevadas. Desse método são obtidos cristais grandes se comparados aos outros métodos. Em contrapartida, o método via seca que acontece no estado sólido origina um pó fino e de boa cristalinidade. No método sol-gel não são utilizados vácuo e temperaturas elevadas. Esse processo consiste basicamente em transformar uma suspensão coloidal (sol) em gel através da hidrólise e condensação de precursores orgânicos ou inorgânicos principalmente alcóxidos. (COSTA et al, (2009); FERNANDES, (2007); VALENTE, (2009)).

A produção das biocerâmicas se dá através do preparo do pó, secagem parcial do bloco e aquecimento a altas temperaturas (KAWACHI, et al 2000). No caso dos fosfatos de cálcio, essa síntese pode ser feita através de precipitações em soluções aquosas, método sol-gel, microemulsão, dentre outros métodos. Após a síntese as partículas são moldadas por compactação ou umectação formando um bloco que é sinterizado a temperaturas acima de 1000°C. O processo de sinterização ocasiona a reação superficial do pó fazendo com que esse se aglomere e forme um bloco coeso e denso.

É na etapa de síntese que é determinada a porosidade da biocerâmica. Embora a resistência mecânica diminua a medida que aumente a porosidade da cerâmica, a presença de poros é essencial para que haja o crescimento do tecido ósseo, no caso de matrizes. Para obtenção de poros maiores podem ser adicionados polímeros ou material orgânico ao pó que são eliminados durante as etapas de queima da cerâmica.

Os fosfatos de cálcio são classificados de acordo com a razão molar Ca/P que varia entre 0,5 e 2,0. Essa variação na razão caracterizam as diversas fases (tabela 3.1) nas quais se organizam os CaP, tais como: fosfato tetracálcico, fosfato de cálcio dibásico diidratado, fosfato de cálcio amorfo, fosfato de octacálcio, fosfato tricálcico, hidroxiapatita e fosfato de cálcio dibásico anidro sendo fosfato de cálcio amorfo, fosfato de octacálcio, fosfato de tricálcio e hidroxiapatita os de maior interesse biológico (OLIVEIRA (2004); GUASTALDI, 2010). A solubilidade dos fosfatos é influenciada por essa razão molar de forma inversa, isto é, quanto maior essa razão menor a solubilidade do fosfato e menor é a capacidade dele se degradar.

Tabela 3.1- Fases do fosfato de cálcio e razão molar Ca/P

| Fosfato de Cálcio | Fórmula Química | Ca/P |
|--|---|------|
| Fosfato tetracálcico (TeCP) | Ca ₄ O(PO ₄) ₂ | 2,0 |
| Hidroxiapatita(HA) | Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ (OH) ₂ | 1,67 |
| Fosfato de cálcio amorfo (ACP) | Ca ₃ (PO ₄) ₂ .nH ₂ O | 1,5 |
| Fosfato tricálcico(α , α' , β , γ)(TCP) | Ca ₃ (PO ₄) ₂ | 1,5 |
| Fosfato de octacálcio(OCP) | Ca ₈ H ₂ (PO ₄) ₆ .5H ₂ O | 1,33 |
| Mono-hidrogênio fosfato de cálcio di-hidratado (DCPD) | CaHPO ₄ .2H ₂ O | 1,0 |
| Pirofosfato de cálcio(CPP) | Ca ₂ P ₂ O ₇ | 1,0 |
| Pirofosfato de cálcio di-hidratado | Ca ₂ P ₂ O ₇ .2H ₂ O | 1,0 |
| Fosfato heptacálcico(HCP) | Ca ₇ (P ₅ O ₁₆) ₂ | 0,7 |
| Di-hidrogênio fosfato tetracálcico(TDHP) | Ca ₄ H ₂ P ₆ O ₂₀ | 0,67 |
| Fosfato monocálcico mono-hidratado | Ca(H ₂ PO ₄) ₂ .H ₂ O | 0,5 |
| Metafosfato de cálcio(α , β , γ) (CMP) | Ca(PO ₃) ₂ | 0,5 |

Fonte: GUASTALDI, Antônio Carlos; APARECIDA, Anahi Herrera (2010).

Combs (2010) afirma que o fosfato de cálcio pode ser encontrado em sistemas biológicos, principalmente em organismos primitivos onde atuam como reserva de cálcio e fosfatos. Além disso, pode ocorrer como uma fase metaestável nos estágios iniciais de formação de outros fosfatos de cálcio, como por exemplo, a hidroxiapatita. Propriedades interessantes deste material são: a possibilidade de mudanças catiônicas e aniônicas bem como a solubilidade em relação à hidroxiapatita, que pode ser manipulada para conferir maior degradação no meio biológico.

Já o fosfato de octacálcio ocorre como fase intermediária na formação de ossos e dentes transformando-se em hidroxiapatita. Assim como o ACP, o OCP também apresenta propriedade de substituição catiônica e aniônica e adsorção de proteínas em sua superfície (GUASTALDI, 2000).

O fosfato tricálcico apresenta-se em duas formas alotrópicas mais conhecidas: fase α e fase β que variam de acordo com a temperatura. Está presente em diversas calcificações patológicas tais como cálculos urinários e dentários e é o principal constituinte da cárie. Segundo Guastaldi (2000), apresenta bioatividade e osteocondutividade além da biodegradação mais rápida que a da HA.

A hidroxiapatita, presente em grande parte dos ossos e dentes, é o fosfato mais conhecido e mais aplicado como biomaterial.

3.2.2.1 Hidroxiapatita

A hidroxiapatita é um mineral composto por fosfato de cálcio. De acordo com Costa e colaboradores (2009), esse mineral pode ser encontrado na natureza como constituintes de rochas ígneas e metamórficas, em especial calcários cristalinos.

Todas as apatitas são originadas de rochas ígneas, porém o desgaste ocasionado ao longo do tempo e a lixiviação formou o fosfato de cálcio biológico.

A hidroxiapatita está entre os três componentes mais importantes do corpo humano, sendo os demais a água e o colágeno. Esse fosfato de cálcio compõe de 30 a 70% da massa dos ossos e dentes. Portanto, é responsável pela estabilidade estrutural do corpo e proteger órgãos vitais, como pulmão e coração. Atua também como local de armazenamento de íons principalmente de cálcio, fosfato, carbonato, sódio para fornecer ao sistema biológico quando necessário. (KAWACHI e colaboradores, (2000); COSTA e colaboradores, (2009)).

