

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE A REDAÇÃO FINAL DA
TCC DEFENDIDA POR Leonardo
Ribeiro Rodrigues E APROVADA
PELA COMISSÃO JULGADORA EM 30/07/08
Cecília Amélia de Carvalho Zavaglia
ORIENTADOR

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
COMISSÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

Síntese e caracterização de hidroxiapatita e titânia nanoestruturadas para a fabricação de compósitos

Autor: **Leonardo Ribeiro Rodrigues**

Orientador: **Cecília Amélia de Carvalho Zavaglia**

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
COMISSÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS**

Síntese e caracterização de hidroxiapatita e titânia nanoestruturadas para a fabricação de compósitos

Autor: **Leonardo Ribeiro Rodrigues**

Orientador: **Cecília Amélia de Carvalho Zaváglia**

Curso: Engenharia Mecânica

Área de Concentração: Materiais e Processos de Fabricação

Dissertação de mestrado acadêmico, apresentada à comissão de Pós Graduação da Faculdade de Engenharia Mecânica, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica.

Campinas, 2008
S.P. – Brasil

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA E ARQUITETURA - BAE - UNICAMP

R618s	Rodrigues, Leonardo Ribeiro Síntese e caracterização de hidroxiapatita e titânia nanoestruturadas para a fabricação de compósitos / Leonardo Ribeiro Rodrigues. --Campinas, SP: [s.n.], 2008. Orientador: Cecília Amélia de Carvalho Zavaglia Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica. 1. Hidroxiapatita. 2. Dióxido de titânio. 3. Colóides. 4. Sol-gel. 5. Materiais compostos. I. Zavaglia, Cecília Amélia de Carvalho. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Mecânica. III. Título.
-------	---

Título em Inglês: Synthesis and characterization of nanostructured hydroxyapatite and titania for fabrication of composites

Palavras-chave em Inglês: Hydroxyapatite, Titania, Sol-gel, Nanostructure, Composite

Área de concentração: Materiais e Processos de Fabricação

Titulação: Mestre em Engenharia Mecânica

Banca examinadora: Luís Alberto dos Santos, Maria Clara Filippini Ierardi

Data da defesa: 30/07/2008

Programa de Pós-Graduação: Engenharia Mecânica

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
COMISSÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO ACADÊMICO

**Síntese e caracterização de hidroxiapatita e
titânia nanoestruturadas para a fabricação de
compósitos**

Autor: Leonardo Ribeiro Rodrigues

Orientador: Cecília Amélia de Carvalho Zavaglia

A Banca Examinadora composta pelos membros abaixo aprovou esta Dissertação:



Prof. Dra. Cecília Amélia de Carvalho Zavaglia, Presidente
Universidade Estadual de Campinas – DEMA-FEM-UNICAMP



Prof. Dr. Luís Alberto dos Santos
Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS/ Porto Alegre



Prof. Dra. Maria Clara Filippini Ierardi
Universidade Estadual de Campinas – DEMA-FEM-UNICAMP

Campinas, 30 de julho de 2008

Dedicatória:

Dedico este trabalho a Deus e a todas as pessoas que diretamente ou indiretamente me ajudaram a realizar este trabalho.

Agradecimentos

Para este trabalho ser concluído foi necessária a ajuda de muitas pessoas e se todas fossem citadas precisaria de muitas páginas, porém existem pessoas que participaram mais ativamente e que agora presto minha homenagem:

A Deus, pois sem ele eu não existiria.

Aos meus pais, irmãos, familiares e a minha namorada pelo incentivo e por esperar pacientemente os momentos em que estive longe.

A minha orientadora Profa. Dra. Cecília Amélia de Carvalho Zavaglia, pela confiança quando me recebeu como seu aluno, permitindo a minha participação neste grupo maravilhoso que é o Labiomec e principalmente por mostrar os caminhos a serem seguidos durante este trabalho.

À Mariana, ao Alexandre, à Rita, ao Carmo, à Lonetá, à Maria, à Priscilla, à Christiane, ao Edimilton, à Claudinete, ao João da oficina, ao José do laboratório de ensaio mecânico, à Guinéa, ao Sergio, à Rachel, ao Adelino, ao José Carlos aos colegas de república e a todos os professores e as pessoas que me ajudaram durante o período de desenvolvimento e conclusão deste trabalho.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) por ter investido neste trabalho através da bolsa de estudos, ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) por me treinar e permitir a utilização de seus laboratórios de Microscopia Eletrônica (LME) e a Rede Iberoamericana de Biofabricação (CYTED).

*“A partir de um determinado nível de progresso científico,
a alta tecnologia começa a ser indistinguível da mágica”.*

Arthur C. Clarke

Resumo

RODRIGUES, Leonardo Ribeiro, *Síntese e Caracterização de Hidroxiapatita e Titânia Nanoestruturadas para a Fabricação de Compósitos*. Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2008, 92p. Dissertação (Mestrado)

A hidroxiapatita e a titânia são cerâmicas muito pesquisadas no mundo inteiro, graças às suas excelentes qualidades em diversas áreas, porém neste trabalho o foco foi a sua utilização como biomateriais. Neste trabalho é apresentada a síntese e a caracterização de hidroxiapatita e titânia nanoestruturadas e a fabricação e caracterização de compósitos a partir destes materiais. Os métodos de obtenção de hidroxiapatita foram as rotas sol-gel convencional, sol-gel com sacarose e sol-gel com glicose. Para a síntese da titânia foi utilizado um método desenvolvido no laboratório. Foram utilizados na caracterização da hidroxiapatita: difração de raios X associado com a equação de Scherrer, fluorescência de raios X, microscopia eletrônica de varredura e ensaio mecânico de compressão. Para a titânia foram utilizados os mesmos tipos de caracterização, porém com a adição da espectroscopia Raman. Os resultados foram excelentes podendo ser destacados: baixo custo dos reagentes, facilidade de realização dos processos de síntese, pequenos nanocristalitos com 52 a 100nm para hidroxiapatita e 27 a 62nm para a titânia. O compósito apresentou boa distribuição entre as partículas de hidroxiapatita e titânia e uma evidente melhora na resistência à compressão quando comparado com o pó compactado de hidroxiapatita sem reforço.

Palavras Chave

Hidroxiapatita, titânia, sol-gel, nanoestruturas.

Abstract

RODRIGUES, Leonardo Ribeiro, *Synthesis and characterization of nanostructured hydroxyapatite and titania for fabrication of composites*. Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2008, 92p. Dissertação (Mestrado)

Hydroxyapatite and titania are ceramics which have been given a lot of attention around world because of their outstanding properties in multiple fields such as the one of biomaterials which is the aim of this work. The synthesis and characterization of nanostructured hydroxyapatite and titania, for composites fabrication is presented in this work. The synthetic routes employed for the hydroxyapatite synthesis were the conventional sol-gel process, the sol-gel process with sucrose, and sol-gel process with glucose. The synthesis of titania was performed by a method developed in the laboratory. Hydroxyapatite characterization was made by: X-ray diffraction associate with the Scherrer equation, X-ray fluorescence, scanning electron microscopy and compression mechanical test. For titania it was used the same characterization procedures, however, they were complemented with Raman spectroscopy. From the results it could be concluded that the synthesis methods employed were efficient in obtaining nanocrystallites sized from 52 to 100nm and from 27 to 62nm for hydroxyapatite and titania, respectively. On the composite formulation hydroxyapatite and titania particles were well distributed and its mechanical resistance were higher than the one obtained by the hydroxyapatite without the titania reinforcement.

Key Words

Hydroxyapatite, titania, sol-gel, nanostructure.

Índice

Lista de Figuras	xi
Lista de Tabelas	xv
Nomenclatura	xvii
1- Introdução	01
1.1- Considerações iniciais	01
1.2- Objetivos do trabalho	04
2- Revisão bibliográfica	05
2.1- Nanotecnologia	05
2.1.1- <i>Obtenção de nanopartículas</i>	07
2.2- Tecido ósseo	12
2.3- Biomateriais	13
2.4- Biocerâmicas	15
2.4.1- <i>Biocerâmicas de fosfato de cálcio</i>	16
2.4.2- <i>Hidroxiapatita $[Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2]$</i>	17
2.4.3- <i>Titânia (TiO_2)</i>	20
2.5- Compósitos	22
2.5.1- <i>Nanocompósitos</i>	22
3- Materiais e métodos	25
3.1- Síntese da hidroxiapatita $[Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2]$	26
3.1.1- <i>Sol-gel convencional</i>	27
3.1.2- <i>Sol-gel com sacarose</i>	30
3.1.3- <i>Sol-gel com glicose</i>	33
3.2- Síntese da titânia (TiO_2)	35

3.3- Caracterização dos pós	37
3.3.1- <i>Difração de raios X</i>	38
3.3.2- <i>Equação de Scherrer</i>	39
3.3.3- <i>Espectroscopia de fluorescência de raios X</i>	39
3.3.4- <i>Espectroscopia Raman</i>	41
3.3.5- <i>Microscopia eletrônica de varredura</i>	41
3.4- Preparação da amostra para a realização dos ensaios mecânicos	44
3.5- Ensaio mecânico de compressão axial e radial	48
4- Resultados e discussão	51
4.1- Resultado da síntese de hidroxiapatita	51
4.1.1- <i>Sol-gel convencional</i>	51
4.1.2- <i>Sol-gel com sacarose</i>	55
4.1.3- <i>Sol-gel com D-glicose anidra</i>	60
4.2- Resultado da síntese da titânia	64
4.3- Escolha dos melhores materiais	68
4.4- Ensaio mecânico dos compósitos	76
5- Conclusões e sugestões para próximos trabalhos	81
5.1- Conclusões	81
5.2- Sugestões para próximos trabalhos	83
Referências bibliográficas	85
Anexo I – Trabalhos publicados e submetidos	92

.....

Lista de Figuras

2.1	Diagrama de fase do sistema $\text{CaO-P}_2\text{O}_5$ em presença de 500mm de Hg de pressão de vapor de água. ($\text{Ca}_2\text{P} = \text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$; $\text{C}_3\text{P} = \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$; $\text{C}_4\text{P} = \text{Ca}_4\text{O}(\text{PO}_4)_2$; HA= hidroxiapatita = $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) [De Groot K., et. al., 1990].	19
2.2	Escala de dureza Mohs utilizada para minerais [wikipedia].	20
3.1	Fluxograma total contendo os principais estágios do processo.	26
3.2	Fluxograma da síntese da hidroxiapatita sintetizada pelo método sol-gel convencional.	28
3.3	Fluxograma da síntese da hidroxiapatita sintetizada pelo método sol-gel com sacarose.	32
3.4	Gel seco e ainda no béquer, momentos antes de ser homogeneizado no almofariz.	33
3.5	Fluxograma da HA sintetizada pelo método sol-gel com adição de glicose.	34
3.6	Fluxograma da síntese da titânia com adição de sacarose.	36
3.7	Fluxograma da caracterização dos pós de hidroxiapatita e de titânia.	38
3.8	Pó prensado levemente no porta amostra, que na seqüência se apresenta fixo no goniômetro do difratômetro de raios X.	39
3.9	Pó prensado em formato de disco para análise no espectrofotômetro de fluorescência de raios X.	40

3.10	Porta amostra com pó depositado em sua superfície, metalizado com filme de ouro pelo processo plasma sputtering.	42
3.11	Dispositivo de compressão das amostras, (a) Dispositivo desmontado; (b) Dispositivo de compactação montado; (c) Dispositivo de extração de corpo de prova.	44
3.12	Fluxograma para definição da temperatura mais próxima da ideal para calcinação dos corpos de prova.	45
3.13	Fluxograma de definição do melhor material para a confecção do compósito para o ensaio mecânico.	46
3.14	Fluxograma de confecção dos corpos de prova com reforço de titânia.	47
4.1	Difração de raios X das amostras 500 (500°C), 700 (700°C), 900 (900°C) e HA comercial onde “ b ” representa beta-TCP presente na amostra e “ o ” representa o pico de óxido de cálcio presente na amostra.	52
4.2	Microscopia eletrônica de varredura realizada no equipamento JEOL JXA- 840A, (a) amostra 500, (b) amostra 700, (c) amostra 900 e (d) amostra HA comercial. Aumento 10.000x.	55
4.3	Difração de raios X das amostras 500 (500°C), 700 (700°C), 900 (900°C) e HA comercial onde “ b ” representa o pico de beta-TCP, “ o ” representa o pico de CaO e “ p ” representa o pirofosfato.	56
4.4	Comparação dos picos principais da amostra 500 sacarose (Peak List) com os picos padrões do pirofosfato obtidos na biblioteca JCPDS 09-0346.	57
4.5	Microscopia eletrônica de varredura realizada no equipamento JEOL JXA-840A, (a) amostra 500, (b) amostra 700, (c) amostra 900 e (d) hidroxiapatita comercial. Aumento 10.000x.	59
4.6	Difração de raios X das amostras 500 (500°C), 700 (700°C), 900 (900°C) e HA comercial onde “ b ” representa beta-TCP presente na amostra e “ o ” representa o pico de óxido de cálcio presente na amostra.	60
4.7	Microscopia eletrônica de varredura realizada no equipamento JEOL JXA-840A, (a) amostra 500, (b) amostra 700, (c) amostra 900 e (d) hidroxiapatita comercial. Aumento 10.000x.	63
4.8	Difração de raios X da amostra 500 (500°C) e 700 (700°C) demonstrando a cristalização da titânia de fase anatase pura.	64

4.9	(a) Comparação dos picos principais da amostra 500 (Peak List) com os picos padrões da fase anatase obtidos na biblioteca JCPDS. (b) Comparação dos picos principais da amostra 700 (Peak List) com os picos padrões da fase anatase da biblioteca JCPDS. As cartas indexadas utilizadas, são: JCPDS 21-1272 e JCPDS 04-0477.	65
4.10	Curva gaussiana do pico principal da amostra utilizada para o cálculo do tamanho do cristalito para a amostra calcinada a 500°C por 1h.	66
4.11	Curva gaussiana do pico principal da amostra utilizada para o cálculo do tamanho do cristalito para a amostra calcinada a 700°C por 1h.	66
4.12	(a) Espectroscopia Raman das amostras 700 (700°C) e 500 (500°C), revela a fase anatase do TiO ₂ . (b) Espectroscopia Raman do TiO ₂ nanocristalino de fase anatase obtida na literatura [Orendorz, A., et. al., 2007] onde a banda 1 está em 144cm ⁻¹ , banda 2 está em 197cm ⁻¹ , a banda 3 está em 399cm ⁻¹ , a banda 4 está em 513cm ⁻¹ e a banda 5 está em 639cm ⁻¹ .	67
4.13	Microscopia eletrônica de varredura realizada no equipamento JEOL JXA-840A, (a) amostra 500, com pequenas partículas esféricas formando aglomerados e (b) amostra 700, que apresenta partículas aparentemente maiores porem mais dispersas. Aumento de 10000x.	68
4.14	Melhor DRX de cada síntese entre as três variações do sol-gel.	69
4.15	(a) Comparação dos picos principais da amostra sacarose 700 (Peak List) com os picos padrões da hidroxiapatita obtidos na biblioteca JCPDS 09-0432. (b) Comparação da difração de raios X da amostra sacarose 700 com os picos da difração de raios X da hidroxiapatita comercial.	70
4.16	Microscopia eletrônica de varredura realizada no equipamento JEOL JXA-840A, (a) amostra água 700, (b) amostra sacarose 700, (c) amostra D-glicose 900 e (d) amostra HA comercial. Aumento de 10.000x.	71
4.17	Microscopia eletrônica de varredura realizada na amostra sacarose 700 antes de calcinar. Aumento de 10.000x.	72
4.18	SEM-FEG equipamento JEOL JSM-6330A, (a) amostra sacarose, (b) amostra HA comercial, (c) amostra titânia fase anatase. Aumento de 100.000x.	75

4.19	(a) Compósito HA sacarose + TiO ₂ . (b) compósito HA comercial + TiO ₂ . Mapeamento por elementos, onde é possível visualizar a posição de cada elemento, podendo ser possível verificar a mistura dos materiais. Aumento 1.000x e escala 25µm. P: fósforo, Ca: cálcio e Ti: titânio.	77
4.20	(a) e (b) Compósito HA sacarose + TiO ₂ . (c) e (d) Compósito HA comercial + TiO ₂ . Ambos apresentam fratura axial. Aumentos: 500x e 1.000x.	78
4.21	(a), (b) e (c) Compósito HA sacarose + TiO ₂ . (d), (e) e (f) Compósito HA comercial + TiO ₂ . As duas seqüências apresentam fratura radial. Aumentos: 500x, 1.000x e 5.000x.	79
4.22	(a), (b) e (c) Compósito HA sacarose + TiO ₂ . (d), (e) e (f) Compósito HA comercial + TiO ₂ . Superfície das pastilhas. Aumentos: 500x, 1.000x e 5.000x.	80

.....

Lista de Tabelas

3.1	Tabela de conversão utilizada para facilitar o processo de utilização dos reagentes e dos solventes.	27
4.1	Tamanho dos cristalitos - água (sol-gel convencional).	52
4.2	Porcentagem em massa de cada elemento químico na hidroxiapatita. (HA lab.: Hidroxiapatita sintetizada no laboratório; HA com.: hidroxiapatita comercial; Norma: ASTM F 1185-03). <i>Precisão até 10^{-4}.</i>	53
4.3	Tamanho dos cristalitos – sacarose (sol-gel com sacarose).	57
4.4	Porcentagem em massa, considerando as impurezas na hidroxiapatita. (HA lab.: hidroxiapatita sintetizada no laboratório; HA com.: hidroxiapatita comercial; Norma: representa a Norma: ASTM F 1185-03), precisão até 10^{-4} .	58
4.5	Tamanho dos cristalitos – glicose (sol-gel com glicose).	61
4.6	Porcentagem em massa, considerando as impurezas na hidroxiapatita (HA lab.: hidroxiapatita sintetizada no laboratório; HA com.: hidroxiapatita comercial; Norma: ASTM F 1185-03).	62
4.7	Tamanho do cristalito das amostras de titânia.	66
4.8	Porcentagem de pureza da amostra 500, da amostra 700 e a quantidade de impurezas semiquantificadas utilizando a análise de espectroscopia de fluorescência de raios X para cada amostra. (%: % em massa).	67
4.9	Tamanho do cristalito de todas as amostras.	69

- 4.10 Porcentagem em massa obtidos na FRX, considerando as impurezas na hidroxiapatita. (água: método convencional, sacarose: síntese utilizando sacarose e glicose: síntese utilizando D-glicose anidra) precisão até 10^{-4} . 73
- 4.11 Onde “ σ_c ” é a média da tensão de compressão, “ σ_{tc} ” é a resistência a tração utilizando os valores de compressão dos pós HA água, HA com sacarose, HA com glicose e HA comercial dos pós que apresentaram melhores resultados na caracterização. 74
- 4.12 Onde “ σ_c ” é a média da tensão de compressão, “ σ_{tc} ” é a resistência a tração utilizando os valores de compressão e “E” é o módulo de elasticidade das partilhas. 77

.....

Nomenclatura

Letras Latinas

P – Carga de ruptura do material	[N]
d – Diâmetro	[mm]
r – Raio	[mm]
h – Altura	[mm]
l – Largura	[mm]
L – Comprimento	[mm]
E – Módulo de elasticidade	[Pa]
ΔL – Variação do comprimento	[mm]
L_{inicial} – Comprimento inicial	[mm]
t – Tamanho médio do cristalito	[nm]

.....

Letras Gregas

Å – Angström	[~10 nm]
β – Largura a meia altura	[nm]
θ – Ângulo de Bragg	[grau]
λ – Comprimento de onda do raio-X	[Å]
β_{real} – Largura a meia altura corrigida	[nm]
β_{exp} – Largura a meia altura medida	[nm]
β_{inst} – Largura a meia altura do padrão	[nm]

σ – Tensão	[Pa]
π - pí	[3,1415]
ε – Deformação específica axial	[adimensional]

.....

Abreviações

SEM-FEG - Microscópio de varredura de emissão de campo

SEM-LV – Microscópio eletrônico de varredura de baixo vácuo

MEV – Microscópio eletrônico de varredura

TEM – Microscópio eletrônico de transmissão

AFM – Microscópio de força atômica

STM – Microscópio de tunelamento

DRX – Difração de raios X

EDS – Espectrometria de energia dispersiva de raios X

FRX – Fluorescência de raios X

JCPDS – Banco de dados de padrões de difração de raios X em materiais particulados

Sol – Suspensão coloidal

Sol-gel – Suspensão coloidal geleificada

Colóide – Nanopartículas dispersas em meio aquoso

Sacarose – Dissacarídeo composto por uma molécula de glicose e uma de frutose

Glicose – Monossacarídeo

Dissacarídeo – Tipo de carboidrato

Monossacarídeo – Tipo de carboidrato

Alcoóxidos metálicos – Compostos organometálicos do tipo $M(OR)_n$, onde M é um metal e R é um grupamento alquil.