A HA é sintetizada basicamente pelo seguinte procedimento: prepara-se soluções de CaOH e de $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e adiciona-se a segunda na primeira sob agitação. Posteriormente, a mistura é mantida em repouso até decantar quando então retira-se o sobrenadante. A porção sólida é lavada para retirada de íons e secada a 110°C . A fim de se obter a granulometria desejada, a cerâmica é moída e por fim tratada termicamente até 900° por 3 horas e secada lentamente. (OLIVEIRA, 2004)

Embora a HA seja considerada a apatita mais cristalina produzida por organismos vivos podem ocorrer substituições catiônicas e aniônicas em sua estrutura que reduzem essa cristalinidade. Essas trocas alteram ainda parâmetros de rede e solubilidade, o que interfere na degradação, dimensões dos cristais, textura e estabilidade deste biomaterial.

Os íons de cálcio podem ser substituídos por íons mono, bi e trivalentes, o que ocasiona, conseqüentemente, redução de carga iônica e faz com que o balanço de cargas seja mantido.

Tabela 3.2 - Substituições aniônicas e catiônicas

| ÍONS | SUBSTITUIÇÕES |
|-------------------------------|---|
| Ca ²⁺ | K ⁺ , Na ⁺ , Mg ²⁺ , Mn ²⁺ , Ni ²⁺ , Co ²⁺ , Cu ²⁺ , Zn ²⁺ , Sr ²⁺ , Ba ²⁺ , Pb ²⁺ , Cd ²⁺ , Fe ²⁺ , dentre outros |
| PO ₄ ³⁻ | AsO ₄ ³⁻ , SO ₄ ²⁻ , CO ₃ ²⁻ , SiO ₄ ⁴⁻ , VO ₄ ³⁻ |
| OH | CO ₃ ²⁻ , F ⁻ , Cl ⁻ |

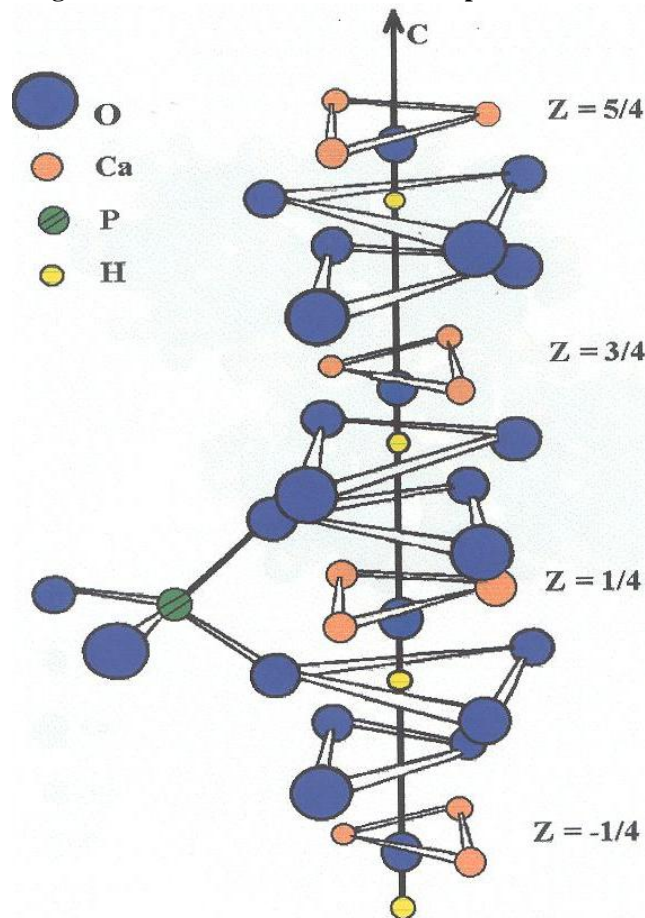
Fonte: COSTA et al. (2009)

Os íons carbonatos podem substituir os íons hidroxila ou os íons fosfatos dando origem às carboapatitas do tipo A e do tipo B, respectivamente. A última de composição assemelha-se aos tecidos ósseos e dentários tornando a hidroxiapatita mais solúvel e, portanto, mais facilmente absorvida pelo organismo. Outra substituição interessante é a que dá origem à fluorapatita, ou seja, troca de hidroxila por íon de flúor. Tal fato se aplica à prevenção das cáries e ao tratamento da osteoporose. (FERNANDES, (2007); GUASTALDI (2010))

A fórmula estequiométrica da hidroxiapatita é Ca₁₀(PO₄)₆OH₂, segundo Costa et al. (2009), e apresenta razão Ca/P 1,67 sendo, portanto, o fosfato de cálcio menos solúvel apesar de ser o mais estável.

A estrutura cristalina (figura 3.3) da HA é monoclínica transformando-se em hexagonal devido a impurezas ou substituições parciais que ocorrem. Os parâmetros de rede desta estrutura são: a=b= 0,9423nm e c= 0,6875nm e sua densidade é de 3.16kg/m³. A estrutura hexagonal apresenta dez íons de cálcio, conforme fórmula estequiométrica, sendo quatro íons localizados no sítio I e seis no sítio II (COSTA et al, 2009). Há ainda dois íons hidroxila, seis átomos de fósforo e 24 átomos de oxigênio que, segundo Peixoto (2011), estão dispostos da seguinte maneira: os íons hidroxila (OH⁻) localizam-se nos sítios canais juntamente com os fósforos e os átomos de oxigênio ocupam três sítios. Fernandes (2007) complementa que os íons de cálcio do sítio I estão alinhados em colunas, já os do sítio II encontram-se em triângulos equiláteros perpendiculares ao parâmetro c da estrutura. A presença de dois sítios de íons de cálcio afeta as propriedades estruturais conforme o sítio ocupado pela impureza.

Figura 3.3-Célula unitária da hidroxiapatita



Fonte: ARAUJO, Tatiana Santos (2006)

Peixoto (2011) acrescenta que esse fosfato por formar fortes ligações químicas com o osso acelera o processo de formação do novo osso ao redor do implante acelerando também a cicatrização. Essa bioatividade pode ser influenciada pelo grau de pureza, quantidade de carbonatos, morfologia e tamanho do cristal, tempo e temperatura de calcinação.

Outra propriedade apresentada pela hidroxiapatita é a capacidade de absorver e adsorver proteínas o que permite sua utilização na liberação de drogas. Apresenta também ausência de toxicidade e ausência de resposta inflamatória ou a corpos estranhos. Apesar disso, seu uso ainda é limitado devido a sua lenta biodegradação, visto que é desejável que o implante seja reabsorvido à medida que o tecido se desenvolve.

Na área médica, a hidroxiapatita pode ser utilizada na como material de implantes e próteses, na ortopedia e no tratamento de tumores.

Na ortopedia, a fim de estabelecer uma ligação entre a prótese e o tecido vivo, essa biocerâmica é aplicada como revestimento da superfície das próteses metálicas.