Gel coloidal – Sistema formado por uma estrutura consistente e continua de partículas coloidais, a qual imobiliza a fase líquida em seus interstícios.

Gel polimérico – Estrutura formada por macromoléculas de cadeia ramificada, a qual imobiliza a fase líquida em seus interstícios.

Aerogel – Gel seco em autoclave.

Xerogel – Gel seco através de evaporação em condições normais de temperatura e pressão.

Transição sol-gel – É quando o sol polimérico ou particulado transforma-se em gel por estabelecimento de ligações entre as partículas inorgânicas ou espécies moleculares, resultando na formação de uma cadeia tridimensional contínua.

α -TCP – Alfa fosfato tricálcico

β -TCP – Beta fosfato tricálcico

TCP – Fosfato tricálcico

TiO₂ – Dióxido de titânio / titânia

Al₂O₃ – Alumina

ZrO₂ – Zircônia

HA – Hidroxipatita

CaO – Óxido de cálcio

Ca₂P₂O₇ – Pirofosfato de cálcio

Ca/P – Relação cálcio fósforo

H₂O – Água

CO₃⁻² – Íon carbonato

PO₄⁻² – Íon ortofosfato

P₂O₇⁴⁻ - Íon pirofosfato

OH⁻ - Íon hidroxila

H₃PO₄ – Ácido fosfórico

Ca(NO₃)₂ · 4 H₂O – Nitrato de cálcio tetrahidratado

C₁₂H₂₂O₁₁ – Sacarose

TiCl₄ – Tetracloroeto de titânio

C₆H₁₂O₆ – D-glicose anidra

(CH₃)₂ CO – Acetona

CH₃CH₂OH – Álcool etílico absoluto

MOL – 6,02x10²³ partículas

MPa – megapascal

kV – quilovolt
mA – miliampère
mW – miliwatt
kgf – quilograma-força
kN – quilonewton
°C – grau Celsius
mm – milímetro
cm – centímetro
nm – nanômetro
µm – micrômetro
min. – minuto
cos – coseno
sen – seno
g – grama
ml – mililitro
pH – Potencial de hidrogênio iônico
Compósito – Material com matriz e reforço
SBF – Simulação de fluído corpóreo
Mohs – Escala de dureza dos minerais
Raman – Espectroscopia Raman
PVC – Poli cloreto de vinila
EDTA – Ácido etilenodiamio tetra-acético

Siglas

DEMA – Departamento de Engenharia de Materiais
FEM – Faculdade de Engenharia Mecânica
UNICAMP – Universidade Estadual de Campinas
DSIF – Departamento de Semicondutores Instrumentos e Fotônica
FEEC – Faculdade de Engenharia Elétrica e de Computação
GPCM – Grupo de Preparação e Caracterização de Materiais
LME – Laboratório de Microscopia Eletrônica

LNLS – Laboratório Nacional de Luz Síncrotron

DFA – Departamento de Física Aplicada

IFGW – Instituto de Física Gleb Wataghin

.....

Capítulo 1

Introdução

1.1. Considerações iniciais

Na história mundial relacionada aos biomateriais, o grande salto de tecnologia ocorreu por consequência das duas grandes guerras. Na tentativa de se evitar a amputação de membros que haviam perdido suas funções, procurou-se materiais que não fossem nocivos ao organismo. Esta procura por materiais adequados foi necessária para evitar uma possível rejeição, que acarretaria na necessidade de extração do material, ou até a perda da vida do paciente. No início das tentativas os resultados foram frustrantes. Por consequência deste fato, na época, foi decidido classificar os possíveis materiais que seriam adequados para aplicação *in vivo*. Essa classificação consistia em identificar os materiais tendo como base os valores das propriedades estruturais, saber se ele não provocaria danos à saúde do receptor e se o material não seria rejeitado quando fosse implantado. Em 1947, o Comitê Americano para o Tratamento de Fraturas do Colégio Americano de Cirurgias, formalmente recomendou que se utilizassem os aços inoxidáveis como material para implante em casos de fratura. Desde então, vários materiais sintetizados em laboratório foram criados, desenvolvidos, testados e considerados adequados para a utilização em implantes com as mais variadas funções [Bini, R. A., 2007].

Dessa forma, materiais preparados pelo homem com o intuito de melhorar a qualidade de vida dos pacientes, diminuindo o sofrimento físico e psicológico, foram criados e denominados como biomateriais. Os biomateriais podem ser definidos como substâncias de origem natural ou sintética que são toleradas de forma transitória ou permanente pelos diversos tecidos que

constituem os órgãos dos seres vivos [Willians, D.F., 1987] e são projetados para desenvolver funções específicas no organismo humano.

Fosfatos de cálcio

Os fosfatos de cálcio tem tido uma importância muito relevante nas pesquisas de biomateriais cerâmicos, graças a sua semelhança com a fase mineral do tecido ósseo. As possíveis aplicações atingem uma série de áreas biomédicas, como a ortopedia, odontologia e administração de medicamentos por liberação controlada. Isto é possível graças a afinidade e atividade biológica apresentada por estes materiais quando em contato com tecidos vivos, fato evidenciado quando comparado com outros materiais sintéticos existentes [Bow, J.S., et al., 2004].

As cerâmicas de fosfato de cálcio que hoje em dia merecem destaque são a hidroxiapatita $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ – HA, o beta-fosfato tricálcico – β -TCP e o alfa fosfato tricálcico – α -TCP. Estas biocerâmicas estão em destaque graças a excelente resposta biológica em ambientes fisiológicos.

A hidroxiapatita sintética por causa da grande semelhança com a fase mineral do osso humano, apresenta uma forte afinidade e uma boa aderência aos tecidos duros, não apresentando reabsorção.

O β -TCP e o α -TCP são reabsorvidos quando implantados *in vivo*. Este processo ocorre gradativamente conforme o tecido ósseo natural se desenvolve e ocupa o espaço do implante sintético [LeGeros, R.Z., 1991]

Titânia – TiO_2

O dióxido de titânio ou titânia por ser um material biocompatível [Cui, C., et al., 2005], atóxico e quimicamente inerte tem sido pesquisado por muitos grupos com focos de pesquisa diferenciados devido seu grande potencial de aplicação, como purificação de ar e de água, células fotoelétricas, sensores de gás, pigmento branco, camadas ópticas e outros [Orendorz, A., et al.,

2007]. As propriedades do TiO_2 são potencializadas se as partículas apresentarem alta área superficial específica, se o material for nanoparticulado e se apresentarem alta homogeneidade. Estas condições são destacadas, pois as propriedades em uma cerâmica dependem, em grande parte, das características originais dos pós utilizados [Costa, A. C. F. M., et al., 2006].

Nanotecnologia

A nanotecnologia está associada a diversas áreas (como a medicina, eletrônica, ciência da computação, física, química, biologia e engenharia dos materiais) de pesquisa e produção na escala nanométrica (escala atômica). O princípio básico da nanotecnologia é a construção de estruturas e novos materiais a partir dos átomos que são considerados os tijolos básicos da natureza. É uma área promissora, mas que dá apenas seus primeiros passos, mostrando, contudo, resultados surpreendentes em diversas áreas como na produção de semicondutores, nanocompósitos, biomateriais, chips, etc..

As “nanopartículas” apresentam uma grande área superficial e, freqüentemente, exibem propriedades mecânicas, ópticas, magnéticas ou químicas distintas de partículas e superfícies macroscópicas. O aproveitamento dessas propriedades em aplicações tecnológicas forma a base da nanotecnologia de materiais [Quina, F.H., 2004].

A utilização das nanopartículas para se tentar aumentar a resistência mecânica das biocerâmicas é algo que deve ser levado em consideração, pois as cerâmicas são classificadas como materiais frágeis. Quando a idéia é melhorar a resistência estrutural de um material deve-se tentar desenvolver novos meios que os tradicionais. Para tentar tornar realidade esta idéia existem métodos de síntese que podem ajudar neste desenvolvimento, como o: método sol-gel, sol-gel protéico, precipitação, microemulsão etc..

Materiais nanoestruturados têm apresentado resultados excelentes e com expectativas de aplicações antes nunca imaginadas, devido a melhora em suas propriedades mecânicas, este fato é consequência da diminuição entre os espaços formados entre as partículas, tornando o material mais resistente contra falhas estruturais.

1.2. Objetivos do trabalho

Este trabalho tem como objetivo sintetizar e caracterizar hidroxiapatita e titânia por métodos novos como a rota sol-gel com sacarose e sol-gel com glicose, para se tentar produzir materiais nanoestruturados e fabricar compósitos com características melhores que de seus componentes de forma isolada.

Pretende-se caracterizar as amostras com difração de raios X, equação de Scherrer, fluorescência de raios X, espectroscopia Raman e microscopia eletrônica.

Capítulo 2

Revisão bibliográfica

2.1 – Nanotecnologia

Em 1959 o físico Richard Feynman proferiu uma conferência no encontro anual da Sociedade Americana de Física sobre o controle e manipulação da matéria à escala atômica. Feynman defendeu que não existia nenhum obstáculo teórico à construção de pequenos dispositivos compostos por elementos muito pequenos, no limite compostos átomo a átomo, nem mesmo o princípio de incerteza [Toumey, C., 2005].

A nanotecnologia está associada a diversas áreas (como a medicina, eletrônica, ciência da computação, física, química, biologia e engenharia dos materiais) de pesquisa e produção na escala nanométrica (escala atômica). O princípio básico da nanotecnologia é a construção de estruturas e novos materiais a partir dos átomos que são considerados os tijolos básicos da natureza. É uma área promissora, mas que dá apenas seus primeiros passos, mostrando, contudo, resultados surpreendentes em diversas áreas da indústria moderna da nanoprodução. Uns dos instrumentos utilizados para exploração de materiais nessa escala é o microscópio eletrônico de varredura (MEV), o microscópio eletrônico de transmissão (TEM) o microscópio de tunelamento (STM), e o microscópio de força atômica (AFM).

A nanotecnologia estende a ciência de materiais para o domínio de partículas e interfaces com dimensões extremamente pequenas, da ordem de 1 até 100 nanômetros [Quina, F.H., 2004]. A palavra "Nanotecnologia" foi utilizada pela primeira vez pelo professor Norio Taniguchi em

1974 para descrever as tecnologias que permitam a construção de materiais a uma escala de 1 nanômetro [Fahlman, B.D., 2007].

Quando a estrutura dos materiais está em escala nanométrica, eles se comportam de forma diferente dos mesmos materiais quando sua estrutura está em escala micrométrica. Não se sabe ainda o motivo desta mudança, mas existem muitos pesquisadores engajados a descobrir este fenômeno tão intrigante. As “nanopartículas”, apresentam uma grande área superficial específica e, freqüentemente, exibem propriedades mecânicas, ópticas, magnéticas ou químicas distintas de partículas macroscópicas. O aproveitamento dessas propriedades em aplicações tecnológicas forma a base da nanotecnologia de materiais [Quina, F.H., 2004].

A tendência é que, aos poucos, a nanotecnologia se transforme em uma tecnologia de base imprescindível para qualquer ramo da indústria. Existe a nanotecnologia molecular que pressupõe a construção átomo a átomo de dispositivos úteis à vida humana. No futuro, espera-se que exista um dispositivo capaz de, com as instruções de um programador, construir átomo a átomo qualquer máquina concebível pela mente humana. As previsões para a nanotecnologia são boas a longo prazo, onde se prevê o aparecimento de nano-dispositivos de regeneração celular que poderão garantir a regeneração dos tecidos.

Para exemplificar o assunto, seguem algumas comparações:

1. Átomo de Zinco – raio de 0,135 nm;
2. Nano Óxido de Zinco – raio de 20 nm;
3. Hemácias – raio de 7.000 nm;
4. Fio de cabelo – diâmetro de 80.000 nm;
5. Grão de arroz – tamanho de 2.000.000 nm.

A nanotecnologia tem se desenvolvido graças à contribuição de várias áreas de investigação. Existem atualmente 3 abordagens distintas da nanotecnologia:

- *Abordagem de cima para baixo*: que consiste na construção de dispositivos por desbaste de materiais macroscópicos. É a abordagem utilizada em microeletrônica para produzir chips de computadores e mais recentemente para produzir testes clínicos em miniatura

[Agarwal, A., et al., 2008].

- *Construção de dispositivos que se formam espontaneamente a partir de componentes moleculares*: recorre às técnicas tradicionais de química e das ciências dos materiais [Bow, J.S., et al., 2004].
- *Construção de materiais átomo a átomo*: é aquela que levará mais tempo a produzir resultados significativos porque requer um controle fino da matéria só possíveis com o aperfeiçoamento da tecnologia atual, levando em consideração todos os campos de aplicação.

Alguns produtos e materiais utilizando a nanotecnologia já estão no mercado:

- Tecidos resistentes a manchas e que não amassam;
- Raquetes e bolas de tênis;
- Sensores;
- Displays;
- Tratamento tópico para herpes e fungos;
- Vidro auto-limpante;
- Pó antibactéria;
- Diversas aplicações na medicina como: cateteres, válvulas cardíacas, marca-passo, implantes ortopédicos;
- Produtos para limpar materiais tóxicos;
- Cosméticos e protetores solares;
- Sistemas de filtração do ar e da água;
- Microprocessadores e equipamentos eletrônicos em geral.

2.1.1 - Obtenção de nanopartículas

O método sol-gel [Livage, J., et al., 1989], [Feng, W., et al., 2005] para a síntese de pós, monolitos e filmes finos é baseado em reações de hidrólise e polimerização de precursores alcoóxidos. Uma das vantagens do processo é a sua natureza sintética, capaz de gerar soluções de alta pureza. Além disso, o processo sol-gel envolve o uso de reagentes líquidos de baixa

viscosidade e, portanto, uma boa homogeneização da solução pode ser alcançada em curto tempo. Desta forma, a mistura bem sucedida dos reagentes na solução implica em uma considerável homogeneidade a nível molecular quando sóis e géis são formados. Como uma homogeneidade satisfatória das soluções é alcançada no estágio inicial de mistura, então baixas temperaturas para a produção de sóis e géis são requeridas.

Os alcoóxidos metálicos são membros da família dos compostos metalorgânicos, os quais possuem ligantes orgânicos ligados a átomos de metais. A facilidade de reação entre os alcoóxidos metálicos e a água é a principal propriedade química destes compostos que são de interesse direto no processo sol-gel.

O processo de produção dos géis é dividido em dois estágios: hidrólise e condensação. A hidrólise é a principal reação química que conduz à transformação de precursores aos produtos finais, ou seja, os óxidos. Uma variedade de fatores físicos e químicos, como por exemplo, temperatura, pressão, pH, concentração dos reagentes e catalisadores, influenciam os processos de polimerização e conseqüentemente as propriedades dos óxidos.

O processo sol-gel para a produção de óxidos inorgânicos tem sido conduzido atualmente não apenas pela metodologia alcoóxido, mas também pela metodologia que usa dispersões coloidais formadas a partir de sais orgânicos ou inorgânicos. O primeiro método possui algumas desvantagens, como por exemplo, a solubilidade limitada destes álcoois e o alto custo de seus reagentes, inviabilizando assim a aplicação do processo em larga escala. No processo sol-gel, pode ser citado também:

- A grande redução de volume associada aos processos de gelatinização e secagem de géis;
- As dificuldades na remoção de resíduos orgânicos indesejáveis;
- Os períodos elevados de reação;
- Os riscos à saúde devido à toxicidade das soluções e a sensibilidade das mesmas ao calor;
- O custo da matéria prima normalmente é elevado;
- Umidade e luz podem ser citadas como desvantagens adicionais.

Os reagentes não-alcoóxicos mais utilizados são sais orgânicos como acetilacetatos e acetatos, ou sais inorgânicos como nitratos e cloretos.

O processo sol-gel protéico é ainda um processo pouco conhecido, pois existem poucos trabalhos nessa área, e sua formalização teórica ainda não foi desenvolvida, mas o trabalho vem sendo realizado no Brasil por pesquisadores do Laboratório de Raios-X da Universidade Federal do Ceará e do Laboratório de Preparação e Caracterização de Materiais da Universidade Federal de Sergipe que têm conseguido resultados positivos e animadores [Souza, E.A., et al., 2007], entre outro.

No sol-gel protéico que utiliza água de coco, a formação do sol se dá quando alguns aminoácidos da água de coco verde se ligam ao metal, principalmente a alanina [Meneses, C.T., 2003]. A possibilidade da polimerização entre os componentes envolvidos na solução, ou a formação do sol, pode ser através da união do metal de cada sal aos aminoácidos de cada uma das proteínas contidas na água de coco, pois a água de coco é composta por diversas proteínas. Um possível e mais provável mecanismo de origem do gel, é que o metal se liga com as proteínas, pois quando o sal é dissolvido nela, o seu tempo de estabilidade aumenta em até 50 vezes [Meneses, C.T., 2003], [Meneses, J.C.A., 2004]. Além disso, a presença do íon metálico impede que a proteína se decompõe e leve a formação de fungos e bactérias.

Seguindo o princípio de inovação tecnológica, também é desenvolvido o sol-gel utilizando a sacarose. O processo químico está baseado na utilização da sacarose como agente formador do gel, destaca-se, pela simplicidade e baixo custo, usando unicamente sacarose e nitratos metálicos como reagentes. O processo pode ser considerado similar ao método complexo amorfo, também chamado de método citrato amorfo. Na rota complexo amorfo, a solução ou citrato é adicionada água e materiais carbonáceos, gerando uma solução estável e homogênea. O solvente é evaporado a uma moderada temperatura e um gel pegajoso é obtido. Este gel é aquecido para remover os constituintes orgânicos e um pó cristalino e homogêneo muito fino é obtido. Normalmente é utilizado como agente formador do gel algum ácido, neste processo a rota química é similar, mas a sacarose é utilizada como o agente formador do gel [Souza, E.A., et al., 2007].

O método Pechini [Pechini, M.P., 1967], também chamado método dos precursores poliméricos, envolve a capacidade que alguns ácidos orgânicos hidrocarboxílicos possuem para formação de quelatos com a maioria dos cátions. Quando um álcool polihídrico é adicionado aos quelatos, sob aquecimento e agitação, ocorre a formação de um éster devido à condensação entre o álcool e o quelato ácido. O polímero formado apresenta grande homogeneidade na dispersão dos cátions metálicos e um tratamento térmico adequado é realizado para a eliminação da parte orgânica e obtenção da fase desejada. A reação química de quelação pode ser descrita considerando a habilidade de certos ácidos carboxílicos (como o ácido cítrico, ou o láctico, ou ainda o tartárico) para formar ácidos polibásicos quelantes com vários cátions de elementos como o titânio, zircônio, cromo, chumbo, cobalto, níquel, etc.. As fontes de cátions metálicos podem ser acetatos, carbonatos, nitratos, hidróxidos, etc.. O ácido cítrico é o mais utilizado no processamento de materiais cerâmicos. O íon complexo metal-citrato tende a ser razoavelmente estável devido a forte coordenação do íon citrato com o íon metálico envolvendo dois grupos carboxílicos e um grupo hidroxil.

Uma vantagem do método Pechini é que ele proporciona uma boa homogeneidade química dos multicomponentes em escala molecular, além de possuir um controle direto e preciso da estequiometria em sistemas complexos com temperaturas relativamente baixas.

O termo microemulsão é definido como sendo uma dispersão transparente, fluida opticamente isotrópica e termodinamicamente estável de dois líquidos imiscíveis, contendo quantidades apropriadas de surfactante ou de surfactante e co-surfactante. A fase dispersa consiste de pequenas gotas com diâmetro na faixa de 10 a 100 nm [Sharma, M.K., et al., 1985]. As microemulsões podem ser do tipo água-em-óleo ou óleo-em-água e o sistema pode inverter de um tipo para outro, passando por uma estrutura bicontínua, na qual regiões de óleo e água se intercalam.

A formação de microemulsões é favorecida pela adição de um co-solubilizante ou um co-surfactante, como um álcool de cadeia longa, possivelmente devido às interações destas substâncias com a cauda apolar do surfactante, o que possibilita a formação de uma curvatura apropriada da interface que separa a fase orgânica da fase aquosa, diminuindo ainda mais a

tensão interfacial, segundo parâmetros termodinâmicos [Attwood, D., et al., 1983].

A utilização de microemulsões para a obtenção de compostos inorgânicos apresenta como grande vantagem a possibilidade de obtenção de partículas nanométricas e monodispersas, sendo estas características dificilmente obtidas por métodos clássicos, já que as partículas tendem a se aglomerar durante o processo de síntese [Small, D.M., 1977].

A co-precipitação consiste na precipitação simultânea de dois ou mais íons metálicos em solução, geralmente em meio aquoso. A supersaturação da solução necessária para a formação do co-precipitado pode ser obtida:

- Fisicamente: pela variação da temperatura da solução ou pela evaporação do solvente;
- Quimicamente: pela adição de compostos que diminuem a solubilidade (íon comum, modificado do pH, etc.) ou pela mistura de soluções formando sais insolúveis, que precipitam.

Os co-precipitados obtidos podem diferir em termos de sua morfologia, textura e características estruturais, situando-se entre dois casos extremos: o de precipitados cristalinos e o de precipitados amorfos.

Os co-precipitados cristalinos apresentam geralmente uma estequiometria rígida. A obtenção de solução sólida de composição variável não é comum para a sua formação, é necessário que os íons metálicos envolvidos na co-precipitação apresentem uma similaridade química e os seus compostos cristalinos sejam isomorfos [Pinheiro, E.A., 1992].

Em geral, os co-precipitados amorfos podem ser instáveis ou metaestáveis nas condições de preparação. Desta forma, podem se transformar, passando de uma estrutura inicialmente amorfa para uma estrutura cristalina.

A morfologia, textura, homogeneidade e estrutura de um co-precipitado dependem de muitos parâmetros. Dentre eles, um dos mais importantes é a supersaturação, a qual influi nas etapas de nucleação e crescimento das partículas. Também deve se levar em consideração o tamanho e a estrutura das partículas. No caso da co-precipitação obtida pela mistura de soluções

que reagem entre si formando um precipitado, as variáveis que influenciam diretamente na supersaturação, são: a concentração dos reagentes, a relação molar dos cátions metálicos, o pH e a temperatura. O controle e a mudança dessas variáveis estão intimamente relacionados com o procedimento experimental adotado na co-precipitação [Bueno, J.M.C., 1987].

Um exemplo de aplicação é a síntese de NiFe_2O_4 , onde se utiliza nitrato de níquel e nitrato de ferro em uma solução aquosa com proporção de 1:2 molar e dissolvida em água destilada. A solução foi aquecida até 90°C , com agitação constante de 2h para que a solução fique clara. Foi adicionada uma solução de NaOH gota a gota até precipitação do pó com o pH em 12. O pó foi lavado e filtrado várias vezes com água destilada até que o pH da água retirada da filtração fosse igual a 7. O material resultante foi seco á 100°C durante 3h e depois calcinado a 400°C por 8h [Kamble, R.B., et al., 2008].

Aplicações:

As nanopartículas são aplicadas em diversas áreas como a área terapêutica utilizando nanopartículas magnéticas, substituição do tecido ósseo utilizando nanopartículas de fosfato de cálcio, magnetohipertermia onde as nanopartículas magnéticas biocompatíveis são associadas a anticorpos para destruição de células cancerígenas, na indústria farmacêutica onde as nanopartículas de medicamentos são cobertas com biopolímeros e liberadas gradativamente durante o tratamento de uma determinada doença. As nanopartículas também são utilizadas como sensores eletroquímicos, biosensores, e imobilizadores de proteínas e enzimas [Luo, X., et al., 2006].

2.2 – Tecido ósseo

O osso é um material composto em frações mássicas de 10% água, de 20% material orgânico, e 70% de material mineral [Shi, D., et al., 2006]. O componente orgânico consiste principalmente de colágeno fibrilar tipo-I que tem alguns nanômetros de diâmetro, similar a escala dos nanotubos de carbono. Cada fibra colágena possui 70 nm de diâmetro a uma periodicidade de 640 a 700 Å.

O restante do material orgânico é composto de outras proteínas e o componente celular, compreendendo osteoblastos, osteoclastos e osteócitos, que ajudam na dissolução, na deposição, e na nutrição do osso. O componente inorgânico, mineral é a apatita deficiente de cálcio [LeGeros, R.Z., et al., 1993].

O osso pode assumir diferentes morfologias e funções, de acordo com sua localização no esqueleto humano graças as específicas solicitações mecânicas exigidas por cada parte do corpo.

Os constituintes do osso estão em equilíbrio dinâmico, já que há células morrendo e sendo repostas, adicionalmente, a fase mineral e o colágeno estão sempre sendo reabsorvidos e depositados durante a vida adulta saudável. Esse processo permite a manutenção da forma e volume dos ossos e é chamado de remodelamento ósseo. O osso representa o maior reservatório de cálcio do corpo humano. Conseqüentemente, além das funções de sustentação e proteção de tecido vital, ele desempenha um terceiro papel, no metabolismo, realizando a troca de minerais com o sangue. A quarta função do osso é como um filtro para uma variedade de íons gerados no sangue que podem substituir íons de cálcio ou ser incorporados à rede dos cristais de apatita, ou ainda serem aderidos à matriz orgânica.

O tecido ósseo é o mais complexo de todos os materiais produzidos no corpo humano. Por causa de suas propriedades únicas, o osso atrai o interesse de diferentes tipos de pesquisadores que, utilizando diferentes técnicas, tentam chegar ao conhecimento completo de sua estrutura e diversidade de funções.

2.3 – Biomateriais

Os biomateriais podem ser definidos como substâncias de origem natural ou sintética que são toleradas de forma transitória ou permanente pelos diversos tecidos que constituem os órgãos dos seres vivos.

Dois fatores são importantes para o sucesso de um biomaterial:

- Primeiro fator é a Biocompatibilidade, que é a habilidade de um material ter um desempenho satisfatório, com resposta adequada do tecido hospedeiro, para uma dada aplicação.

- Segundo fator é a Biofuncionalidade, que é a capacidade do material desempenhar apropriadamente a função para o qual foi projetado, pelo tempo necessário, que pode ser longo nos casos de implantes permanentes, ou curto no caso de implantes temporários. Está relacionada com as características mecânicas do material [Williams, D.F., 1987].

Cada biomaterial possui uma classificação, devido seu comportamento fisiológico variável.

Os biomateriais biotoleráveis são materiais apenas tolerados pelo organismo, sendo isolados dos tecidos adjacentes através de uma camada fibrosa. Quanto maior a espessura da camada de tecido fibroso, menor é a tolerabilidade dos tecidos naturais ao material. Os materiais biotoleráveis mais conhecidos são os polímeros sintéticos e uma minoria dos metais.

Os biomateriais bioativos são materiais que em sua superfície ocorrem ligações químicas com o tecido ósseo, fato conhecido como osteointegração. Os biomateriais bioativos mais conhecidos são os vidros e as vitrocerâmicas a base de fosfato de cálcio, a hidroxiapatita e os compostos de fosfato de cálcio. Atualmente, pesquisadores estão tentando desenvolver polímeros que sejam bioativos.

Os biomateriais bioinertes são materiais tolerados pelo organismo, mas a formação do tecido envoltório é mínima. Os materiais mais conhecidos são: alumina, zircônia, titânio e suas ligas e materiais carbonosos.

Os biomateriais reabsorvíveis ou bioreabsorvíveis são materiais que atuam por um determinado período junto aos tecidos biológicos, e depois são degradados, solubilizados ou fagocitados pelo organismo. Fagocitose é o processo de ingestão e destruição de partículas sólidas, como bactérias ou pedaços de tecido necrosado, por células amebóides chamadas de fagócitos, que tem como uma das funções a proteção do organismo contra infecções. Este material, após atuar no organismo, é eliminado sem necessidade de outra intervenção cirúrgica. Os mais conhecidos são: o fosfato tricálcico e poli (ácido láctico) [Hench, L. L., et al., 1993].

O sucesso de um implante está relacionado à forma de produção da matéria prima, ao seu

processamento, à qualidade e controle bio-sanitário, à aplicação clínica final e ao monitoramento das reações do paciente após o implante.

Aplicações:

Hoje em dia os biomateriais são utilizados em diversas áreas da medicina, inclusive a área de fármacos. Os produtos são diversos, como prótese ocular, substituição óssea, articulações, válvulas cardíacas, cabeça do martelo e a bigorna, pinos para fixação, tecido cutâneo, prótese mamária, próteses ortopédicas e muitos outros. Na área de fármacos existem os polímeros que liberam o medicamento de forma controlada, conforme ele é absorvido pelo organismo.

2.4 – Biocerâmicas

As biocerâmicas são utilizadas na preparação e reconstrução de partes do corpo que estejam danificadas por acidente ou por doença. As biocerâmicas são materiais cerâmicos desenvolvidos para terem um comportamento fisiológico específico ao serem aplicados em construções de próteses ou órgãos artificiais [Sastre, R., et al., 2004].

Tradicionalmente a cerâmica tem sua utilização limitada a poucas aplicações, decorrente da sua fragilidade, da sua baixa resistência mecânica a tração e a flexão e também a sua baixa resistência ao impacto. A partir do final dos anos sessenta, foram desenvolvidas novas cerâmicas com propriedades muito melhores e a sua utilização aumentou consideravelmente [Shackelford, J.F., 1999] [Dubok, V.A., 2000].

As cerâmicas apresentam alta resistência à compressão, boa aparência estética e alta inércia química, estes fatos fizeram com que as biocerâmicas começassem a serem utilizadas na odontologia, sobre tudo em coroas dentais. Posteriormente seu uso se estendeu como biomaterial para o sistema locomotor que são os implantes para substituição óssea [Vallet-Regi M., 2001] [Hulbert, S.F., et al., 1987].

As biocerâmicas mais conhecidas são: fosfatos de cálcio, alumina, zircônia e titânia. As biocerâmicas podem ser classificadas em diferentes formas:

a) De acordo com a resposta do tecido, se dividem em:

- *Bioinertes*: Alumina (α - Al_2O_3), Zircônia (ZrO_2) e os carbonos pirolíticos;
- *Bioativas*: Hidroxiapatita [$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$], biovidros e as vitrocerâmicas bioativas.
- *Biodegradáveis e reabsorvíveis*: Fosfato tricálcico [$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$].

b) De acordo com a aplicação que se destina:

- *Estrutural*: São cerâmicas de elevada resistência mecânica e geralmente bioinertes. Exemplos típicos são a alumina (α - Al_2O_3) e a zircônia (ZrO_2).
- *Não estrutural*: São geralmente biocerâmicas bioativas ou reabsorvíveis, densas ou porosas, com baixa resistência mecânica, já que não necessitam suportar grandes cargas. Exemplos típicos, são a hidroxiapatita conhecida como HA [$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$] e o fosfato tricálcico conhecido como TCP [$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$].

c) De acordo com as características do material:

- *Biocerâmicas densas e inertes*: são materiais com porosidade inexistente. Sua união ao osso é morfológica e se realiza de três formas: por crescimento do tecido nas irregularidades superficiais do implante, por união através de um cimento acrílico ou por acoplamento do implante no defeito mediante pressão. Exemplo típico deste grupo é a alumina tanto monocristalina quanto policristalina.
- *Biocerâmicas porosas e inertes*: a união com o osso é mecânica e a fixação biológica, já que a produção do crescimento ósseo se dá através dos poros do implante. A alumina policristalina porosa é também um bom exemplo deste grupo.
- *Biocerâmicas densas ou porosas bioativas*: A união do tecido ósseo é do tipo químico e a fixação é bioativa. Exemplo típico deste grupo é a hidroxiapatita (HA). Ao mesmo grupo pertencem, os biovidros e as vitrocerâmicas bioativas.
- *Biocerâmicas densas reabsorvíveis*: Este grupo se caracteriza pelo fato do implante ser lentamente substituído pelo osso. A este grupo pertencem o fosfato tricálcico (TCP) e outros fosfatos assim como o sulfato de cálcio ($\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$).

2.4.1 - Biocerâmicas de fosfato de cálcio.

Fosfato tricálcico é considerado uma cerâmica bioreabsorvível ou reabsorvível, neste caso

quando implantada é dissolvida gradativamente no tecido natural. O material é implantado e lá permanece até quando for necessária sua função, e quando não for mais útil desaparece à medida que o tecido se regenera e a substitui. Seu grande inconveniente é que conforme o material é reabsorvido sua resistência mecânica diminui.

Todas as cerâmicas reabsorvíveis, exceto o gesso, estão baseados em fosfatos de cálcio variando sua solubilidade no sentido:



A reabsorção dos fosfatos de cálcio é causada por três fatores:

- Dissolução físico-química;
- Desintegração física em pequenas partículas;
- Fatores biológicos.

O fosfato tricálcico é solúvel ou absorvível por excelência, sua fórmula química é $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (TCP) tem uma relação cálcio fósforo (Ca/P) = 1,5.

A hidroxiapatita (HA) é uma cerâmica bioativa, é um fosfato de cálcio de fórmula química $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, com uma relação molar de (Ca/P) = 1,67.

2.4.2 - Hidroxiapatita [$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$]

A Hidroxiapatita pertence a uma família de minerais denominada “apatitas”, cujo nome deriva do grego que significa decepção ou engano, devido à facilidade com que era confundido com outros tipos de minerais como exemplo o berílio ou a turmalina [Deer, et. al., 1972].

A HA tem sido utilizada para procedimentos clínicos por mais de 25 anos [White, A.A., et al., 2007]. Entretanto, sua baixa resistência mecânica quando comparada com o tecido ósseo, tem levado os pesquisadores a procurar novas alternativas, surgindo assim novas possibilidades para sínteses de HA nanoestruturada.

O mecanismo de união da HA ao tecido ósseo é muito diferente do que apresentam os vidros ou as vitrocerâmicas bioativas [Ducheyne, P., et al., 1992].

Para a união dos implantes densos de HA foi proposto em princípio, que é necessário formar na interface implante/tecido ósseo, uma matriz celular óssea de osteoblastos diferenciados, que produzem uma fina faixa amorfa de somente 3 a 5 μm de alta densidade eletrônica [Jarcho, M., 1981]. Entre estas áreas e as células se observa conjuntos fixos de colágeno com alguns cristais de osso mineralizado. Com o tempo esta zona contrai para 0,05 a 0,02 μm , dando lugar a uma união do osso com o implante através de uma fina capa epitaxial de cristais de HA. Esta união epitaxial pode ser observada mediante TEM [Daculsi, G., et al., 1991] [Daculsi, G., et al., 1990a] [Bonfield, W., et al., 1991]. Uma consequência desta zona de união ultrafina é o grande gradiente do módulo de elasticidade na interface entre a HA e o osso. Esta é a maior diferença entre a hidroxiapatita e a apatita dos vidros e vitrocerâmicas bioativas.

Vários métodos para sintetizar hidroxiapatita estão sendo utilizados desde poucas décadas atrás. Uma das primeiras técnicas para produzir HA era a exposição hidrotérmica da fluorapatita [$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$] a altas temperaturas e pressões [Levitt, S.R., et al., 1969]. Outro método hidrotérmico que tem sido utilizado envolve precursores de cálcio e fosfatos. Métodos químicos via úmida, incluindo precipitação aquosa, hidrólise, processo sol-gel, etc..

Para produzir hidroxiapatita utilizando o método sol-gel utiliza-se reagentes como nitrato de cálcio tetrahidratado, fosfato de amônio, EDTA (ácido etilenodiamino tetra-acético) e uréia. Os reagentes são solubilizados em água destilada contendo amônia. Deve-se manter a relação molar $\text{Ca/P} > 1,67$. A solução é aquecida sob agitação até a água evaporar e decompor a uréia. Por fim se obtém um consistente gel. Este gel é secado e depois calcinado para obter um pó com a fase principal de hidroxiapatita. Para corrigir a relação Ca/P é necessário acrescentar diâmonio hidrogeniofosfato em uma suspensão aquosa contendo pó de HA, com aquecimento e agitação. Após a secagem é obtido um pó puro de HA [Bezzi, G., et al., 2003].

O pó de HA é preparado pela técnica de precipitação aquosa utilizando reagentes de Ca e P, onde ambos foram dissolvidos em uma mistura estequiométrica $\text{Ca/P} = 1,667$, e o pH da solução deve ser ajustado em 10. Para isso deve ser diluído na solução hidróxido de amônio. Deve se aquecer e agitar a solução até o seu ponto de ebulição por aproximadamente 2h em um recipiente selado. Depois da HA precipitada, deve-se lavá-la umas três vezes com água destilada e em

seguida é necessário secar a 100°C durante umas 12 horas [Cüneyttas, A., et al., 1997].

A hidroxiapatita está presente no diagrama de fase CaO-P₂O₅ demonstrado na figura 2.1. Pode ser obtida em estado sólido mesclando os compostos cálcio e fósforo, procurando manter a relação molar Ca/P sempre próxima da estequiométrica que é de 1,67.

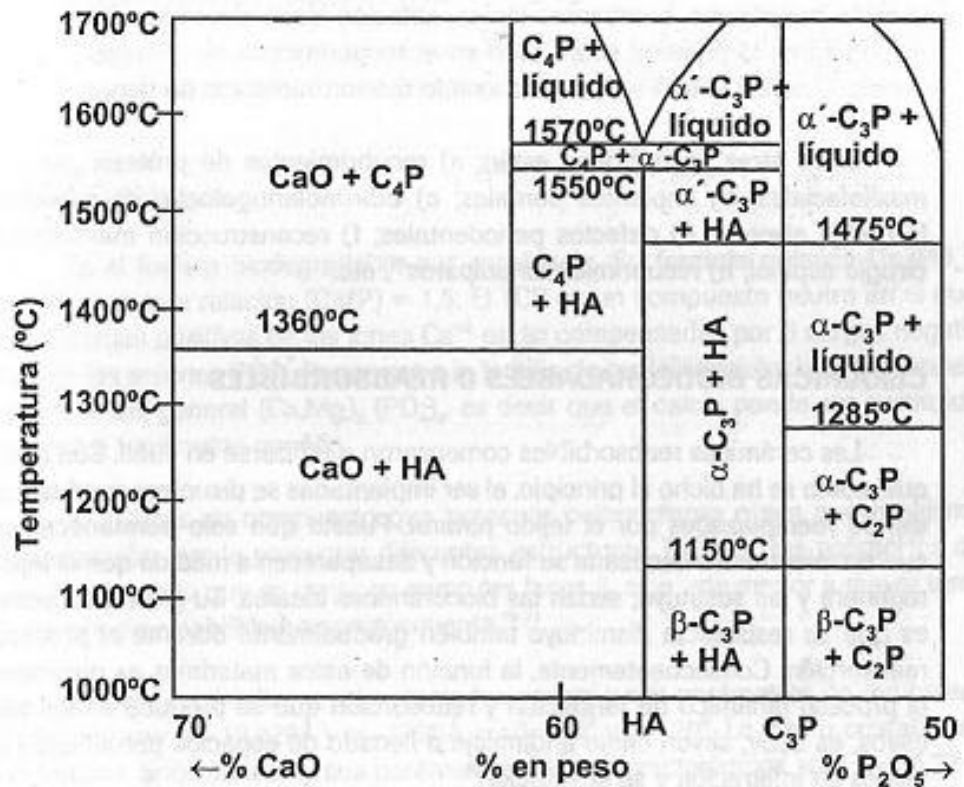


Figura 2.1 – Diagrama de fase do sistema CaO-P₂O₅ em presença de 500mm de Hg de pressão de vapor de água. (Ca₂P: Ca₂P₂O₇; C₃P: Ca₃(PO₄)₂; C₄P: Ca₄O(PO₄)₂; HA: hidroxiapatita: Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂) [De Groot K., et al., 1990].

A dureza da HA na escala de dureza (figura 2.2) dos minerais é de 5 mohs que é acima da fluorita com 4 mohs e é abaixo do feldspato que é de 6 mohs, no topo da escala se encontra o diamante com 10 mohs e no início da escala se encontra o talco com 1 mohs. A dureza da hidroxiapatita é semelhante a do vidro. Esta escala não corresponde à dureza absoluta de um material, por exemplo, o diamante tem dureza absoluta 1500 vezes superior ao talco.

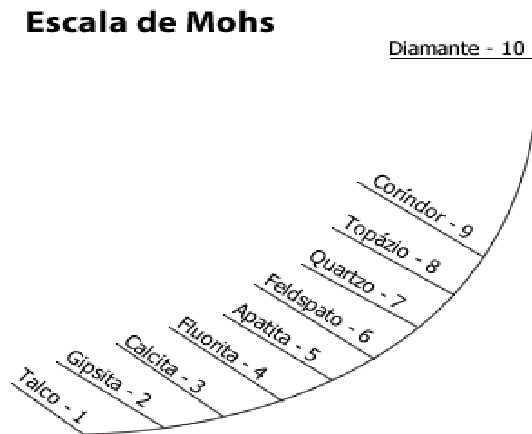


Figura 2.2– Escala de dureza Mohs utilizada para minerais [wikipedia]

A densidade da hidroxiapatita é de $3,156 \text{ g/cm}^3$ e o coeficiente de expansão térmica tem um valor de $11,6 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{K}^{-1}$.