No tratamento de tumores, blocos de hidroxiapatita porosa são utilizados para introdução de anticancerígenos que serão liberados no organismo gradualmente. Essa técnica é interessante, pois a regeneração óssea ocorre concomitante ao tratamento do tumor. (COSTA et al, 2009)

Na odontologia é amplamente utilizada na extração de dentes evitando a perda óssea e no revestimento de pinos de titânio para substituição da raiz.

Ainda na área médica e odontológica ela pode ser aplicada, segundo Araujo (2006), em situações mais graves como pseudoartroses, artrodeses, enxerto ósseo, lesões que acometem a coluna vertebral, doenças periodontais, preenchimento de cavidades ocasionadas por cistos, aumento do rebordo alveolar e outras patologias havendo ou não infecção.

3.3 Poli(álcool vinílico)

O poli(álcool vinílico) é obtido através da hidrólise de acetato de vinila cujos grupos acetatos se convertem em grupos hidroxilas.

As propriedades do álcool polivinílico dependem do seu grau de polimerização e do seu grau de hidrólise. De modo geral, este polímero detém boa resistência a solventes, óleos e graxas; é um excelente adesivo e apresenta boas características interfaciais e mecânicas quando solúvel em água. Apresenta alta degradabilidade e ausência de toxidez o que permite sua utilização em aplicações biomédicas. (ARANHA et al 2001)

A solubilidade deste polímero em água é uma característica bastante discutida devido à sua complexibilidade. Quando totalmente hidrolisado, a presença de hidroxilas leva a formação de ligações de hidrogênio com as hidroxilas intra e intermoleculares impedindo a solubilização em água a frio. Por outro lado, quando o PVA está parcialmente hidrolisado, a presença dos grupos acetato residuais enfraquecem as ligações com hidroxilas vizinhas por serem hidrófobos dificultando também sua solubilização. Assim, uma quantidade de acetatos deve ser encontrada para que o polímero possa ser solúvel a frio.

A temperatura também tem efeito na solubilidade visto que o seu aumento ocasiona quebra em algumas ligações de hidrogênio tornando o álcool polivinílico mais solúvel. Porém, novamente deve se atentar para que as ligações de hidrogênio estabelecidas entre as moléculas de água e do polímero não sejam rompidas e a solubilidade diminuída.

Uma característica bastante importante para sua aplicação em biomateriais é que o PVA apresenta risco nulo para saúde, ou seja, não apresenta toxicidade.

Dentre as diversas aplicações deste polímero encontram-se sua ação como estabilizante de emulsão, matéria prima para filmes, indústria têxtil e de papel, na obtenção de membranas anfifílicas e como carreador de medicamentos.

Em materiais cerâmicos atua como ligante orgânico promovendo maior resistência aos corpos e facilitando sua moldagem devido a sua elevada resistência à compactação.

3.4 Métodos de Caracterização

3.4.1 *Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)*

A microscopia eletrônica de varredura é uma técnica muito utilizada para análise microestrutural de materiais sólidos. Isso se deve principalmente à elevada profundidade de foco, bem como aumentos de até 900000 vezes.

De acordo com Costa (2006), o processo se dá pela irradiação com finos feixes de elétrons da área a ser analisada. Esses elétrons são emitidos por um filamento de tungstênio que atinge a amostra através de um conjunto de lentes eletromagnéticas, diafragmas e bobinas. Como consequência da interação entre os feixes irradiados e a superfície da amostra, uma série de radiações é emitida, sendo os elétrons retroespalhados e os secundários os mais importantes.

Segundo Mariska à medida que a amostra vai sendo varrida pelo feixe de elétrons primários as modificações na superfície vão causando alterações nos sinais. Os elétrons secundários fornecem as imagens de alta resolução enquanto os retroespalhados garantem a imagem característica da variação de composição.

Essa técnica é utilizada em diversas áreas, tais como: geologia, ciências, engenharia e eletrônica.

3.4.2 *Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios X (EDS)*

Trata-se de uma técnica muito utilizada pra estudo da caracterização microscópica de materiais.

O processo se dá quando o feixe de elétrons incide sobre a amostra e interagem com a mesma. Os elétrons mais externos dos átomos e os íons são excitados, mudando de níveis energéticos.

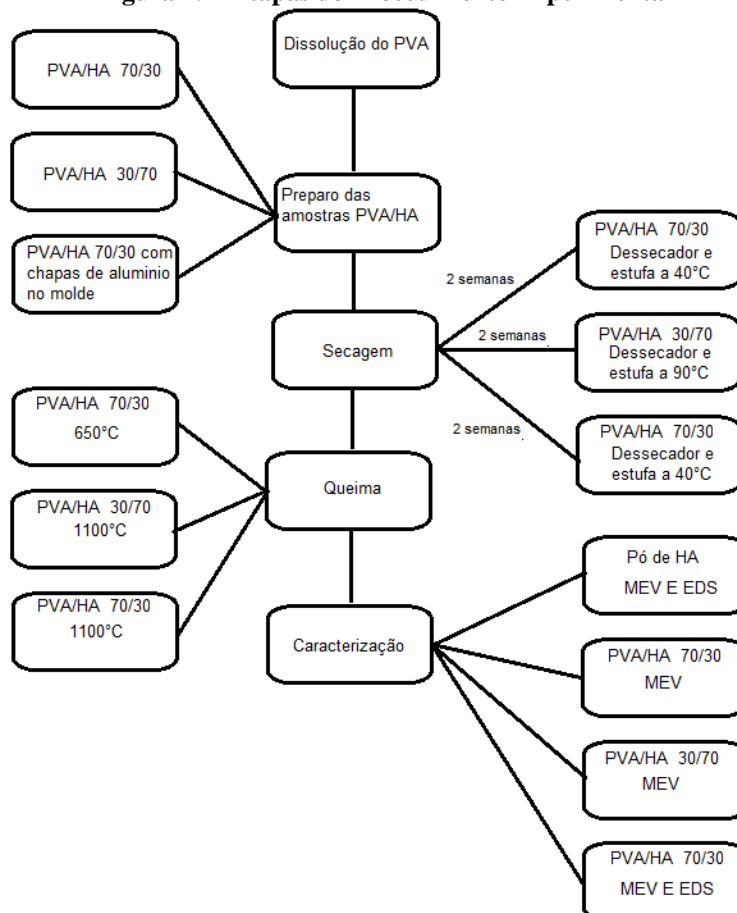
Quando esses íons voltam para sua posição inicial a energia adquirida é emitida em comprimento de onda no espectro de raios-x. Assim, um detector mede a energia associada a este elétron determinando a composição do material já que elétrons de átomos diferentes apresentam energias distintas.

Mariska completa que outra característica interessante dessa técnica é o mapa de composicional da região observada.

4 METODOLOGIA

O procedimento experimental consistiu no preparo de amostras de hidroxiapatita a partir da matéria-prima em pó HA-91 obtida comercialmente do laboratório JHS. A produção das amostras se deu em diversas etapas (fig. 4.1).

Figura 4.1- Etapas do Procedimento Experimental



Fonte: Própria

4.1 Dissolução do PVA

Para a etapa de dissolução do polímero foram utilizados o poli(álcool vinílico) 80% hidrolisado obtido comercialmente da Sigma Aldrich Chemistry e água destilada.

As soluções de PVA foram preparadas na concentração de 10%. A etapa foi iniciada separando as vidrarias necessárias e lavando-as. Posteriormente fez-se a pesagem do polímero que seria utilizado, ou seja, para a solução de 100ml foram pesados $10 \pm 0,001$ g de PVA.

Fez-se o banho-maria e para controlar a temperatura um termômetro foi colocado na montagem.

Iniciou-se a agitação vigorosa e aos poucos foi se adicionando o polímero para evitar a formação de bolhas. Em seguida a temperatura foi elevada até $40^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ e a agitação diminuída. O procedimento atingiu a faixa de temperatura entre 60°C - 70°C até que houvesse completa dissolução do polímero. A medida que se aumentou a temperatura diminuiu-se a agitação.

Ao final do procedimento desligou-se a agitação e tampou-se a solução com filme de PVC para que a mesma resfriasse.

4.2 Preparo das amostras de HA/PVA

Foram feitos três tipos diferentes de amostras: a primeira com 70/30 PVA/HA, a segunda com 30/70 PVA/HA e a terceira com 70/30 PVA/HA em que foram inseridas chapas de alumínio dobradas no molde. Algumas alterações foram feitas ao longo do processo o que levou a esses diferentes tipos de amostras.

Após o cálculo estequiométrico feito para obter a quantidade de hidroxiapatita, a matéria-prima foi misturada manualmente à solução de PVA com agitação branda por cerca de 15 minutos. Utilizando o papel indicador universal para medir o pH da solução, observou-se $\text{pH } 7 \pm 0,2$ como esperado.

A mistura PVA/HA foi, então, vertida em molde capaz de produzir cinco amostras de dimensões $60 \times 20 \times 10 \text{mm}$ (fig. 4.2). Esse mesmo processo foi realizado para as corridas diferenciando se apenas para a última batelada em que foi inserida uma chapa de alumínio p/ melhorar a troca de calor no molde e favorecer a secagem.

Figura 4.2-Molde de silicone para moldagem dos blocos



Fonte: Própria

Figura 4.3- Amostras de PVA/HA 70/30 após secagem



Fonte: Própria

4.3 Secagem

As amostras ficaram secando ao ar durante duas semanas no molde. Para a primeira e segunda bateladas obteve-se, ao final desse período grande quantidade de solução do polímero sobre a cerâmica. Diante dos problemas com a secagem das amostras, percebeu-se que não estava havendo transferência de calor dentro do molde, por se tratar de material cuja condutividade térmica é baixa. Para melhorar essa característica na secagem, foram inseridas pequenas chapas de alumínio dobradas no molde de silicone o que permitiu a secagem eficaz da última corrida de amostras.

Após esse período de secagem ao ar as amostras das foram levadas ao dessecador e à estufa por um período de 48 horas. A primeira corrida foi levada a estufa à $40^{\circ}\text{C}\pm 1^{\circ}\text{C}$, a segunda corrida foi levada à estufa e essa por não ser de circulação forçada atingiu $90^{\circ}\text{C}\pm 1^{\circ}\text{C}$ o que ocasionou a ebulição da solução provocando surgimento de bolhas. Pelo fato de a terceira corrida já estar seca, as amostras foram desmoldadas antes de serem levadas a estufa à $40^{\circ}\text{C}\pm 1^{\circ}\text{C}$. Durante a desmoldagem, nesse último caso, algumas amostras apresentaram grande aderência ao molde fraturando no processo. Após a secagem, para essa batelada, foram originadas amostras secas e coesas (fig.4.3).

4.4 Queima

Após o processo de secagem, as amostras da primeira e segunda bateladas(fig. 4.4) foram desmoldadas e queimadas. Para tanto, utilizou-se uma mufla cuja taxa de aquecimento era 10°C/min.

A rampa de aquecimento se deu com um aquecimento até 110°C, depois atingiu-se 450°C. Nessa etapa observou-se a degradação do polímero e a volatilização do mesmo que se iniciou em aproximadamente 400°C. Essa reação foi caracterizada por forte odor e fumaça. Na sequencia, para a primeira batelada de amostras aqueceu-se até 650°C. No caso das outras duas bateladas após 450°C aqueceu-se a 550°C e por fim à 1100°C.

Para cada temperatura de aquecimento atingido foi mantido um patamar de 1 hora para que o material se estabilizasse.

As amostras resfriaram-se no forno e foram retiradas para teste.

Figura 4.4- Amostras de PVA/HA 30/70 após secagem



Fonte: Própria

4.5 Caracterização da Hidroxiapatita

Os ensaios realizados para caracterizar o material foram microscopia eletrônica de varredura e espectrometria de energia dispersiva de raios-X. Ambos os ensaios foram realizados no Laboratório de Ensaio e Caracterização de Materiais no Departamento de Engenharia de Materiais do CEFET-MG.

Foi realizado o MEV da matéria prima HA-91 do laboratório JHS e das três corridas de amostras. Foi necessário o preparo do pó para o teste e este se deu com a dispersão feita água e álcool benzílico em substrato metálico e aplicação de propanona para a secagem.

Tanto a matéria-prima quanto as três bateladas de amostras passaram por um recobrimento de ouro e deu-se início ao ensaio.

O equipamento utilizado foi o SHIMADZU SSX-550 superscan.

Foram feitas imagens com aumentos de 100, 500, 1000 e 2000 vezes.

Para o ensaio de EDS, a matéria-prima também passou pelo processo de dispersão com água e álcool benzílico e posterior secagem com propanona em um substrato metálico. Em seguida foi feito um mapeamento que acusou presença dos elementos químicos referentes à composição da hidroxiapatita utilizada.