Aplicações:

O interesse da hidroxiapatita como biomaterial é explicado claramente por sua semelhança com a fase mineral do tecido ósseo. Em princípio seria um material muito bom tanto para restauração como para substituição óssea, só não é devida sua baixa resistência mecânica, inclusive em formas compactas e densas. Assim, o uso se restringe a todas aquelas aplicações onde não se requer esforços mecânicos, encontrando seu mais amplo campo de utilização em recobrimento de substratos metálicos, com o objetivo de acelerar e incrementar a fixação das próteses ao osso.

Algumas aplicações mais frequentes: recobrimento de próteses dentárias e maxilofacial, implantes dentários, otorrinolaringologia, aumento da crista alveolar, defeitos periodontais, reconstituição maxilofacial, cirurgia de coluna, recobrimento pulpar, etc.. [Ravaglioli, A., et al., 1992].

2.4.3 - Titânia

A titânia (TiO_2) possui três fases distintas: brookite ou bruquita (ortorrômbica), anatase ou anatásio (tetragonal) e rutilo ou rutílio (tetragonal). A fase bruquita não é muito interessante para

estudos e para outros fins devido a sua grande instabilidade [Costa, A. C. F. M., et al., 2006]. A fase anatase da titânia inicia a mudança para fase rutilo quando aquecido acima de 900°C. A fase rutilo é a mais comum e a mais conhecida entre as três fases desse mineral. A fase anatase tem quase as mesmas propriedades da fase rutilo, como exemplo o brilho, dureza e densidade. O TiO_2 ocorre naturalmente em diversos minerais, um dos quais encontra-se o rutilo que possui um índice de refração maior que o diamante, mas é muito macio para ser usado como pedra preciosa.

Quando a titânia está totalmente na fase anatase as propriedades bactericidas são potencializadas, além disso, não é um produto tóxico, é bastante estável e barato [Braun, J. H. et al., 1998]. Sob condições ambientais a macrocristalinidade da fase rutilo é termodinamicamente mais estável quando comparada com as fases anatase e brookite, porém a estabilidade termodinâmica depende da dimensão das partículas, e em partículas de diâmetro inferior a 14nm a fase anatase é mais estável do que a fase rutilo [Orendorz, A., et al., 2007].

O desenvolvimento de métodos adequados para a produção de pós cerâmicos tem sido de grande relevância nos dias atuais, uma vez que as propriedades importantes em uma cerâmica dependem, em grande parte, das características originais dos pós utilizados. Essas características são afetadas pelos métodos empregados na obtenção desses pós. Filmes finos de TiO_2 têm sido preparados por diferentes métodos, tais como sol-gel [Akhtar, M.K., et al., 1994] [Bu, S.J., et al., 2005], condensação à gás inerte [Hahn, H., et al., 1992], evaporação por plasma [Huang, H., et al., 2005], pirolise spray ultrasônico [Blesic, M.D., et al., 2002], técnicas hidrotérmicas, deposição química a vapor [Gauthier, V., et al., 1999] e processo aerosol [Terwillinger, C.D., et al., 1993]. Dentre os métodos de síntese química utilizados para preparação de pós, o método Pechini é um método alternativo e promissor para obtenção de pós nanométricos [Costa, A.C.F.M., et al., 2006], com tamanho de partícula controlado, alta pureza e homogeneidade química, além de apresentar um custo relativamente baixo e de não necessitar de aparelhagem sofisticada para sua realização [Pechini, M. P., 1967].

Aplicações:

As partículas de titânia tem atraído a atenção, por causa de suas propriedades específicas, que podem ser utilizadas em vários setores, como por exemplo um avançado material

semicondutor, células solares, material luminescente, fotocatalise para fotólise da água, apresenta funções bactericidas podendo ser aplicado em paredes de hospitais, instrumentos cirúrgicos e reforço em compósitos [Sugimoto, T., et al., 2003].

2.5 – Compósitos

O termo compósito é empregado para designar a combinação artificial de 2 ou mais materiais, onde os materiais mantêm sua identidade física e química inicial. Na região de contato entre os componentes pode existir uma interface. As propriedades mecânicas do material resultante normalmente são superiores do que seus componentes estando separados [Sastre, R., et al., 2004].

A combinação entre cerâmicas e alguns outros materiais como metal, polímero e cerâmicas tem sido usada para produzir compósitos de alta performance. O objetivo é fazer uso de propriedades inerentes das entidades envolvidas. Estas propriedades estão fundamentalmente ligadas à estrutura básica dos materiais (como ligações químicas primárias e arranjo atômico).

Os materiais que podem compor um material compósito podem ser classificados em dois tipos: matriz e reforço.

- *O material matriz* é o que confere estrutura ao material compósito, estando presente como material principal, porém com espaços vazios em sua estrutura que são preenchidos com os materiais de reforço.
- *Os materiais reforços* são os que realçam propriedades mecânicas, eletromagnéticas ou químicas do material compósito como um todo.

Pode ainda surgir uma sinergia ou cooperação entre o material matriz e o material reforço resultando em um material compósito com propriedades não existentes nos materiais quando estando separados.

2.5.1 - Nanocompósitos

Os Nanocompósitos podem ser fabricados de diversas maneiras: combinação de polímeros

dissolvidos com uma rede inorgânica preparada através da policondensação de alcóxidos metálicos; combinação de polímeros ou copolímeros funcionalizados com grupos alcoxissilanos e a rede inorgânica; precipitação de nanopartículas em um gel polimérico; impregnação de matrizes inorgânicas porosas com monômeros ou oligômeros; polimerização simultânea de alcóxidos e monômeros; etc..

Nanocompósitos baseados na inserção de nanoentidades, na forma de argilominerais, em matrizes poliméricas tem chamado a atenção por potencialmente gerar materiais com elevadas propriedades mecânicas, de barreira (reduzida difusão de espécies gasosas, por exemplo), elevadas propriedades térmicas e baixo custo, etc.. Durante o processamento dos nanocompósitos, há a inserção de cadeias poliméricas entre a estrutura lamelar dos argilominerais.

O nanocompósito de hidroxiapatita - titânia consiste em filmes de gel de titânia impregnados com nanopartículas de hidroxiapatita (HA). Os filmes podem ser preparados em placas comerciais de Ti_6Al_4V utilizando o método sol-gel.

O pó de hidroxiapatita pode ser sintetizado pelo método químico de precipitação aquosa utilizando como reagentes $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (nitrato de cálcio tetraidratado) e $(NH_4)_2HPO_4$ (fosfato de amônio). Após a HA ser calcinada a $900^\circ C$, o pó deve ser disperso podendo ser utilizado o equipamento ultra-sônico, porém a hidroxiapatita deve estar misturada em etanol.

O sol (suspensão coloidal) de titânia são preparados utilizando o precursor $Ti[OCH(CH_3)_2]_4$ titânio (IV) isopropóxido.

A mistura de HA/titânia é aplicada em forma de camadas no substrato, para em seguida ser calcinada, formando uma fina camada do nanocompósito de hidroxiapatita – titânia.

A camada de proteção formada no substrato pelo filme do nanocompósito é densa, homogênea, tem boa cristalinidade e possui uma adesão interfacial boa entre a película e o substrato [Su, B., et al., 2006]. A bioatividade *in vitro* destes filmes foram analisadas com relação

à variação da concentração de Ca e P em SBF (simulação de fluido corpóreo) e a morfologia da superfície do nanocompósito com relação ao tempo de imersão no SBF [Su, B., et al., 2006].

Outra forma mais simples de fabricação de compósitos, é a adição da titânia nanoestruturada em um recipiente já com partículas nanoestruturadas de hidroxiapatita. Este recipiente é muito bem agitado e em seguida esta mistura de partículas é compactada formando sólidos de compósitos nanoestruturados. A porcentagem da titânia que neste caso vem a ser o reforço pode ser controlada pela quantidade de massa adicionada no recipiente.

Aplicações:

Tanto os compósitos quanto os nanocompósitos são aplicados em lugares onde não é possível utilizar os materiais mais comuns, por motivos tais como: necessidade de um material estrutural mais leve e mais resistente, aplicação em embalagens alimentícias para melhorar a capacidade de barrar ou atenuar a movimentação de substâncias pela embalagem, ajudar no crescimento de tecido ósseo, facilitar a aderência do tecido ósseo natural ao material nanocompósito [Shen, Y., et al., 2008].

Capítulo 3

Materiais e Métodos

Esta dissertação teve como objetivo, produzir compósitos com materiais nanoestruturados tanto da matriz quanto do reforço. Para atingir este objetivo foram pesquisados processos adequados para produção de materiais nanoestruturados, levando em consideração os resultados obtidos por outros pesquisadores da área de nanotecnologia e nanociência que estudam materiais estruturados desta forma. O método sol-gel e suas variações apresentam vários fatores positivos a seu favor, alguns deles são: facilidade de sintetizar materiais, baixo custo de processo, reagentes de fácil acesso, pois são utilizados na agricultura e na indústria alimentícia, equipamentos básicos de laboratório para a realização da síntese, entre outros. Utilizando dados disponíveis na literatura, optou-se por estudar dois materiais cerâmicos, que são: hidroxiapatita [$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$] que é uma cerâmica de fosfato de cálcio e titânia ou dióxido de titânio (TiO_2). Para comparação com a HA sintetizada foi utilizada a HA comercial produzida pela empresa VETEC pertencente ao lote 048768.

O fluxograma que representa de forma compacta os estágios deste trabalho estão presentes na figura 3.1.

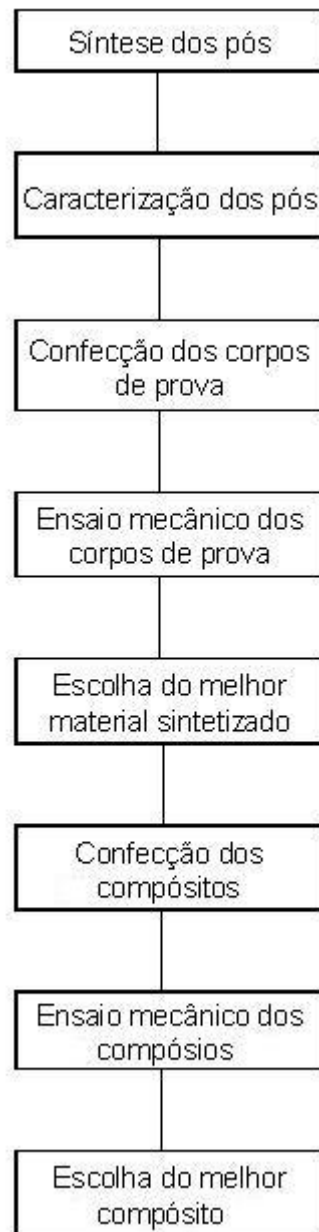


Figura 3.1 – Fluxograma total contendo os principais estágios do processo.

3.1. Síntese da hidroxiapatita - $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$

Para a síntese da hidroxiapatita foram utilizados três métodos para garantir a produção de um pó que pudesse ter partículas com nanocristalitos. Foram utilizados três processos diferentes, porém baseados no método sol-gel. Os processos utilizados foram: sol-gel convencional, sol-gel com sacarose e sol-gel com glicose. Estes processos são conhecidos na literatura por realizar a síntese de materiais na escala nanométrica [Souza, E.A., et. al., 2007].

Na síntese dos processos de obtenção da hidroxiapatita foram utilizados quatro tipos de reagentes e dois tipos de solventes. Os reagentes foram: nitrato de cálcio tetrahidratado [$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$], produzido pela empresa Synth e pertencente ao lote 83856, ácido fosfórico (H_3PO_4) produzido pela empresa LAFAN e pertencente ao lote 8004, sacarose ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$) produzido pela empresa MERCK e pertencente ao lote 604036 e a D-glicose anidra ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) produzida pela empresa Synth e pertencente ao lote 93183. Para se ter êxito nos métodos foi necessário manter a relação cálcio e fósforo de 1,67 ($\text{Ca/P}=1,67$), ou seja para cada 10 mols de cálcio foi utilizado 6 mols de fósforo. Os solventes foram: álcool etílico absoluto ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) produzido pela empresa Synth e pertencente ao lote 101881 e água destilada (H_2O). Para facilitar a desaglomeração dos pós no almofariz de ágata foi utilizado o solvente acetona ($\text{CH}_3)_2\text{CO}$, produzido pela empresa Synth e pertencente ao lote 105941. Para ilustrar melhor o assunto e definir um sistema rápido de conversão foi criada a tabela 3.1.

Tabela 3.1 - Tabela de conversão utilizada para facilitar o processo de utilização dos reagentes e dos solventes:

reagentes	mol	gramas	ml
nitrato de cálcio tetrahidratado	1	236,15	94,46
ácido fosfórico	1	98,00	57,30
sacarose	1	342,30	215,28
D-glicose anidra	1	180,16	176,80
solventes			
álcool etílico absoluto	1	46,00	58,27
água destilada	1	18,00	18,00

O peso atômico da hidroxiapatita pura é 1004,657g/mol.

3.1.1. Sol-gel convencional.

O método sol-gel convencional vem sendo utilizado para síntese de vários materiais metálicos e não metálicos. É um método simples e eficiente. Normalmente, neste método é utilizado como solvente o etanol ou o metanol, porém neste trabalho foi utilizado apenas água, e durante o texto este método será chamado de convencional ou água.

Neste trabalho o sol-gel convencional foi utilizado para sintetizar hidroxiapatita $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, que é uma biocerâmica bioativa. A HA não sofre reação de corpo estranho quando implantada e ainda interage com o mesmo, acelerando a recuperação do paciente receptor.

O fluxograma do processo está representado na figura 3.2.

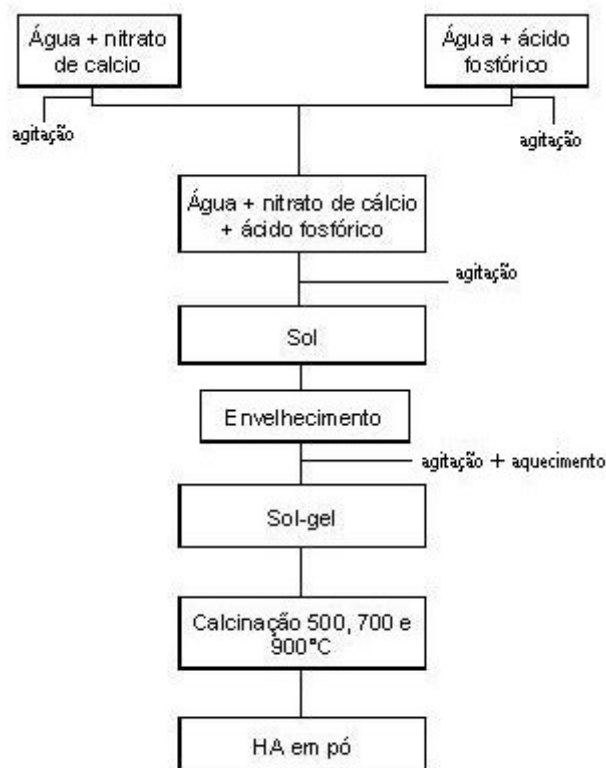


Figura 3.2 – Fluxograma da síntese da hidroxiapatita sintetizada pelo método sol-gel convencional.

O processo se inicia separando os reagentes utilizados, que neste caso foi o nitrato de cálcio tetrahidratado $[\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}]$, ácido fosfórico (H_3PO_4) e água destilada. No início das experiências foi utilizado álcool etílico absoluto como solvente, porém os resultados foram muito parecidos com as experiências que utilizaram água como solvente. Devido o fato da água destilada ter um custo muito inferior ao do álcool etílico absoluto, foi adotado como solvente para este trabalho somente a água destilada.

A parte experimental é simples e não tem muitos segredos. É necessário separar dois béqueres colocando uma solução de nitrato de cálcio em um béquer e em outro colocar uma

solução de ácido fosfórico. Para o processo gerar hidroxiapatita é necessário obedecer à proporção cálcio/fósforo igual a 1,67 ($\text{Ca/P}=1,67$). Para isso foram colocados aproximadamente 32,1% em volume de nitrato de cálcio em uma solução e em outra solução foram colocados aproximadamente 16,4% em volume de ácido fosfórico. As soluções foram agitadas, até a total homogeneização dos componentes no agitador magnético IKA RH basic 1, que neste caso se manteve em forte agitação durante 30 minutos.

Depois das soluções agitadas elas foram unidas em um único béquer, onde permaneceu por mais 30 minutos para garantir uma mistura homogênea. Em nenhum momento a solução alterou sua cor, ela se manteve sempre translúcida. Nesta altura do processo, a solução é formada por 17,5% em volume de nitrato de cálcio tetrahidratado e 7,5% em volume de ácido fosfórico e recebe o nome de sol. A porcentagem em volume dos reagentes foram corrigidas, pois alguns reagentes como o ácido fosfórico possui 85% de pureza que obrigatoriamente deve ser compensado, pois os cálculos teóricos consideram os reagentes sendo puros.

Depois de formado o sol, é necessário deixá-lo envelhecer em temperatura ambiente para facilitar a formação do gel. No envelhecimento, o sol permanece sem agitação, sem aquecimento, tampado e em condições atmosféricas. A formação do gel pode ocorrer em poucos minutos, em algumas horas, em alguns dias e também existem casos que não existe a formação do gel em condição ambiente, sendo necessário a utilização de um aquecimento controlado. Neste experimento onde se utilizou o sol-gel convencional, foi necessário aquecer o sol em aproximadamente 70°C por 6 horas, porém o tempo de duração do aquecimento vai depender do volume do sol, não é um valor fixo, quanto maior o volume maior será o tempo.

O gel formado nestas condições tem uma superfície lisa porém pegajosa, de cor branca e com uma facilidade muito grande de absorver a umidade do ar. Quando se deixa o gel em condição ambiente sem controle de umidade, a estrutura aparentemente estável e firme aos poucos vai absorvendo umidade e de forma muito lenta torna-se pastosa e menos rígida até voltar ao estado anterior ao aquecimento.

Para o gel ir para a calcinação ele deve estar bem seco e triturado, para garantir que todas as partículas vão ser calcinadas de forma uniforme. Deve-se utilizar um almofariz e um pistilo de ágata ou mais duro. Esta precaução é necessária para garantir a eficiência da trituração. Na escala de dureza Mohs, temos a classificação da dureza dos minerais onde diz que a dureza do mineral ágata está acima da dureza do mineral apatita, fator necessário para garantir uma boa trituração.

Depois de seco e triturado, o material foi calcinado em três temperaturas que foram 500°C, 700°C e 900°C, com uma variação de tempo que partiu de 1 hora até 6 horas, dependendo do volume da amostra. A taxa de aquecimento se manteve entre 9 e 10°C por minuto, este procedimento foi adotado para garantir a obtenção da fase desejada.

Depois do sol-gel ser calcinado, ele se torna um sólido frágil e muito poroso. Por este motivo, existe a necessidade de se triturar o material novamente, assim garantindo uma parcial homogeneidade do tamanho das partículas. Nesta etapa foi utilizada acetona para auxiliar no processo. Este processo garante a formação de um pó fino de hidroxiapatita e parcialmente homogêneo com relação ao tamanho de suas partículas.

3.1.2. Sol-gel com sacarose.

O processo sol-gel com sacarose foi aplicado neste trabalho, pois na literatura foram apresentados bons resultados com relação à produção de nanopartículas [Souza, E.A., et. al., 2007] [Fortes, S.S.; et al., 2006] [Jesus, F.A.A.; et. al., 2005] [Maia, A.O.G., 2005]. Neste método foi utilizado a sacarose para tentar ajudar na separação das partículas, por isso, durante o texto este método será chamado em alguns casos de sacarose. Por ser um processo novo, simples e promissor existe a necessidade de ser estudado e pesquisado, além de ser uma tecnologia desenvolvida aqui no Brasil. Como este método é recente e ainda não havia sido aplicado para sintetizar hidroxiapatita, torna este trabalho pioneiro. O processo sol-gel com sacarose garante a formação de pós com partículas submicrométrica, além de produzir materiais nanoestruturados.

Este método é semelhante ao sol-gel convencional, porém adiciona-se também sacarose ($C_{12}H_{22}O_{11}$) ao processo, diferenciando-o do método tradicional. Este método se inicia separando dois béqueres, cada um com uma solução contendo 1,77% em volume de sacarose. As soluções

de sacarose são agitadas fortemente até a total homogeneização. Na sequência, pega-se um béquer com a solução de sacarose pronta e lhe adiciona 18,83% em volume de nitrato de cálcio tetrahidratado e no outro béquer com outra solução de sacarose é adicionado 8,94% em volume de ácido fosfórico, ambos são agitados por 30 minutos para garantir a mistura completa dos reagentes na solução.

Com as soluções bem misturadas e prontas, elas foram unidas em um único béquer formando uma suspensão coloidal, neste béquer a solução agora chamada de sol é agitada por mais 30 minutos para garantir a mistura adequada. É aconselhável deixar o sol por aproximadamente 12 horas envelhecendo até a formação do gel. O sol deve ser translúcido, pois para o método ser coerente não pode apresentar sinais de precipitação, o sistema deve se manter coloidal até a gelatinização. Em nenhum momento durante as realizações de síntese de hidroxiapatita neste trabalho, ocorreu de forma espontânea a gelatinização do sol. É necessário salientar que foram utilizados como reagentes o ácido fosfórico e o nitrato de cálcio tetrahidratado, existem outros reagentes que a gelatinização ocorre de forma muito veloz, porém são reagentes mais perigosos e mais danosos ao meio ambiente, além de apresentar resultados muito parecidos com os deste trabalho. Durante os experimentos foi verificado um aumento razoável na viscosidade do sol durante o envelhecimento, mas não a ponto de formar um gel pegajoso e consistente.

Para a formação efetiva do gel foi necessário um aquecimento da amostra em agitação constante, onde a temperatura de aquecimento se manteve em aproximadamente 70°C e a agitação se manteve na escala intermediária da velocidade do agitador magnético modelo IKA RH basic 1, por aproximadamente 6 horas, porém o tempo de duração não é o mesmo para todas as amostras, sendo alterado de acordo com o volume da suspensão coloidal, devendo ser indicada a semelhança com o método sol-gel convencional.

O fluxograma da experiência está representado na figura 3.3.



Figura 3.3 - Fluxograma da síntese da hidroxiapatita sintetizada pelo método sol-gel com sacarose.

O gel formado apresenta uma tonalidade amarelada devido à existência da sacarose que se degrada durante o aquecimento na formação do gel. O gel formado tem a coloração, odor e o aspecto de açúcar queimado, apresentado na figura 3.4, e só depois de seco ele é triturado em um almofariz. Na seqüência, depois de seco e triturado o material foi calcinado em três temperaturas que foram 500°C, 700°C e 900°C sem controle atmosférico, com uma variação de tempo que partiu de 1h até 6h, dependendo do volume da amostra. A taxa de aquecimento se manteve inferior a 10°C/min., entre 8 e 9°C por minuto.

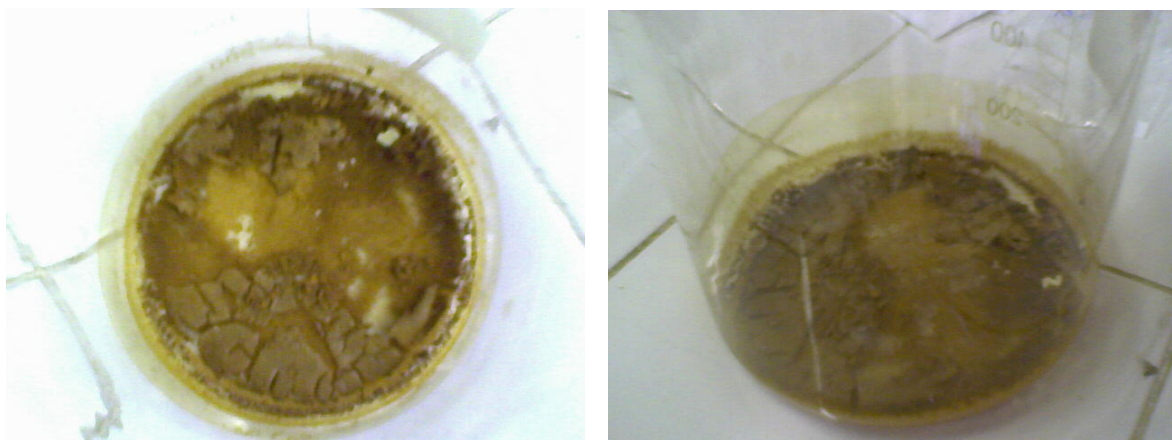


Figura 3.4- Gel seco e ainda no béquer, momentos antes de ser homogeneizado no almofariz.

O sol-gel com sacarose, quando atinge por volta de 500°C aumenta muito rápido de volume em torno de 4 vezes o volume inicial. O aumento de volume forma uma estrutura tridimensional muito porosa e frágil, essa estrutura é tão frágil que com um leve toque ela se desfaz espalhando o pó sobre o cadinho. Mesmo tendo partículas muito pequenas e de fácil desaglomeração, o pó foi triturado no almofariz para garantir a sua homogeneidade. Para ajudar no processo de homogeneização do tamanho das partículas, foi utilizada a acetona. A acetona é inerte aos fosfatos de cálcio, além de evaporar muito rápido. Com o pó triturado é possível partir para a caracterização. Na difração de raios X foi utilizado como comparação os arquivos da JCPDS-Joint Committee on Powder Diffraction Standards.

3.1.3. Sol-gel com glicose.

Devido o conhecimento adquirido com o sol-gel com sacarose foram realizados experimento substituindo a sacarose ($C_{12}H_{22}O_{11}$) por D-glicose anidra ($C_6H_{12}O_6$). Neste método foi utilizado a D-glicose anidra em substituição a sacarose, por isso, durante o texto este método será chamado em alguns casos de glicose. A idéia surgiu por se tratar também de um tipo de açúcar, sendo assim, tornando possível à comparação com os resultados do experimento que utilizou sacarose. Deve ser destacado que não foi encontrado nenhum trabalho assim na literatura, tornando este teste importante para servir de base para futuros trabalhos de outros pesquisadores. O fluxograma da experiência está representado na figura 3.5.

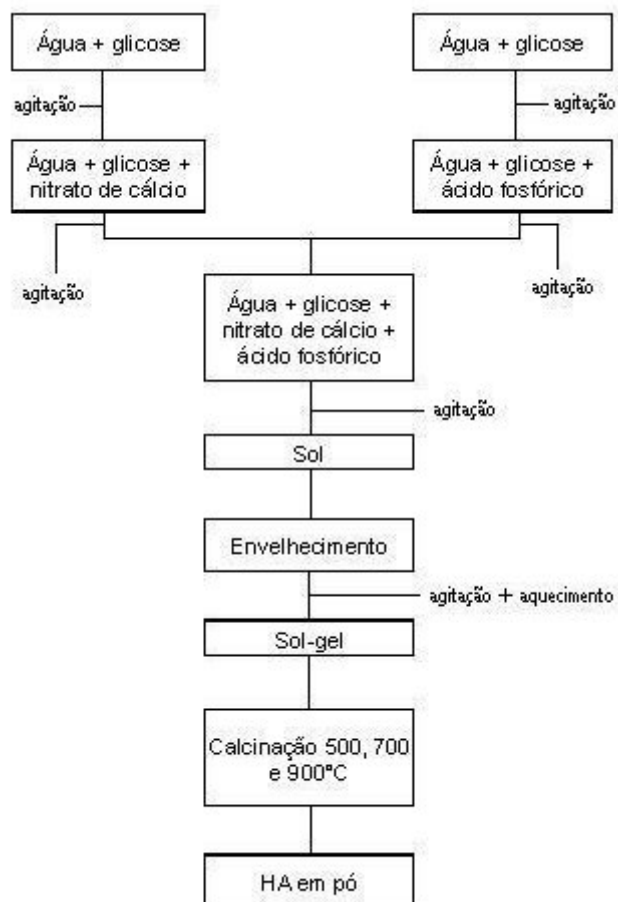


Figura 3.5 - Fluxograma da HA sintetizada pelo método sol-gel com adição de glicose.

A experiência foi muito parecida com a experiência em que se utilizou sacarose. Foram utilizados dois béqueres e ambos receberam uma solução de D-glicose anidra ($C_6H_{12}O_6$) conhecida como DEXTROSE, com aproximadamente 5,32% em volume da solução muito bem agitada.

Em um dos dois béqueres com solução de D-glicose anidra foram acrescentados aproximadamente 30,90% em volume de nitrato de cálcio e no outro béquer foram acrescentados aproximadamente 16,07% em volume de ácido fosfórico. Ambos voltaram a ser agitados no agitador magnético.

Depois das soluções estarem prontas com seus respectivos reagentes, elas foram unidas em um único béquer e foram agitadas de forma constante por aproximadamente meia hora. Neste estágio a solução recebeu o nome de “sol”.

A amostra é deixada na capela em condições ambiente e tampada para entrar no estágio de envelhecimento. Nestas condições o sol é mantido por ~12 horas. Devido a não formação do gel durante o envelhecimento se fez necessário enviar a amostra para aquecimento constante em aproximadamente 70°C e também em constante agitação até a formação do gel. Este processo tem duração entre 2 a 6 horas, mas vai depender do volume do experimento, pois quanto maior o volume maior será o tempo.

Com o método sol-gel finalizado, vem agora a etapa de calcinação. Nesta etapa é aconselhável, secar bem a amostra e só depois levar ao forno, pois em algumas sínteses o material em forma de gel adere nas paredes do cadinho e por uma força de tração no momento de sua expansão, gera a ruptura do recipiente. Portanto, foi necessário secar e triturar a amostra.

Com a amostra seca e triturada a próxima etapa é calcinar o sol-gel em 500°C, 700°C e 900°C, com a taxa de aquecimento inferior a 10°C por min. O tempo de calcinação para a estabilização da fase hidroxiapatita é variável, e vai depender da quantidade de amostra e da capacidade do forno em manter estável a temperatura, mas para pequenas quantidades como 10g, no forno da marca EDG modelo FA-IV, 1h foi suficiente para formar a hidroxiapatita. Com a amostra já calcinada, ela é homogeneizada no almofariz, esta etapa é importante mesmo que o pó já esteja aparentemente fino, pois quando você tritura o material a tendência é homogeneizar todas as partículas para garantir uma boa eficiência no decorrer do processo.

3.2. Síntese da titânia - TiO₂.

Neste trabalho a titânia assume o papel de reforço da matriz de hidroxiapatita. Foram pesquisadas formas de obter materiais nanoestruturados, como já se estava utilizando sol-gel com sacarose para fabricar hidroxiapatita, pensou-se em adaptar o método e sintetizar TiO₂. Para isto foram utilizados como reagentes tetracloreto de titânio IV (TiCl₄ IV) produzido pela empresa MERCK e pertencente ao lote S4419282-539, e sacarose (C₁₂H₂₂O₁₁) produzida pela empresa MERCK e pertencente ao lote 604036. O solvente utilizado foi o álcool etílico absoluto (CH₃CH₂OH), produzido pela empresa Synth e pertencente ao lote 101881. A reação do TiCl₄ com água destilada é utilizada, porém essa reação ocorre de forma muito violenta, por este motivo não é muito aconselhada à utilização desta solução, se aconselha utilizar o álcool etílico

absoluto, por surtir o mesmo efeito final, além da reação ser mais suave, porém ainda devendo se tomar os devidos cuidados indicados na ficha de segurança do produto.

Para efetivar o método, foi utilizado um béquer, onde foi feita uma solução de 6,14% em volume de sacarose que foi agitada por 30 minutos para garantir a homogeneidade. Depois de bem misturada a solução recebeu aproximadamente 20,02% em volume de TiCl_4 que foi cuidadosamente sendo adicionado à solução devido a forte reação produzida por esta mistura. Não se deve esquecer de manter a solução em agitação constante, mesmo durante a mistura com os reagentes. Depois de realizar a mistura é necessário deixar em agitação constante por mais 30 minutos para garantir a homogeneidade.

O fluxograma da experiência está representado na figura 3.6.

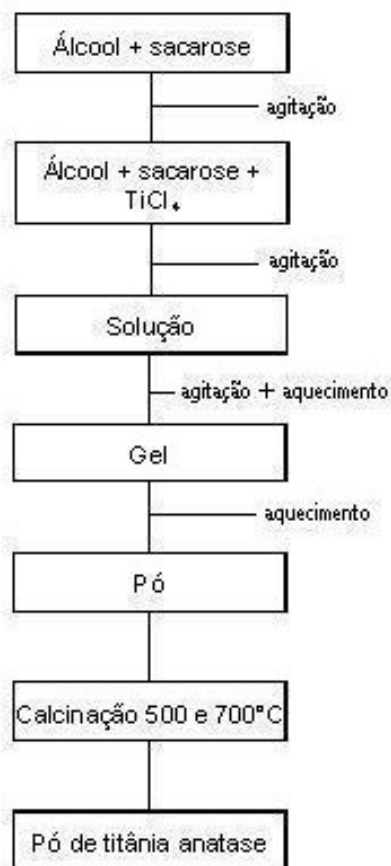


Figura 3.6 - Fluxograma da síntese da titânia com adição de sacarose.

Depois dos reagentes terem sido adicionados, a solução se apresenta com uma coloração esverdeada. Neste ponto do processo é necessário deixar a amostra estática e tampada na capela, com o intuito de permitir que ocorra o processo de envelhecimento, para que a solução se transforme em gel espontaneamente.

Passados 7 dias a amostra se apresenta com uma coloração escura e mais viscosa que no início do envelhecimento. A solução então, vai para a agitação e aquecimento. A agitação se manteve na metade da potência do agitador magnético e o aquecimento foi mantido em $\sim 100^{\circ}\text{C}$ durante o tempo necessário para a amostra se transformar em um gel preto e homogêneo. Foi retirado o agitador magnético, devido a impossibilidade de movimentação gerada pela alta viscosidade do gel. Sem agitação o gel foi mantido em aquecimento até secar e se partir sozinho em partículas pequenas. Conforme as partículas foram sendo geradas elas foram colocadas no cadinho e este procedimento foi realizado até terminar todo o gel. O tempo de duração desta sequência de aquecimento da solução escura até a formação do gel preto e colocação do pó no cadinho, foi em torno de 10 horas, porém vai depender do volume da solução, pois o tempo aumenta conforme o volume de amostra também aumenta.

As amostras foram calcinadas no forno EDG modelo FA-IV em duas temperaturas, que foram: 500°C e 700°C (uma amostra ficou a 500°C por 1h com taxa de aquecimento de $\sim 8^{\circ}\text{C}$ por minuto e a outra amostra ficou a 700°C por 1h com a taxa de aquecimento igual à da amostra anterior). O pó gerado em ambas as calcinações assumiu a coloração amarelada. O material foi triturado no almofariz utilizando acetona para auxiliar no processo.

3.3. Caracterização dos pós.

Para a caracterização dos pós de hidroxiapatita foram utilizadas: difração de raios X associada com a equação de Scherrer, espectroscopia de fluorescência de raios X, microscopia eletrônica de varredura de baixo vácuo (SEM-LV), microscopia eletrônica de emissão de campo (SEM-FEG), espectro EDS. Para os pós de titânia (TiO_2) foram utilizados os mesmos métodos de caracterização dos pós de hidroxiapatita, porém com a adição da espectroscopia Raman.

Para a caracterização foi criada uma sequência descrita no fluxograma da figura 3.7.



Figura 3.7 – Fluxograma da caracterização dos pós de hidroxiapatita e de titânia.

3.3.1. Difração de raios X.

Para a identificação das fases cristalinas presentes nos materiais foram realizadas as difrações de raios X utilizando o equipamento do DEMA-FEM-UNICAMP, modelo DMAX 2200-Rigaku Co – radiação Cu-K α ($\lambda = 1,5406$), com filtro de Ni.

A difração de raios X na amostra de hidroxiapatita ocorreu com um passo de $0,02^\circ$ a cada 2 segundos, em 2 Theta/Theta, estes parâmetros foram aplicados em um intervalo de 20° até 50° , pois é onde se localizam os principais picos da HA. Já as amostras de titânia tiveram um intervalo maior de varredura que foi entre 20° e 90° , pois os picos de caracterização da titânia abrangem um intervalo de varredura maior que da HA. O equipamento foi ajustado com 40kv e 30mA.

O pó antes de sofrer a difração de raios X foi muito bem homogeneizado em um almofariz de ágata, além de fazer o uso de acetona para ajudar a desfazer a aglomeração do pó. Este pó é colocado em um porta-amostra demonstrado na figura 3.8 e prensado levemente com uma lâmina de vidro, para que a superfície fique plana e rente a superfície do porta amostra. Desta forma é possível realizar as medidas de difração.



Figura 3.8 – Pó prensado levemente no porta amostra, que na seqüência se apresenta fixo no goniômetro do difratômetro de raios X.

3.3.2. Equação de Scherrer.

Utilizando os picos identificados pela difração de raios X, foi calculado o tamanho do cristalito aplicando a equação de Scherrer [Souza, E.A., et. al., 2007] [Nag, M., et. al., 2007] [Maia, A.O.G., 2005], demonstrada na Eq. 3.1:

$$t = 0,9\lambda / \beta \cos\theta \quad \text{Equação 3.1}$$

Onde: “t” representa o tamanho médio do cristalito, “β” é a largura a meia altura do pico principal apresentado pela amostra e “θ” é o ângulo de Bragg. Para eliminar possíveis erros advindos do equipamento utilizou-se uma equação de correção que fez uso da medida de um monocristal de tamanho conhecido para efetuar a correção. As correções foram realizadas por meio da Eq. 3.2:

$$\beta_{\text{real}} = \beta_{\text{exp}}^2 - \beta_{\text{inst}}^2 \quad \text{Equação 3.2}$$

Onde: “β_{real}” é a largura a meia altura corrigida, “β_{exp}” é a largura a meia altura medida e “β_{inst}” é a largura a meia altura do padrão. O “padrão” é um monocristal com o tamanho do cristalito já conhecido. Neste tipo de análise é considerado que o perfil dos picos de difração de raios X apresentem uma distribuição gaussiana.

3.3.3. Espectroscopia de fluorescência de raios X.

A espectroscopia por fluorescência de raios X (X-ray fluorescence – XRF) é uma técnica de análise qualitativa e quantitativa da composição química de amostras. Consiste na exposição de

amostras sólidas ou líquidas a um feixe de radiação para a excitação e detecção da radiação fluorescente resultante da interação da radiação com o material da amostra [Belmonte, E.P., 2005].

Neste trabalho o espectrômetro de fluorescência de raios X do DEMA-FEM-UNICAMP da marca Rigaku RIX 3100, foi utilizado para realizar a quantificação em porcentagem dos elementos químicos presentes na amostra, apresentando resultados da análise semi-quantitativa.

A preparação da amostra para análise foi simples, porém foi necessário criar um disco compactado do material com as duas superfícies, a inferior e a superior, paralelas com a base da prensa. Para criar estes discos com uma superfície de aproximadamente 30mm de diâmetro, foi necessário uma prensa de pequeno porte. Para a homogeneização do pó foi utilizado o almofariz. Em seguida deve-se colocar na base polida inferior da prensa um papel manteiga para garantir que o pó não irá grudar no metal, coloca-se um círculo de PVC (poli cloreto de vinila) de 30mm de diâmetro interno com 40mm de diâmetro externo sobre o papel manteiga. Agora vem a vez do pó, pois ele é colocado até ficar paralelo a superfície do círculo de PVC. O círculo de PVC serve somente como barragem para o pó, para que ele não se espalhe durante a compressão. Por fim é colocado um outro papel manteiga sobre o disco que já está com o pó em seu interior. Coloca-se a placa superior da prensa por cima de tudo. Este “sanduíche” é acoplado à prensa.

Com base nos parâmetros utilizados no laboratório foi aplicada uma carga de 10MPa e que foi mantida por 60 segundos aproximadamente.



Figura 3.9 – Pó prensado em formato de disco para análise no espectrofotômetro de fluorescência de raios X.

Depois de compactado o disco foi colocado no suporte do equipamento onde foi realizada a caracterização. É necessário destacar, que para uma boa análise a superfície deve estar lisa e sem irregularidades aparentes, como demonstrado na figura 3.9. Os parâmetros adotados para esta caracterização seguem um padrão adotado no laboratório de espectroscopia de fluorescência de raios X DEMA-FEM-UNICAMP, com base no manual do equipamento.

3.3.4. Espectroscopia Raman.

A espectroscopia Raman é uma técnica fotônica de alta resolução que proporciona em poucos segundos, informações químicas e estruturais de quase qualquer material, compostos orgânicos ou inorgânicos permitindo assim sua identificação. Sua análise tem com base a luz monocromática e de determinada frequência, que é dispersa ao incidir sobre o material a ser estudado, onde a maior parte da luz dispersada também apresenta a mesma frequência da incidente. Somente uma pequena porção da luz é dispersa inelasticamente frente às rápidas mudanças de frequência, devido à interação da luz com a matéria, o que é uma característica intrínseca do material analisado e independente da frequência da luz incidente. A luz que manteve a mesma frequência da incidente não revela informações sobre o material, porém aquela que mudou sua frequência revela a composição molecular presente [Ferraro, J.R., et. al., 2007].