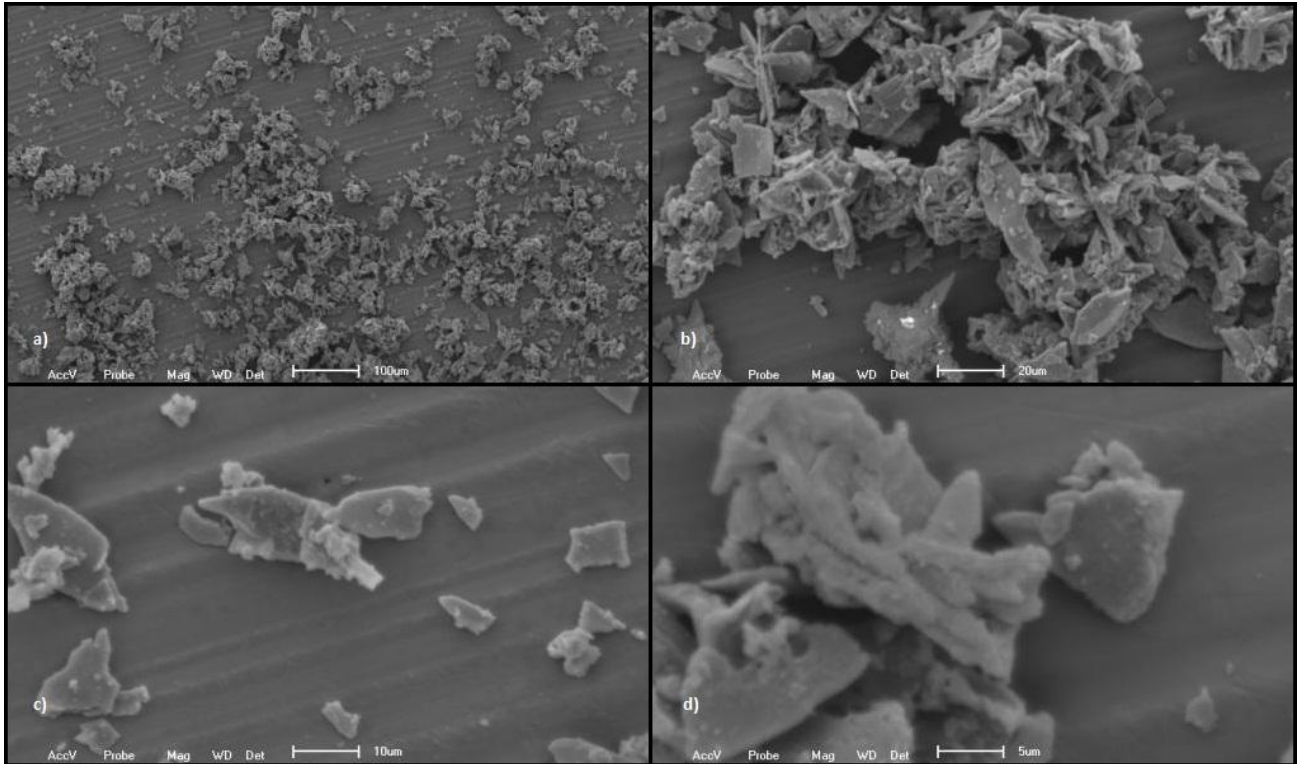
Das amostras produzidas, apenas a terceira batelada, ou seja a 70/30 queimada a 1100°C passou pelo ensaio de EDS.

O equipamento utilizado neste ensaio foi o mesmo para realização do MEV, visto que esse dispunha do espectrômetro acoplado.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

A técnica de MEV realizada para análise do pó de HA e das amostras preparadas utilizou elétrons retroespalhados e forneceu diferentes aumentos.

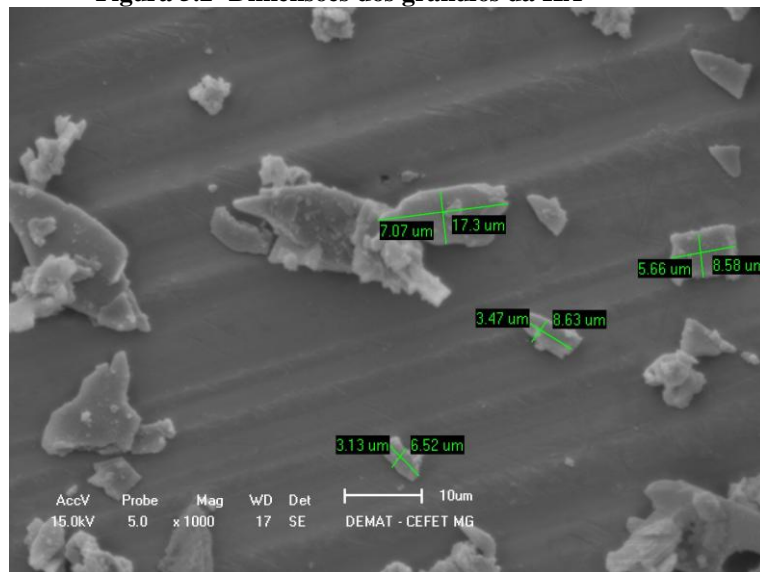
Figura 5.1- Microscopia eletrônica de varredura do pó de hidroxiapatita utilizando elétrons retroespalhados com aumentos de: a) 100 vezes; b)500vezes; c)1000 vezes; d) 2000vezes



Fonte: Equipamento de MEV e EDS

A microscopia eletrônica de varredura da matéria-prima nos permitiu perceber a presença de aglomerado de grânulos (figura 5.1a, b). Isso se deve ao fato de que as forças atrativas em partículas muito finas são mais intensas em relação às forças repulsivas nas mesmas. Além disso, partículas muito finas, quando em suspensão, tendem a se movimentar muito rápido e de forma aleatória facilitando a aglomeração.

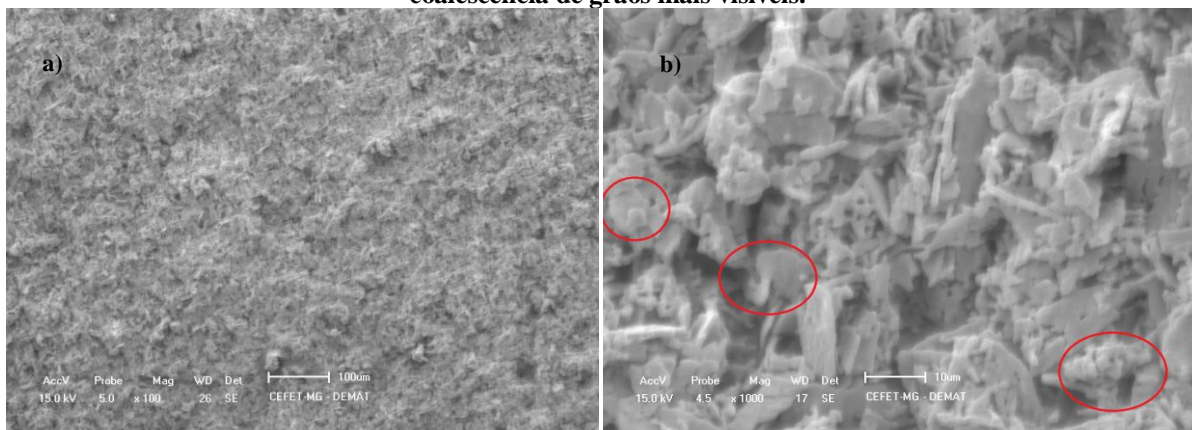
Nota-se ainda que os grânulos apresentam dimensões irregulares estando no formato de placas levemente agulhadas. Pode se estimar também o tamanho das partículas entre 3,0 – 9,0 μm (fig. 5.2).