Esta técnica é aplicada diretamente sobre a amostra, não sendo necessário fazer uma preparação especial para esta caracterização. Foi utilizado o espectrômetro Raman do DSIF-FEEC-UNICAMP de marca Renishaw modelo inVia Raman microscope. O laser aplicado na caracterização foi o laser He-Ne com um comprimento de onda de $\lambda = 633\text{nm}$ e com uma potência de $\sim 6\text{mW}$. A varredura realizada nas amostras foi de 100cm^{-1} até 700cm^{-1} , pois acima disso e abaixo disso não ocorreu nenhuma banda com intensidade considerável. A espectroscopia Raman foi utilizada para verificar o índice de refração do pó de TiO_2 .

3.3.5. Microscopia eletrônica de varredura.

A caracterização da hidroxiapatita e da titânia obtidas pelos métodos desenvolvidos no presente trabalho, foi feita através de microscopia eletrônica de varredura e foram utilizados três modelos de microscópios: JEOL modelo JXA-840A do DEMA-FEM-UNICAMP, JEOL modelo JSM-5900LV e JEOL modelo JSM-6330F do LME-LNLS.

Para preparar as amostras analisadas na microscopia eletrônica foi necessário separar uma pequena quantidade de pó que foi colocado no almofariz junto com a acetona, com a aplicação de uma força perpendicular à superfície do almofariz e com movimentos circulares o pó foi homogeneizado. Em seguida, o pó junto com a acetona foi para o equipamento de ultra-som com o intuito de separar mais ainda as partículas. Só depois deste processo a amostra é colocada no porta-amostra. Esta etapa de colocação do pó no porta-amostra é muito importante, por isso se utilizou uma pipeta de precisão para não colocar a solução nem a mais nem a menos. É necessário esperar a acetona secar e só depois de bem seco o porta-amostra vai para o processo de metalização. Somente as amostras analisadas no microscópio de baixo vácuo foram metalizadas com ouro. O porta-amostra metalizado está na figura 3.10.

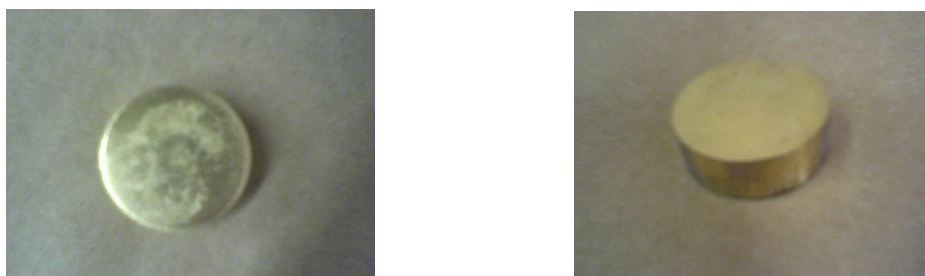


Figura 3.10 – Porta amostra com pó depositado em sua superfície, metalizado com filme de ouro pelo processo plasma sputtering.

A metalização consiste na aplicação de um filme de ouro de espessura nanométrica, de forma a não interferir na visualização da amostra. Já as amostras analisadas no SEM-FEG foram recobertas com um nanofilme de carbono, pois este microscópio é dotado de alta resolução sendo possível visualizar as nanopartículas de ouro, fato que atrapalha na análise.

Microscópio eletrônico de varredura de baixo vácuo (SEM-LV).

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) é um equipamento capaz de produzir imagens com boa ampliação e resolução, dependendo do equipamento podendo chegar até 300.000x de aumento. A imagem visualizada no monitor acoplado ao MEV é a transcodificação da energia emitida pelos elétrons. O princípio do funcionamento do MEV consiste na emissão de feixes de elétrons por um filamento capilar de tungstênio que representa o eletrodo negativo,

onde existe a aplicação de uma diferença de potencial que pode variar de 0,5 a 30KV. A variação de voltagem permite a mudança na aceleração dos elétrons, que acaba provocando o aquecimento do filamento. A parte positiva em relação ao filamento do microscópio (eletrodo positivo) atrai fortemente os elétrons gerados, resultando em uma grande aceleração em direção ao eletrodo positivo. A correção dos feixes é realizada pelas lentes condensadoras que alinham os feixes em direção à abertura da lente objetiva. A lente objetiva ajusta o foco dos feixes de elétrons antes dos elétrons atingirem a amostra analisada.

O microscópio eletrônico de varredura é um equipamento muito importante para análises de materiais. É possível visualizar poros, partículas, micrografias, superfícies, interfaces entre materiais, fibras, etc..

Espectrometria de energia dispersiva de raios X (EDS).

EDS ou energy dispersive x-ray detector, é um acessório acoplado ao microscópio eletrônico de varredura. Quando o feixe de elétrons incide sobre um mineral, os elétrons mais externos dos átomos e os íons constituintes são excitados, mudando de níveis energéticos. Ao retornarem para sua posição inicial, liberam a energia adquirida a qual é emitida em comprimento de onda no espectro de raios X. Um detector instalado na câmara de vácuo do MEV mede a energia associada a esse elétron. Como os elétrons de um determinado átomo possuem energias distintas, é possível, no ponto de incidência do feixe, determinar quais os elementos químicos estão presentes naquele local e assim identificar em instantes qual mineral está sendo observado. O diâmetro reduzido do feixe permite a determinação da composição mineral em amostras de tamanhos muito reduzidos na ordem de 1 μm , porem vai depender de cada equipamento e das condições em que ele se encontra.

Microscópio eletrônico de varredura por emissão de campo (SEM-FEG).

O microscópio eletrônico de varredura por emissão de campo é um microscópio de alta resolução. Possui um canhão de elétrons com emissão por efeito de campo, trabalhando em baixa temperatura, com voltagem de aceleração de 0,1 a 25kV. Também possui detectores de elétrons secundários e retro-espalhados. Este microscópio eletrônico tem uma resolução de 1,5nm em 25kV, quando se utiliza o detector de elétrons secundário.

3.4. Preparação da amostra para a realização dos ensaios mecânicos.

As hidroxiapatitas utilizadas foram: hidroxiapatita comercial do fabricante VETEC, a hidroxiapatita sintetizada com o acréscimo de sacarose, a hidroxiapatita sintetizada com o acréscimo de glicose e a hidroxiapatita sintetizada utilizando somente água como solvente. A titânia utilizada foi a sintetizada em laboratório. Os pós foram compactados utilizando uma prensa da marca SCHULZ modelo PHS 30t do DEMA-FEM-UNICAMP.

O molde foi feito em aço 1045 temperado, aquecido a 900°C por 30 min. e resfriado em água. O dispositivo consiste de uma base com um pino para assentamento do pó, tampa com um cilindro em seu centro, cilindro vazado móvel que encaixa no cilindro da base, mini punção bem ajustado, punção com diâmetro bem inferior para facilitar o movimento de compressão e para a retirada da amostra do cilindro foi desenvolvida uma base vazada com apoio para o cilindro (figura 3.11).

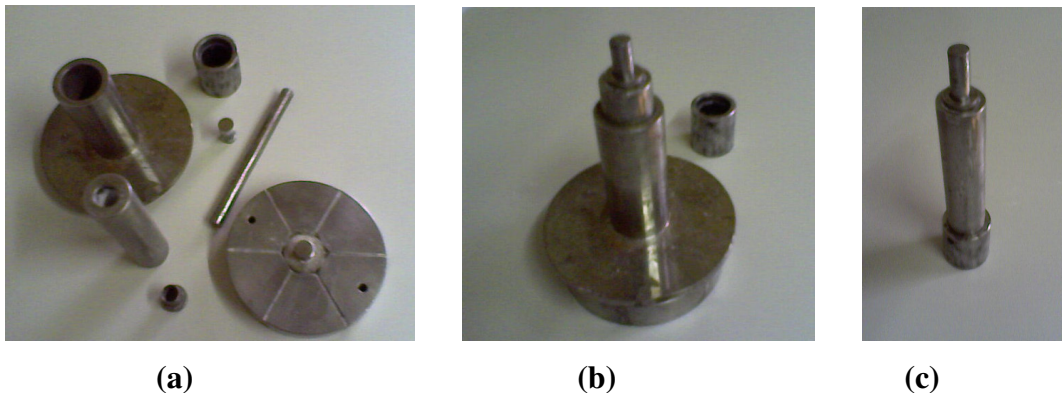


Figura 3.11- Dispositivo de compressão das amostras, (a) Dispositivo desmontado; (b) Dispositivo de compactação montado; (c) Dispositivo de extração de corpo de prova.

Para selecionar a temperatura e os materiais utilizados para fazer as pastilhas de compósitos submetidas ao ensaio mecânico de compressão, foi necessário realizar alguns teste preliminares. O diagrama está na figura 3.12.

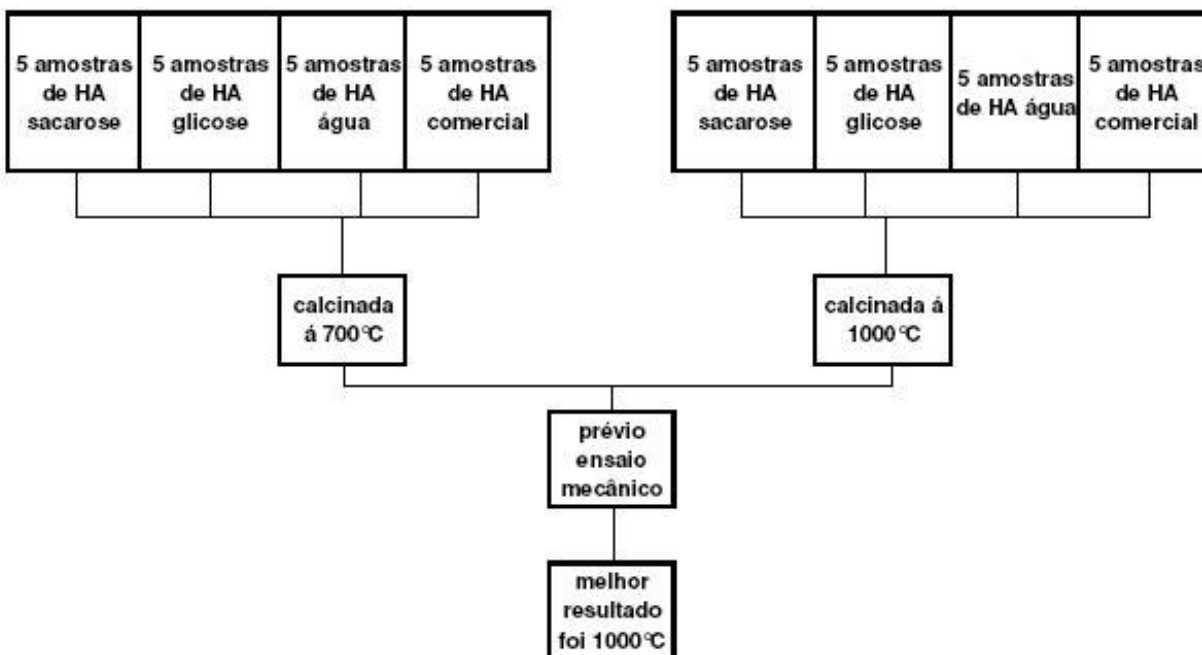


Figura 3.12- Fluxograma para definição da temperatura mais próxima da ideal para calcinação dos corpos de prova.

Em um primeiro momento foram confeccionados 5 corpos de prova de cada material (hidroxiapatita e titânia) com o objetivo de escolher a melhor temperatura de sinterização. Os corpos de prova foram compactados a uma força de 9,8 KN por aproximadamente 60 segundos. As temperaturas selecionadas para sinterização dos corpos verdes foram 700°C e 1000°C por 1 hora cada. Essas temperaturas foram escolhidas, pois garantem que o material não irá mudar de fase. “Corpos verdes” é o nome dado ao pó compactado, antes da sinterização.

Em um segundo momento depois de definida a temperatura de sinterização é necessário escolher o melhor material sintetizado no laboratório para se poder criar os compósitos e comparar a resistência mecânica com o pó comercial. Para isso foram feitas para cada material 5 amostras para o ensaio de compressão radial e 5 amostras para o ensaio de compressão axial. Em um total de 40 corpos de prova. Dentre estes, 10 são do material comercial. O fluxograma está representado na figura 3.13.

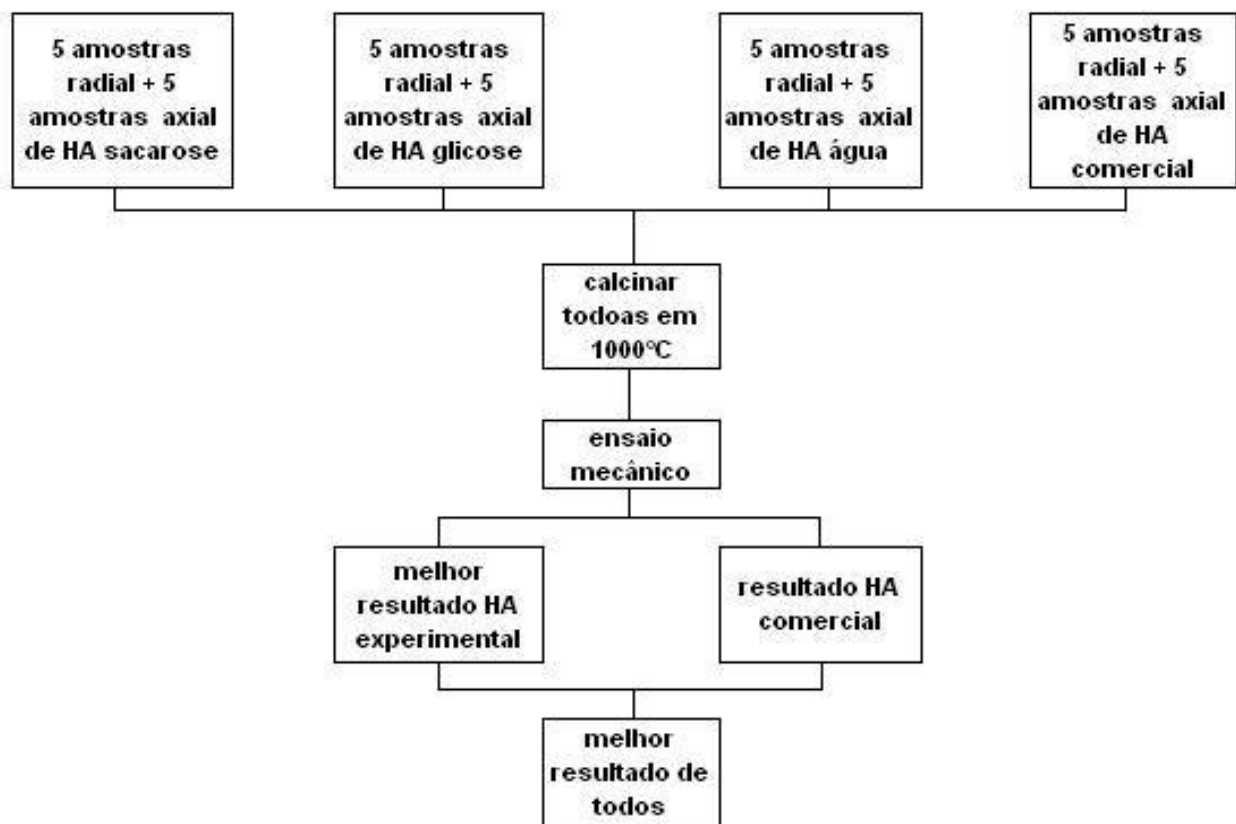


Figura 3.13- Fluxograma de definição do melhor material para a confecção do compósito para o ensaio mecânico.

Cada corpo de prova foi compactado a uma força de 9,8 KN por aproximadamente 60 segundos e levados ao forno na temperatura de 1000°C que foi o melhor resultado apresentado no diagrama da figura 3.12. Foram feitos ensaios com todos os materiais.

Em um terceiro momento representado na figura 3.14 são criados os compósitos. Com a hidroxiapatita e a titânia já selecionadas utilizando os testes dos itens anteriores, foram feitos 5 corpos de prova do compósito de hidroxiapatita reforçada com titânia para ensaio mecânico de compressão radial e mais 5 corpos de prova para ensaios de compressão axial e foram feitos para comparação 5 corpos de prova de hidroxiapatita comercial reforçada com titânia para ensaios de compressão radial e mais 5 corpos de prova para ensaios de compressão axial.

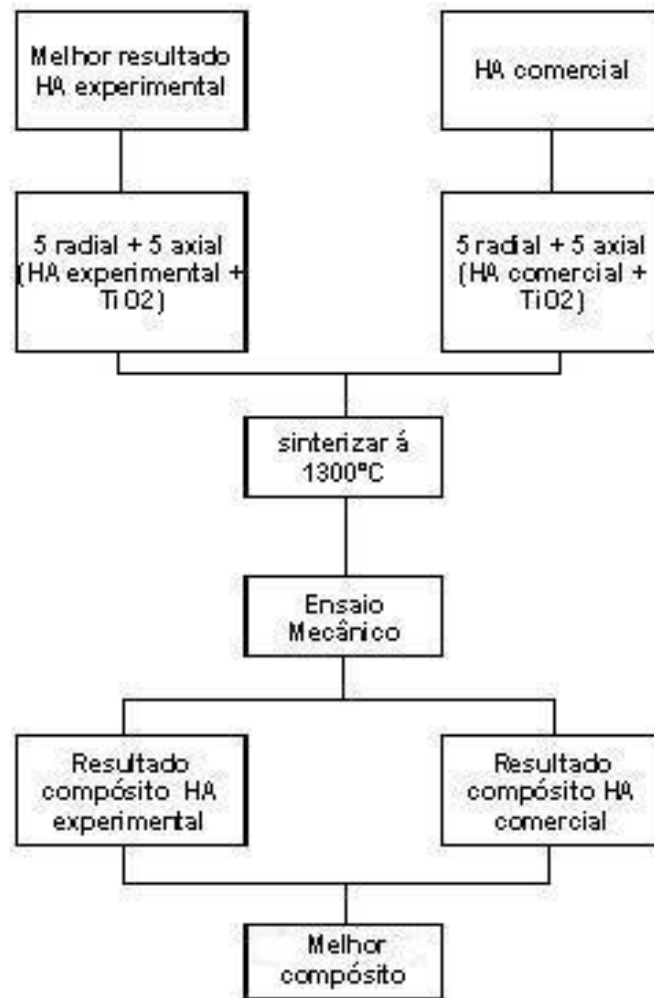


Figura 3.14 – Fluxograma de confecção dos corpos de prova com reforço de titânia.

Neste momento os corpos de prova são chamados de compósitos. Os compósitos são criados com 50% em peso de hidroxiapatita nanoestruturada como matriz e 50% em peso de titânia nanoestruturada como reforço, esses valores foram escolhidos, pois na literatura entre alguns ensaios mecânicos produzidos, foi à proporção que obteve um maior número de resultados positivos [Gomide, V.S.; 2005], sabe-se que os valores obtidos por este teste são preliminares, pois não foi modificado nem a proporção do reforço e nem a temperatura.

A mistura dos pós foi feita sob agitação manual durante 60 segundos e posteriormente misturados no almofariz com a adição de acetona para tornar o processo mais eficiente. O valor de 50% em peso para cada material foi adotado por ser indicado como bom, porém se tem

consciência que para um parecer mais confiável seria necessário a fabricação de várias proporções de HA e titânia e com temperaturas de sinterização variáveis, porém neste trabalho não será possível realizar estes testes devido a extensão do tema e volume de experimentos necessários. Os teste realizados são preliminares, mas não menos importantes.

Os corpos de prova foram compactados com uma força aproximada de 29,4 KN por um período de 120 segundos. A alteração da força de compactação e do tempo foi realizado devido à constatação do desprendimento das partículas nos cantos do corpo de prova, evidenciando a necessidade de um aumento na força de compactação. A temperatura de sinterização foi aumentada para 1300°C, pois a temperatura ideal de sinterização do TiO_2 é próxima deste valor. Segundo literatura o valor ideal de sinterização deve estar entre 1/2 e 2/3 da temperatura de fusão do material escolhido [Gomide, V.S.; 2005]. O tempo de sinterização foi de 6 horas.

Nesta etapa foi necessário utilizar o forno do GPCM-DFA-IFGW-UNICAMP. Este forno foi utilizado, devido à necessidade de aplicar uma temperatura maior que a máxima possível do forno EDG FA-IV. Este forno foi construído pelo grupo do GPCM-DFA-IFGW-UNICAMP, utilizando a resistência SuperKanthal (MoSi_2) com temperatura máxima de 1650°C.

3.5. Ensaio mecânico de compressão axial e radial.

O ensaio de compressão axial e radial dos compósitos foi realizado no laboratório de ensaios mecânicos da FEM-UNICAMP, utilizando o equipamento universal de ensaios da marca MTS modelo Test Star II com capacidade máxima de 100KN.

Os parâmetros utilizados nos ensaios foram os seguintes: a) dimensões dos corpos de prova antes da sinterização 10,0 +/-0,1mm de diâmetro, com 3,0 +/- 0,1mm de altura para o ensaio de compressão radial e para ensaio de compressão axial foi de 10,0 +/-0,1mm de diâmetro 10,0 +/- 0,1mm de altura para ensaio de compressão axial; b) velocidade de ensaio de 1,0mm/min, até o início do esmagamento do compósito. Estes parâmetros foram utilizados em todos os ensaios. As pastilhas de HA comercial e as pastilhas de compósitos de HA comercial após a sinterização tiveram uma redução de volume muito grande, em torno de 2mm no seu diâmetro, se tornando mais densas. O compósito HA sintetizada em laboratório reforçada com titânia também

apresentou redução em seu diâmetro na sinterização à 1300°C por 6h que se manteve em 8,9mm +/- 0,1mm.

Para o tratamento dos dados do ensaio mecânico de compressão foi utilizada a Eq. 3.3 para cálculo de resistência à compressão axial e a Eq. 3.4 para o cálculo de resistência à compressão radial. Na Eq. 3.3, o símbolo “ σ_{ca} ” representa a tensão de compressão axial, o “P” é a carga máxima aplicada, em Newton, e “d” representa o diâmetro da pastilha em mm.

$$\sigma_{ca} = (4 \cdot P \cdot 10^{-6}) / (\pi \cdot d^2) \quad \text{Equação 3.3}$$

Na Eq. 3.4 o símbolo “ σ_{cr} ” representa a tensão de compressão radial onde “P” representa a carga máxima aplicada no corpo de prova, “d” representa o diâmetro da amostra e “h” representa a altura da pastilha.

$$\sigma_{cr} = (2 \cdot P \cdot 10^{-6}) / (\pi \cdot d \cdot h) \quad \text{Equação 3.4}$$

Para o cálculo do módulo de elasticidade ou módulo de Young foi utilizada a lei de Hooke. Para este cálculo levou-se em consideração a deformação dos corpos de prova registrados em mm e a tensão de compressão expressa em Pa, a equação está descrita na Eq. 3.5.

$$E = \sigma / \varepsilon \quad \text{Equação 3.5}$$

Onde “ σ ” é a tensão calculada anteriormente, “ ε ” é a deformação específica sob carga axial e o “E” é o módulo de elasticidade propriamente dito. Sua unidade é representada em Pa. Porém, antes é necessário calcular a deformação específica axial do corpo de prova que é calculada utilizando a Eq. 3.6.

$$\varepsilon = \Delta L / L_{\text{inicial}} \quad \text{Equação 3.6}$$

Onde, “ ΔL ” é a variação do comprimento do corpo de prova e “L” é o comprimento inicial do mesmo, e “ ε ” é a deformação específica sob carga axial.

O método de ensaio de determinação da resistência à tração por compressão diametral, conhecido mundialmente como Brazilian Test, foi desenvolvido pelo brasileiro Fernando Lobo Carneiro Barboza em 1968. Os cálculos de resistência à tração por compressão diametral foram feitos segundo a norma da ABNT - NBR 7222/94 [Gomide, V.S., 2005]. Foi utilizada a Eq. 3.7:

$$\sigma_{tc} = (2 \cdot P) / (\pi \cdot h \cdot d) \quad \text{Equação 3.7}$$

Onde “P” é a carga de ruptura, “d” é o diâmetro da amostra e “h” a altura do corpo-de-prova.

Capítulo 4

Resultados e discussão

Neste estágio do presente trabalho serão detalhados os resultados das sínteses dos materiais e o resultado das diferentes temperaturas na qual cada um foi calcinado, esses resultados serão apresentados com base nas caracterizações realizadas. Também serão abordados todos os resultados das etapas de escolha do melhor material sintetizado levando em consideração os métodos de caracterização, incluindo os testes de resistência mecânica à compressão. E por fim serão apresentados e discutidos os resultados do ensaio de compressão mecânica axial e radial dos compósitos.

4.1. Resultado da síntese de hidroxiapatita.

4.1.1. Sol-gel convencional.

O fosfato de cálcio sintetizado com o método sol-gel convencional obteve a fase hidroxiapatita quando calcinado nas três temperaturas (500°C, 700°C, 900°C), porém em todas as amostras apareceram pequenos picos alheios à fase hidroxiapatita, no pico próximo aos 37° da escala 2Theta/Theta aparece o óxido de cálcio (CaO) chamado de “o”, é possível constatar que conforme a temperatura aumenta a intensidade do pico de CaO aumenta também. O pico “b” próximo dos 30° indica ser um pico de β -TCP (beta fosfato tricálcico) que aumenta sua intensidade conforme se aumenta a temperatura, porém na amostra 500 o pico indicado como “b” está maior que o pico da amostra 700 isso pode ter acontecido provavelmente por uma reação incompleta, graças a baixa temperatura de calcinação.

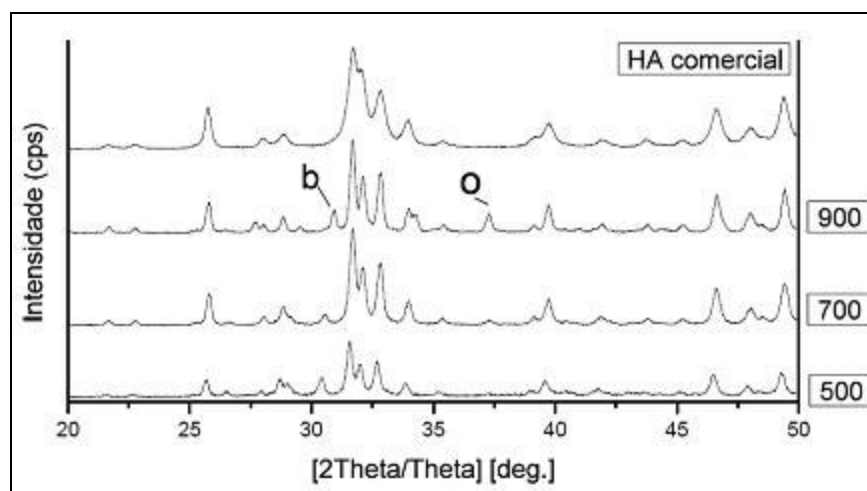


Figura 4.1- Difração de raios X das amostras 500 (500°C), 700 (700°C), 900 (900°C) e HA comercial onde “b” representa β -TCP presente na amostra e “o” representa o pico de óxido de cálcio presente na amostra.

Na utilização da equação de Scherrer para a obtenção dos valores do tamanho do cristalito, foram obtidos para a amostra calcinada em 500°C um tamanho aproximado de 57nm, para a amostra calcinada em 700°C o tamanho aproximado do cristalito foi de 63nm e para a amostra calcinada em 900°C o tamanho do cristalito foi de 75nm. Como foi possível constatar, o aumento do tamanho do cristalito está diretamente relacionado com o aumento da temperatura de calcinação, ou seja, quanto maior a temperatura maior será o tamanho do cristalito, porém mesmo com o aumento do cristalito da amostra 500 para a amostra 900 sendo de quase 25% o cristalito ainda se manteve na escala nanométrica.

Tabela 4.1 – Tamanho dos cristalitos - água (sol-gel convencional).

Temp. °C	Ø (nm)
500	~57
700	~63
900	~75

Os resultados obtidos utilizando o equipamento de espectroscopia de fluorescência de raios X para análise do pó gerado na síntese, utilizando o sol-gel convencional são demonstrados na tabela 4.2. Deve ser destacado que a precisão do equipamento é de até 10^{-4} , que é equivalente a 0,0001, ou seja, 4 casas decimais após a vírgula. É necessário salientar que todas as impurezas

foram citadas. Para comparação foram utilizadas a hidroxiapatita comercial da marca VETEC e a norma ASTM F 1185-03. Todos os metais ou óxidos não detectados em concentrações iguais ou superiores a 0,1% em massa devem ser citados. O limite máximo permitido para o total de metais pesados deve ser de 50ppm [ASTM F 1185-03].

Tabela 4.2- Porcentagem em massa de cada elemento químico na hidroxiapatita. (HA lab.: hidroxiapatita sintetizada no laboratório; HA com.: hidroxiapatita comercial; Norma: ASTM F 1185-03). *Precisão até 10^{-4} .*

Impurezas	HA lab. (% massa)	HA com. (%massa)	Norma (%massa)
Mg	0,0033	0,3253	x
Na	0,0122	0,0738	x
Cl	<i>ald</i>	0,0317	x
S	0,0042	0,0213	x
Si	0,0032	0,0198	x
Fe	0,0037	0,0154	x
Sr	0,0259	0,0123	x
K	<i>ald</i>	0,0119	x
Al	<i>ald</i>	0,0090	x
Mn	<i>ald</i>	0,0089	x
Ni	0,0023	0,0024	x
As	<i>ald</i>	<i>ald</i>	0,0003
Cd	<i>ald</i>	<i>ald</i>	0,0005
Hg	<i>ald</i>	<i>ald</i>	0,0005
Pb	<i>ald</i>	<i>ald</i>	0,0030

ald: abaixo do limite de detecção.

Constatou-se que o pó sintetizado em laboratório é mais puro que o pó comercial e ambos não possuem metais pesados, que são indicados na norma como materiais perigosos. O resultado da espectroscopia de fluorescência de raios X demonstra que o pó sintetizado tem concentrações baixas de contaminantes. Com base na comparação com a norma citada é possível passar a hidroxiapatita sintetizada utilizando o método sol-gel convencional para o patamar seguinte que é a aplicação do material em ensaios *in vitro*, porém esta fase não será realizada neste trabalho.

Com a aplicação da microscopia eletrônica de varredura de baixo vácuo, foi possível verificar a formação de um material com sua superfície aparentemente nanoestruturada com aspecto couve flor, porém as partículas se apresentaram unidas, podendo ser apenas por ligações fracas decorrente da força de van der Waals devido uma possível polarização das partículas (aglomerados), fato muito comum quando se está discutindo materiais sintetizados na escala

nanométrica ou pode ter ocorrido uma união das nanopartículas devido à calcinação formando agregados. As forças de van der Waals são fracas e atuam apenas quando as moléculas ou partículas muito pequenas estão bem próximas umas das outras.

As figuras obtidas utilizando o MEV da marca JEOL JXA-840A tiveram aumento máximo de 10.000x com escala de 2,5 μ m, foi tentado visualizar as aparentes pequenas partículas com um aumento de 20000x com escala de 1 μ m, porém as imagens ficaram muito ruins elas apresentavam distorções e falta de foco. Deste fato surgiu a necessidade de utilização dos microscópios do LME-LNLS-Laboratório Nacional de Luz Síncrotron que apresentam uma melhor resolução.

A figura 4.2 (a) da amostra 500 com aumento de 10.000x calcinada em 500°C apresenta partículas muito pequenas e unidas formando um grande aglomerado, que pode ser chamado de nanoestruturado. O item (b) pertence à amostra 700 com aumento de 10.000x, apresenta partículas dispersas e com tamanhos aparentemente irregulares com um bloco de pequenas partículas de cor clara no centro da imagem formando várias formas geométricas, quando a figura é ampliada é possível verificar a existência de irregularidades na superfície dos blocos, evidenciando a existência da nanoestrutura, mesmo sendo um material particulado ele apresenta uma estrutura porosa, os poros são causados ainda na formação do pó durante a síntese podendo também receber o nome de partículas nanoporosas, por consequência do material ser nanoestruturado. O item (c) pertence à amostra calcinada a 900°C. Com as partículas aparentemente maiores devido o aumento da temperatura de calcinação é possível visualizá-las mais claramente e compará-las com a estrutura da HA comercial que supostamente tem o tamanho de cristalito maior. Foi possível constatar que as partículas da HA comercial se apresentam de forma aglomerada.

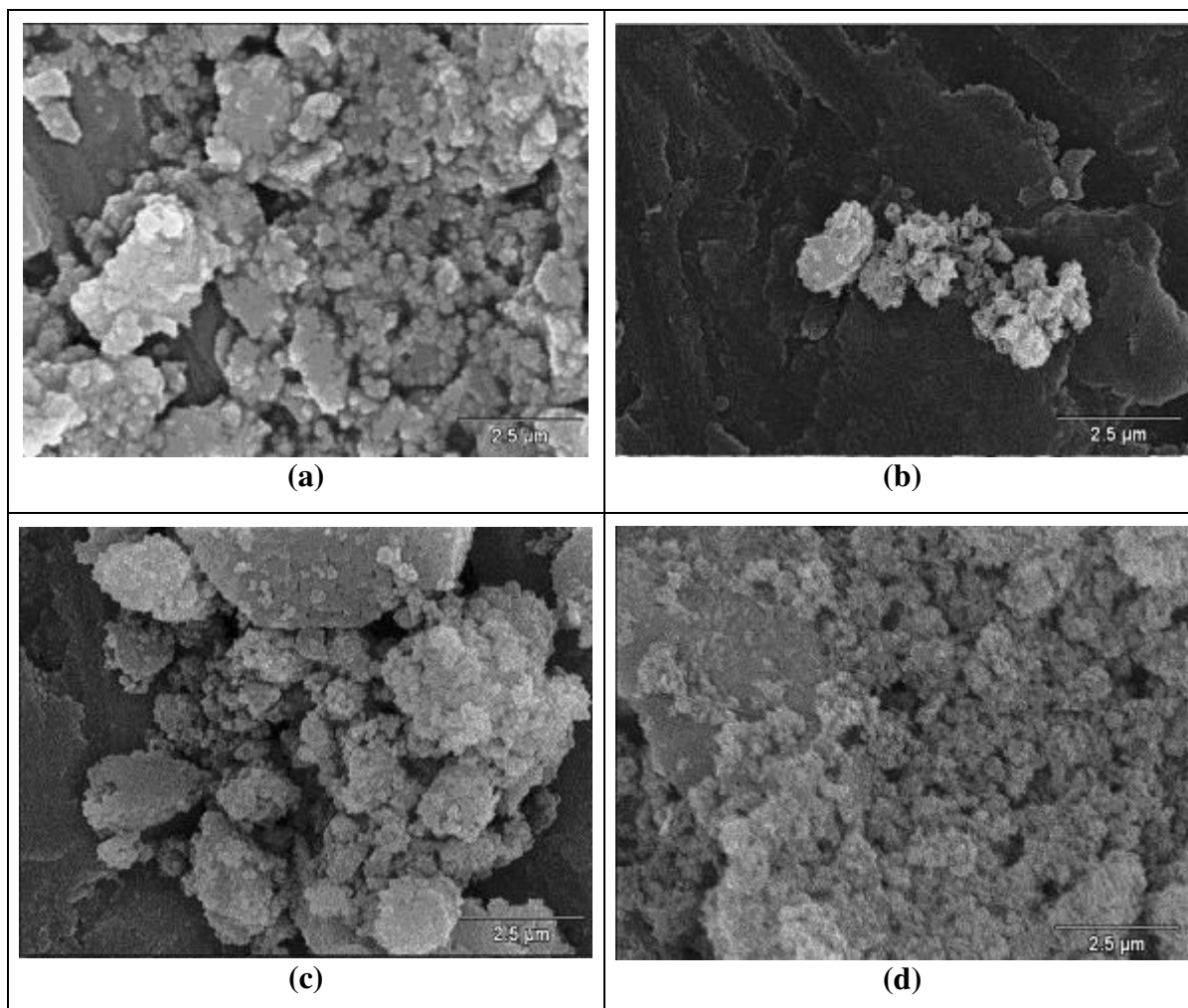


Figura 4.2 – Microscopia eletrônica de varredura realizada no equipamento JEOL JXA-840A, (a) amostra 500, (b) amostra 700, (c) amostra 900 e (d) amostra HA comercial. Aumento 10.000x.

4.1.2. Sol-gel com sacarose.

A hidroxiapatita sintetizada com o método sol-gel com sacarose apresentou resultados mais semelhantes ao material comercial do que o método sol-gel convencional. As amostras foram calcinadas em 500°C, 700°C e 900°C igual ao método convencional citado anteriormente. As difrações de raios X apresentadas na figura 4.3 foram realizadas no material sintetizado e no material comercial. O pó que apresentou a fase hidroxiapatita mais próxima ao pó comercial foi a amostra calcinada em 700°C com apenas um pequeno pico de beta-fosfato tricálcico (β -TCP) próximo a 31°, portanto foi o material que apresentou melhor resultado utilizando este método. A

amostra calcinada a 500°C apresentou um pico muito intenso de pirofosfato ($\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$) que é a fase anterior à fase hidroxiapatita, demonstrando que o pó está em processo de transformação, este pico é representado na imagem com a letra “p” isso ocorreu graças à baixa temperatura de calcinação e o pouco tempo dentro do forno que foi de 1 hora. Na amostra de 900°C é possível notar a acentuação do pico de β -TCP representado com a letra “b” e o aparecimento do pico de óxido de cálcio próximo a 37° e representado pela letra “o” todos os outros picos são de hidroxiapatita.

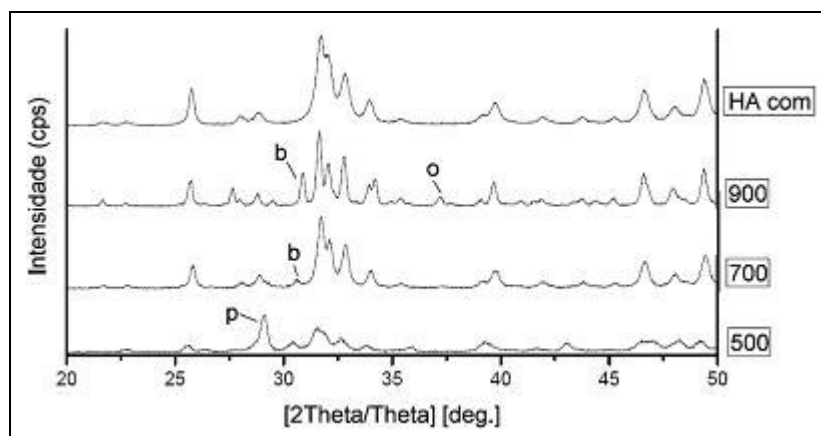


Figura 4.3- Difração de raios X das amostras 500 (500°C), 700 (700°C), 900 (900°C) e HA comercial onde “b” pico de β -TCP, “o” pico de CaO e “p” pico de pirofosfato.

Para a confirmação de que o pico principal da amostra 500 seja realmente pirofosfato foram utilizados os picos obtidos na biblioteca JCPDS 09-0346, para a comparação e confirmação, apresentado na figura 4.4. Esta comparação foi necessária, pois o pico de 100% da amostra 500 aparece fora dos padrões da hidroxiapatita, mesmo contendo outros picos característicos desta fase. Como se sabe o pirofosfato é uma fase anterior a da hidroxiapatita. Este fenômeno ocorre graças à temperatura de calcinação. Neste caso utilizando sol-gel com sacarose, se acredita que ocorreu uma alteração na temperatura de mudança de fase, pois nas outras sínteses não ocorreu este fenômeno.

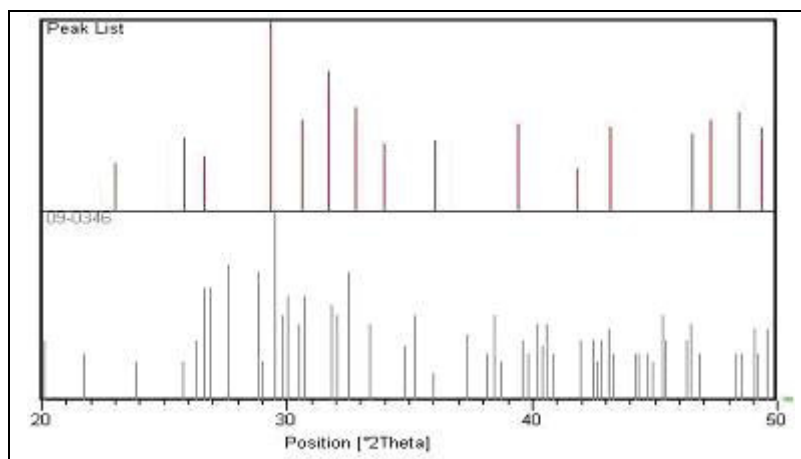


Figura 4.4 - Comparação dos picos principais da amostra 500 sacarose (Peak List) com os picos padrões do pirofosfato obtidos na biblioteca JCPDS 09-0346.