Figura 5.2- Dimensões dos grânulos da HA

Fonte: Equipamento de MEV e EDS

Para as amostras do primeiro grupo, 70/30 queimadas até 1100°C, observou-se na imagem do MEV a maior e melhor compactação dos grãos (fig. 5.3a), bem como a coalescência dos mesmos (fig. 5.3b).

Figura 5.3- MEV da amostra de HA queimada à 1100°C. a) compactação dos grãos. b) Pontos de coalescência de grãos mais visíveis.



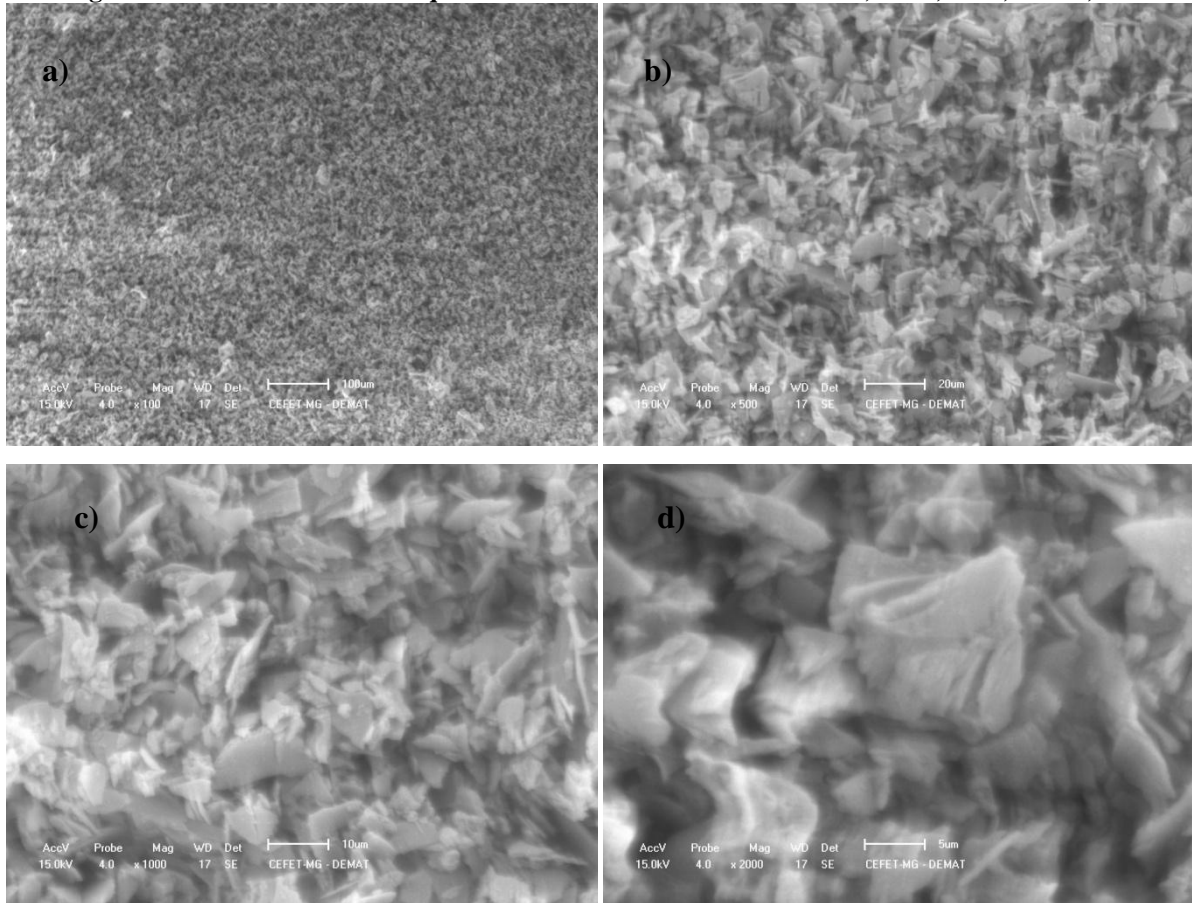
Fonte: Equipamento de MEV e EDS

O processo de sinterização ou queima da cerâmica em si implica no crescimento dos grãos do material, cuja taxa diminui à medida que o grão aumenta, ou seja, à medida que diminui a energia livre do sistema. Esse crescimento de grão, por sua vez, faz com que o corpo se torne íntegro e mais denso, aumentando como consequência sua resistência mecânica.

Ao analisar a microscopia das amostras do segundo grupo (fig. 5.4), 70/30 queimadas até 650°C (temperatura suportada pelo forno), observou-se imagem semelhante à do pó de HA, porém conformado. Não foi possível notar a coalescência dos grãos o que indica que não houve sinterização da cerâmica. Outra evidência disso foi a baixa resistência do bloco que se

fraturou em diversas partes muito pequenas mesmo durante a retirada do forno, indicando fragilidade elevada.

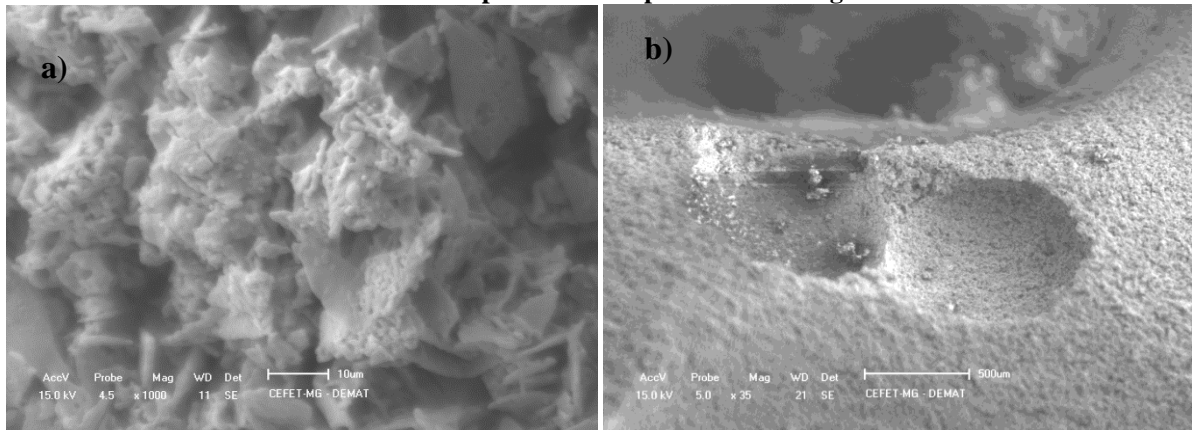
Figura 5.4- MEV das amostras queimadas a 650°C com aumentos de a)100 b)500 c)1000 d)2000



Fonte: Equipamento de MEV e EDS

Já relacionado aos blocos 30/70, observou-se que apresentavam se mais densos embora tenha apresentado elevado índice de porosidade. A maior concentração de fosfato de cálcio utilizado que influenciou positivamente a compactação garantindo a maior densidade. Por outro lado, percebeu-se que os poros foram advindos de bolhas formadas na ebulição da solução água polímero. Quando queimados e analisados no MEV, observou-se que não houve a coalescência de grãos suficiente para que os poros fossem em sua maioria eliminados sendo percebidos, ainda, poros muito grandes (fig.5.5). A grande porosidade exerce uma influencia negativa sobre a resistência do material diminuindo a área da seção em que uma carga será aplicada, além de atuar como concentrador de tensões.

Figura 5.5- MEV da amostra com 70% de HA após sinterização à 1100°C. a) Boa compactação. b) Poros ocasionados por bolhas do processo de secagem

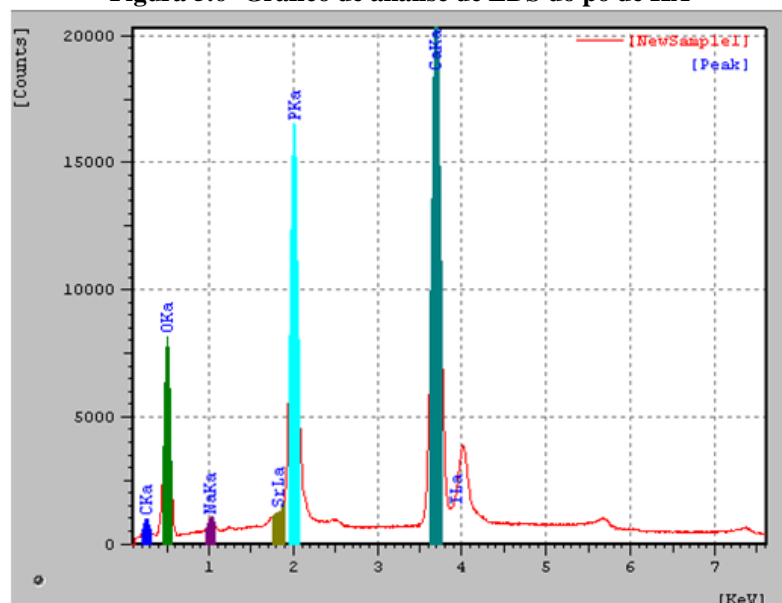


Fonte: Equipamento de MEV e EDS

Diante dos resultados obtidos do MEV, as amostras da segunda batelada (30/70) e do segundo grupo da primeira linhagem (70/30 com queima a 650°C) foram segregadas. Com as amostras 70/30 sinterizadas à 1100°C foram feitos ensaios de EDS e comparados aos ensaios feitos ao pó de HA.

A análise de EDS identificou a composição exata da HA estudada no material em pó. Foi possível observar, como esperado, maior porcentagem de cálcio e fósforo, prevalecendo o primeiro (figura 5.6). Isso comprova se tratar de um material de elevada pureza que apresenta algumas trocas iônicas que podem ocasionar mudanças no seu desempenho. O estrôncio observado no gráfico não se refere ao elemento presente na amostra mas a sua presença no equipamento ou porta amostras utilizado.

Figura 5.6- Gráfico de análise de EDS do pó de HA



Fonte: Equipamento de MEV e EDS

A análise qualitativa do EDS dos blocos conformados verificou a presença dos seguintes elementos: P, S, Rh, K, Ca, Ti, Fe, Sr, Si, Pd, Sc. O estrôncio e do ferro presentes na análise são originados do próprio equipamento e puderam ser observados também na análise do pó. O titânio encontrado é proveniente de contaminação do forno e do cadinho em que ocorreu a queima da HA. Conforme esperado, percebemos a presença de cálcio e fósforo que caracterizam esse material. Pela análise quantitativa observamos que esses dois elementos citados apresentam-se predominantemente no material sendo o primeiro 76,870% do peso da amostra e o segundo 19,760% (tab.5.1) confirmando que trabalhamos com o fosfato de cálcio e que não houve substituições por impurezas no processo.

Tabela 5.1 - Resultados da análise de EDS: composição e porcentagens

| Elemento | Quantidade (%) |
|-----------------|-----------------------|
| Ca | 76,9 |
| P | 19,8 |
| Si | 1,24 |
| K | 0,65 |
| S | 0,59 |
| Sr | 0,58 |
| Sc | 0,15 |
| Ti | 0,10 |
| Fe | 0,06 |

Recalculando os valores da tabela acima, destaca-se a porcentagem atômica dos elementos principais da constituição do fosfato de cálcio (tab. 5.2).

Tabela 5.2 - Porcentagem dos principais elementos da HA

| Principais Elementos | Quantidade(%) |
|-----------------------------|----------------------|
| Ca | 79,6 |
| P | 20,4 |

De acordo com os dados apresentados, foi possível obter quociente atômico do material estudado. A partir dos cálculos realizados a razão Ca/P foi igual a 3, entretanto, para a hidroxiapatita, a razão é de 1,67. A alteração observada nesse valor pode ser devido à diversos fatores ocorridos durante o processo, dentre eles encontram-se a presença do polímero misturado à cerâmica, apesar deste ter se degradado ao longo da queima; as contaminações

provenientes do forno e do cadinho utilizado. Além disso, a medida realizada foi na superfície que pode ter favorecido a presença de cálcio, em detrimento do fósforo que apresenta maior dissolução no interior do bloco e maior oxidação.

6 CONCLUSÕES

Através das técnicas de caracterização foi possível concluir que a HA apresenta-se com dimensões irregulares e grãos de formato agulhado. Por essa análise entende-se que, devido às variações dimensionais dos grânulos, um bom empacotamento pode ser obtido na produção de blocos deste material. Tal fato pôde ser confirmado quando da produção de amostras para análise.

Constatou-se também, através da análise de outros trabalhos, que a formação de aglomerados foi ocasionada pela baixa granulometria e alta hidrofiliabilidade do pó estudado. Quando se associa baixa granulometria à formação de blocos, esta interfere ocasionando maior resistência ao material produzido e dificultando sua conformação.

Os resultados obtidos no EDS comprovaram que se trata de um material com alta pureza.

Quanto aos blocos formados a partir desse material, foi possível confirmar que a utilização do PVA garantiu maior coesão entre os grãos melhorando a trabalhabilidade, conformabilidade e resistência a compactação da HA. Após a secagem, quando tínhamos o polímero hidratado, observou-se ainda que os blocos mantiveram-se coesos e com certa flexibilidade facilitando a desmoldagem. Além disso, trata-se de um polímero com temperatura de degradação baixa em relação à temperatura de sinterização da hidroxiapatita não estando presente, portanto, no produto final.

A secagem do material é uma etapa na qual se deve atentar com relação à temperatura, evitando que haja ebulição da solução do polímero como ocorreu nas amostras secadas à 90°C. Tal fato pode ocasionar porosidade irregular e descontrolada comprometendo as propriedades de dureza e resistência mecânica da cerâmica.

Notou-se também durante o trabalho a influencia da temperatura de queima na resistência mecânica do material, destacando a importância da coalescência dos grãos no desempenho do mesmo.

7 REFERÊNCIAS

- ALMEIDA FILHO, Edson de; ASSIS, Camila Molena de; VERCIK, Luci de Oliveira; GUASTALDI, Antônio Carlos. Deposição de hidróxiapatita em superfície de Ti-CP modificada por aspersão térmica. **Química Nova**. Araraquara, SP. V. 30, n.5, p. 1229-1232, 2007.
- ARAÚJO, Tatiana Santos. **Produção de Hidroxiapatita Pura e Dopada para Aplicação em Biosensores**. 2006. 85f. Dissertação (Mestrado em Física). Cidade Universitária Prof José Aloísio de Campos, Universidade Federal do Sergipe, São Cristóvão, 2006.
- CALLISTER JR, William D. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. Rio de Janeiro: LTC Editora, 2000.
- CATALANI, Luiz Henrique. A química dos polímeros a serviço da medicina. **Ciclo de Conferências Ano Internacional da Química**, 58, 2011, São Paulo. Laboratório de Biomateriais Poliméricos Instituto de Química, USP.
- COMBS, C. REY, C. Amorphous calcium phosphates: Synthesis, properties and uses in biomaterials. **Acta Biomaterialia**. França. v. 6. p. 3362- 3378. 2010
- COSTA, A. C. F. M.; LIMA, M. G.; LIMA, L. H. M. A.; CORDEIRO, M. M.; VIANA, K.M.S.; SOUZA, C. V.; LIRA, H.L. Hidróxiapatita: obtenção, caracterização e aplicações. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**. Campina Grande –PB. v.4, n. 3, p. 29-38. 2009
- COSTA, Hermes de Souza. **Fabricação de biocerâmicas de matriz porosa com estrutura em alumina, recobrimento superficial de fosfato de cálcio e zinco incorporado à superfície**. 2006. 141f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica). Escola de Engenharia da UFMG, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2006.
- COSTA, Hermes de Souza. **Síntese, Caracterização e Avaliação do Comportamento Degradativo de Híbridos Porosos de Poli(Álcool Vinílico)/Vidro Bioativo**. 2010. 145f. Tese (Ciências e Engenharia dos Materiais – Engenharia Metalúrgica). Escola de Engenharia, UFMG, Minas Gerais, 2010.
- DANGELO, José Geraldo. FATTINI, Carlo Américo. Sistema Esquelético. In: José Geraldo Dangelo, Carlo Américo Fattini. **Anatomia Humana Básica**. Rio de Janeiro: Livraria Atheneu, 1988. p. 12-30.
- FOOK, Marcus Vinícius Lia. **Desenvolvimento de Técnica de Deposição de Hidroxiapatita pelo Método Biomimético na Superfície de Polietileno de Ultra-Alto Peso Molecular para Aplicação como Biomaterial**. 2005. 128f. Tese (Doutorado em Química). Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2005.
- GUASTALDI, Antônio Carlos; APARECIDA, Anahi Herrera. Fosfatos de Cálcio: Importância como biomateriais, propriedades e métodos de obtenção de recobrimentos. **Química Nova**. Araraquara-SP. v. 33. n. 6. p. 1352-1358. 2010
- GUTIERRES, Manuel; LOPES, Maria Ascensão; HUSSAIN, Nandyala Sooraj; CABRAL, Abel Trigo; ALMEIDA, Luís. Substitutos Ósseos: Conceitos Gerais e Estado Actual. **Arquivos de Medicina**. Porto. v. 19, n. 4, p. 153-162, 2006.

JUNQUEIRA, Luiz C.; CARNEIRO, José. **Histologia Básica**. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 2011.

KAWACHI, Elizabete Y; BERTRAN, Celso A.; REIS, Ralpo dos; ALVES, Oswaldo L. Biocerâmicas: Tendências e Perspectivas de uma Área Interdisciplinar. **Química Nova**. Campinas-SP. v. 23. n. 4. p. 518-522. 2000

MALISKA, Ana Maria. **Microscopia Eletrônica de Varredura**. Santa Catarina: Universidade Federal de Santa Catarina, Departamento de Engenharia Mecânica.

OLIVEIRA, Marise. **Síntese e Caracterização de Biomateriais a Base de Fosfato de Cálcio**. 2004. 117f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia dos Materiais). Escola de Engenharia da UFMG, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2004.

PEIXOTO, Janaína Alves. **Desenvolvimento de biomateriais micro e nanoestruturados baseados em compostos da família dos fosfatos de cálcio para aplicação em regeneração óssea e reconstituição dentária**. 2011. 102f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia dos Materiais). Cidade Universitária Prof. José Aloísio de Campos, Universidade Federal do Sergipe, São Cristóvão, 2011.

RIBEIRO, Christiane. **Obtenção e Caracterização de Biocerâmicas Porosas a Base de Fosfatos de Cálcio Processadas com a Utilização de Albumina**. 2008. 160f. Tese (Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Materiais). Autarquia Associada a Universidade de São Paulo, USP, São Paulo, 2008.

RIBEIRO, Gabriela Benderóvicz Mendes. **Obtenção de Biomateriais Porosos utilizando Sílica Coloidal como Aglutinante**. 2009. 51f. Monografia (Engenharia de Materiais). Escola de Engenharia, UFRGS, Porto Alegre, 2009.

SOARES, Glória de Almeida. Biomateriais. **Fórum de Biotecnologia Biomateriais**, 2005, Rio de Janeiro. Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia, UFRJ.

VALENTE, Magali de Campos. **Síntese de Hidróxiapatita e sua aplicação como biomaterial**. 1999. 129f. Tese (Doutorado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear-Aplicações). Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, USP, São Paulo, 1999.

WILLIAMS, D.F. **Definitions in Biocompatibility**. N. Amsterdam: CSR Press, v1. 1987.

WILLIAMS, D.F. On the nature of biomaterials. **Biomaterials**. v. 30, p. 5897-5909, 2009. ISSN: 0142-9612.