O pico principal da amostra sintetizada que está presente no gráfico superior da figura 4.4 aparece levemente deslocado para a esquerda se comparado com o padrão, isto ocorre graças ao reduzido tamanho do cristalito.

Na utilização da equação de Scherrer para a obtenção dos valores do tamanho do cristalito, todas as amostras apresentaram bons resultados. Para a amostra calcinada em 500°C o cristalito teve um tamanho de ~ 56nm, para a amostra calcinada em 700°C o tamanho do cristalito foi de ~ 61nm e para a amostra calcinada em 900°C o tamanho do cristalito foi de ~ 72nm, demonstrados na tabela 4.3.

Tabela 4.3– Tamanho dos cristalitos - sacarose (sol-gel com sacarose).

Temp. °C	Ø (nm)
500	~56
700	~61
900	~72

Nesta síntese o aumento do tamanho do cristalito também está relacionado com o aumento da temperatura de calcinação, ou seja, quanto maior a temperatura maior será o tamanho do cristalito, apresentando um comportamento parecido ao do outro método. No MEV foi possível visualizar que as partículas se unem formando aglomerados de nanopartículas ou agregados nanoestruturados.

Os resultados obtidos utilizando o equipamento de espectroscopia de fluorescência de raios X para análise do pó gerado na síntese do sol-gel com sacarose e com glicose foram demonstrados na tabela 4.4.

É necessário salientar que todas as impurezas foram citadas. Para comparação foram utilizadas a hidroxiapatita comercial e a norma ASTM F 1185-03. Todos os metais ou óxidos não detectados em concentrações iguais ou superiores a 0,1% em massa devem ser citados. O limite máximo permitido para o total de metais pesados deve ser de 50ppm [ASTM F 1185-03].

Tabela 4.4 - Porcentagem em massa, considerando as impurezas na hidroxiapatita. (HA lab.: hidroxiapatita sintetizada no laboratório; HA com.: hidroxiapatita comercial; Norma: ASTM F 1185-03), precisão até 10^{-4} .

Impurezas	HA lab. (% massa)	HA com. (%massa)	Norma (%massa)
Mg	<i>ald</i>	0,3253	x
Na	0,0153	0,0738	x
Cl	0,0184	0,0317	x
S	0,0068	0,0213	x
Si	0,0033	0,0198	x
Fe	0,0043	0,0154	x
Sr	0,0211	0,0123	x
K	<i>ald</i>	0,0119	x
Al	<i>ald</i>	0,0090	x
Mn	<i>ald</i>	0,0089	x
Ni	<i>ald</i>	0,0024	x
As	<i>ald</i>	<i>ald</i>	0,0003
Cd	<i>ald</i>	<i>ald</i>	0,0005
Hg	<i>ald</i>	<i>ald</i>	0,0005
Pb	<i>ald</i>	<i>ald</i>	0,0030

ald: abaixo do limite de detecção.

É possível verificar que o pó sintetizado em laboratório é mais puro que o pó comercial e ambos não possuem metais pesados indicados na norma como materiais perigosos. O resultado da espectroscopia de fluorescência de raios X demonstra que o pó sintetizado tem concentração baixa de contaminantes. Com base na comparação com a norma citada é possível passar a hidroxiapatita sintetizada utilizando o método sol-gel com sacarose e com glicose para o patamar seguinte que é a aplicação do material em ensaios *in vitro*, mas este ensaio será realizado em outro trabalho.

A microscopia eletrônica de varredura de baixo vácuo, revelou a formação de um material com superfície aparentemente nanoestruturada, porém as partículas se apresentaram unidas dificultando a visualização de seus contornos. As figuras obtidas utilizando o MEV do DEMA-FEM-UNICAMP tiveram aumento máximo de 10.000x com escala de 2,5 μ m e graças a impossibilidade de visualização precisa da estrutura foi necessário utilizar os microscópios do LME-LNLS.

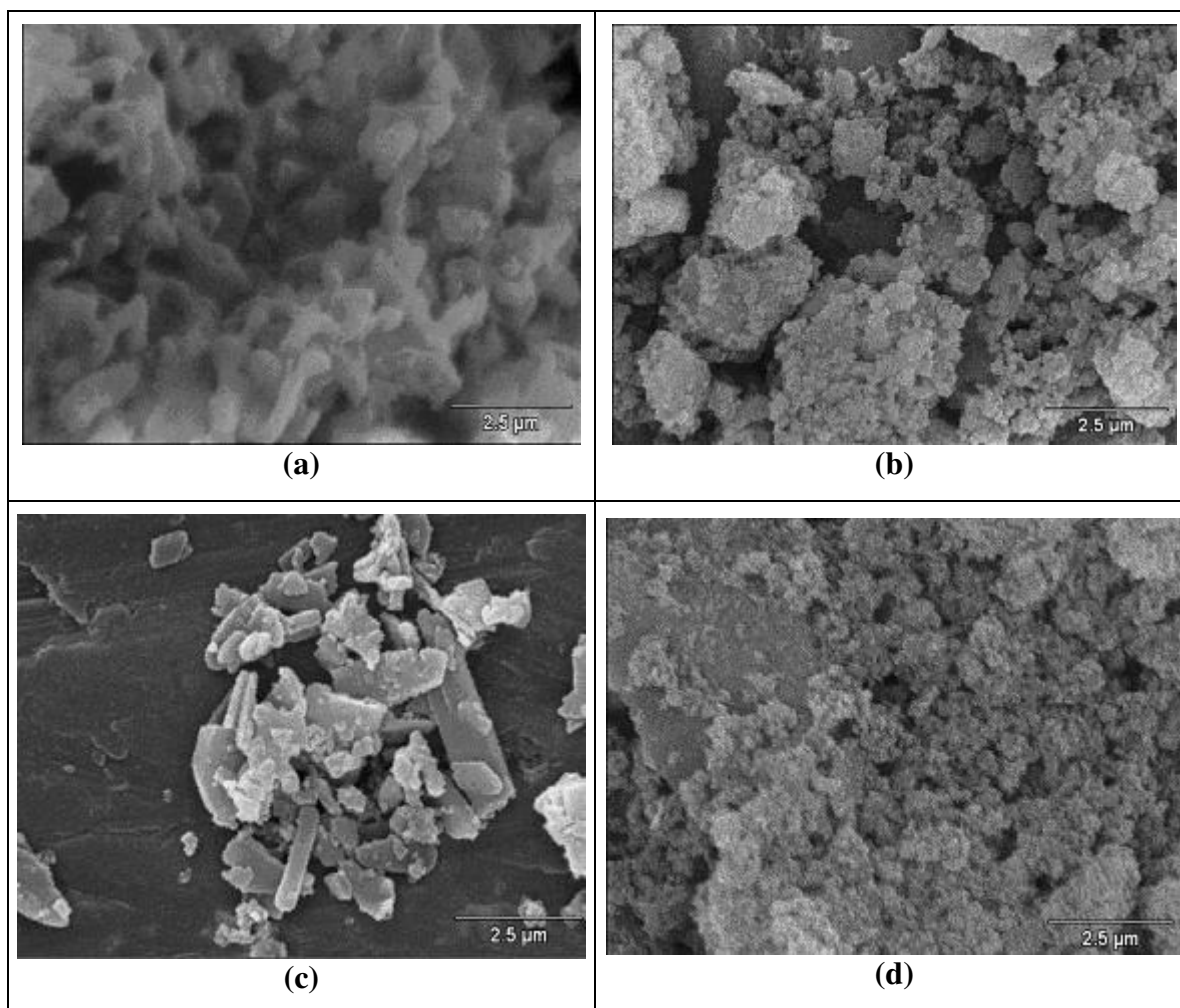


Figura 4.5 – Microscopia eletrônica de varredura realizada no equipamento JEOL JXA-840A, (a) amostra 500, (b) amostra 700, (c) amostra 900 e (d) hidroxiapatita comercial. Aumento 10.000x.

A morfologia dos materiais particulados que foram calcinados apresentou formato e estrutura diferente uns dos outros, isso pode ter ocorrido devido à união das partículas durante o

aumento da temperatura na calcinação. Na figura 4.5 é possível verificar que a amostra 500°C apresentou bons resultados, porém o pó está aglomerado em forma de cordões, impedindo a visualização real das partículas. Na amostra 700, é possível visualizar a nanoestrutura do pó que é consequência do crescimento da partícula ocasionado graças ao aumento da temperatura de calcinação. A amostra 900 torna evidente o aumento do tamanho do cristalito, porém ainda está na escala nanométrica segundo a equação de Scherrer, além de ser possível verificar uma melhora com relação a aglomeração, pois neste caso as partículas se apresentaram mais dispersas.

4.1.3. Sol-gel com D-glicose anidra.

A hidroxiapatita sintetizada com o método Sol-gel utilizando D-glicose anidra, foi calcinada nas três temperaturas (500°C, 700°C, 900°C). A hidroxiapatita que apresentou o melhor resultado na difração de raios X foi a amostra calcinada a 900°C. Tanto a amostra calcinada a 700°C (700) quanto a amostra calcinada a 900°C (900) apresentaram pequenos picos de beta-TCP, porém a amostra 900 apresentou sob uma análise qualitativa uma relação entre a intensidade do pico principal da hidroxiapatita e o pico de beta-TCP superior ao da amostra 700, indicando que existe menos beta-TCP nesta amostra, demonstrado na figura 4.6.

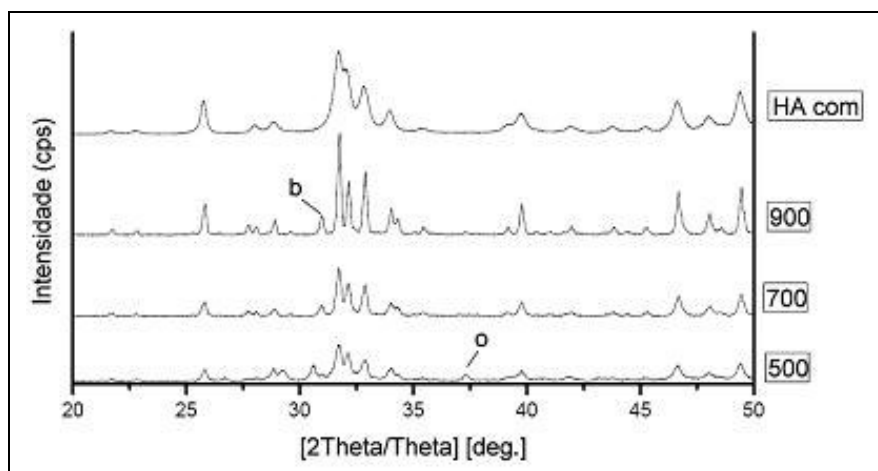


Figura 4.6- Difração de raios X das amostras 500 (500°C), 700 (700°C), 900 (900°C) e HA comercial onde “b” pico de β -TCP e “o” pico de CaO presente na amostra.

O pico de beta-TCP chamado de “b” na figura 4.6 está próximo ao 30° da varredura realizada pelo difratômetro de raios X. Na amostra 500 próximo ao 37° aparece um pico de CaO chamado de “o” que aparentemente não faz mais parte da estrutura do material quando calcinado

nas temperaturas 700°C e 900°C. Esse resultado demonstra que a D-glicose anidra e a sacarose interferem consideravelmente na formação da fase hidroxiapatita, porém de maneira singular como apresentado nas figuras das difrações de cada tipo de material. As três amostras estão com os picos da difração de raios X em posições muito parecidas com os picos da hidroxiapatita comercial.

Na utilização da equação de Scherrer para a obtenção dos valores do tamanho do cristalito, os resultados não foram tão bons quanto os outros métodos. Para a amostra calcinada em 500°C o cristalito teve um tamanho de aproximadamente 52nm, para a amostra calcinada em 700°C o tamanho do cristalito foi de ~ 72nm e para a amostra calcinada em 900°C o tamanho do cristalito foi de ~100nm. Nesta síntese o aumento do tamanho do cristalito também está relacionado com o aumento da temperatura de calcinação, ou seja, quanto maior a temperatura maior será o tamanho do cristalito apresentando um comportamento parecido ao dos outros dois métodos. Estes resultados estão na tabela 4.5.

Tabela 4.5 – Tamanho dos cristalitos - glicose (sol-gel com glicose).

Temp. °C	Ø (nm)
500	~52
700	~72
900	~100

A caracterização utilizando equipamento de espectroscopia de fluorescência de raios X para análise do pó gerado na síntese pelo método sol-gel com D-glicose anidra foram demonstrados na tabela 4.6. Foi possível verificar os elementos presentes nas amostras alheios à hidroxiapatita.

Como é demonstrado na tabela 4.6, não contém os elementos químicos considerados perigosos. Deve-se enfatizar que esta caracterização é qualitativa e semi-quantitativa. É qualitativa, pois identifica os elementos químicos e é semi-quantitativa, pois calcula com precisão a quantidade de impurezas sem a necessidade de um padrão, porém com os elementos majoritários não é possível a medição com a mesma precisão sem a utilização de um padrão. Para comparação foi utilizada a hidroxiapatita comercial denominada puríssima pelo fabricante e a norma ASTM F 1185-03. Todos os metais ou óxidos não detectados em concentrações iguais ou

superiores a 0,1% em massa devem ser citados. O limite máximo permitido para todos os metais pesados deve ser de 50ppm [ASTM F 1185-03].

Tabela 4.6- Porcentagem em massa, considerando as impurezas na hidroxiapatita (HA lab.: hidroxiapatita sintetizada no laboratório; HA com.: hidroxiapatita comercial; Norma: ASTM F 1185-03).

Impurezas	HA lab. (% massa)	HA com. (%massa)	Norma (%massa)
Mg	<i>ald</i>	0,3253	x
Na	0,0157	0,0738	x
Cl	0,0039	0,0317	x
S	0,0070	0,0213	x
Si	0,0027	0,0198	x
Fe	0,0038	0,0154	x
Sr	0,0261	0,0123	x
K	<i>ald</i>	0,0119	x
Al	<i>ald</i>	0,0090	x
Mn	<i>ald</i>	0,0089	x
Ni	0,0023	0,0024	x
As	<i>ald</i>	<i>ald</i>	0,0003
Cd	<i>ald</i>	<i>ald</i>	0,0005
Hg	<i>ald</i>	<i>ald</i>	0,0005
Pb	<i>ald</i>	<i>ald</i>	0,0030

ald: abaixo do limite de detecção.

Mais uma vez foi possível verificar que o pó sintetizado em laboratório é mais puro que o pó comercial e ambos não possuem metais pesados, não pelo menos presente na análise de fluorescência, então ponto positivo para os dois materiais, pois tais metais são denominados perigosos pela norma ASTM.

O resultado da espectroscopia de fluorescência de raios X demonstra que o pó sintetizado apresenta apenas um elemento que é o Sr (estrôncio) com porcentagem em massa maior do que o pó comercial, que prova a maior pureza do material sintetizado. Com base na comparação com a norma citada é possível dizer que a hidroxiapatita sintetizada utilizando o método sol-gel com D-glicose anidra está apta a passar pelo ensaio *in vitro*, assim como os outros dois materiais citados anteriormente.

A microscopia eletrônica de varredura de baixo vácuo, revelou a formação de um material

com sua superfície aparentemente nanoestruturada demonstrada na figura 4.7, porém as partículas se apresentaram unidas dificultando a visualização dos seus contornos.

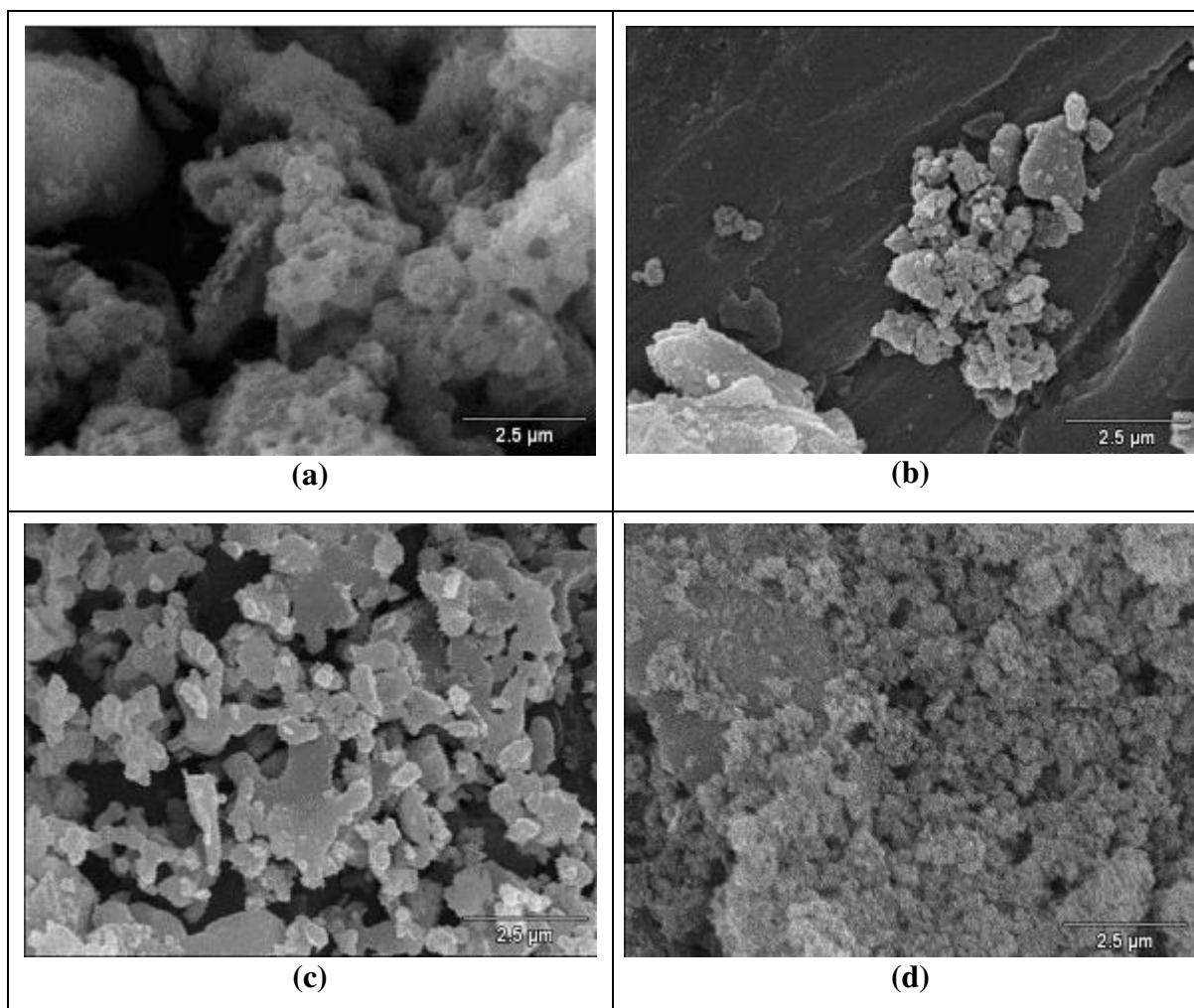


Figura 4.7 – Microscopia eletrônica de varredura realizada no equipamento JEOL JXA-840A, (a) amostra 500, (b) amostra 700, (c) amostra 900 e (d) hidroxiapatita comercial. Aumento 10.000x.

A figura 4.7 (a) referente à amostra 500 apresenta uma estrutura aglomerada e com partículas aparentemente muito pequenas da ordem de nanômetros, deixando os aglomerados de partículas com aspecto aveludado. O item (b) referente à amostra 700 apresenta aglomerados mais dispersos de partículas, mas não é possível quantificar o tamanho exato das partículas, mas com o auxílio da escala presente na imagem e um cálculo matemático simples de conversão de escalas é possível afirmar que estes aglomerados possuem um tamanho inferior a 100nm. O item

(c) apresenta partículas unidas formando uma grande estrutura. Utilizando a escala como referência é possível quantificar de forma qualitativa o tamanho das partículas que não devem passar de 300nm. O item (d) é a imagem da hidroxiapatita comercial, que apresenta partículas aparentemente semelhante a amostra 700 com relação ao tamanho das partículas, porém elas se apresentam muito unidas não sendo possível identificar se as partículas estão aglomeradas ou se são uma partícula grande com a superfície irregular.

4.2. Resultado da síntese da titânia.

A titânia apresentou resultados excelentes, principalmente se levarmos em consideração o tamanho de cristalito. Para controle de fase foram utilizadas duas temperaturas de calcinação 500°C e 700°C em ambas as amostras a fase obtida foi anatase, como já era esperado, pois a fase rutilo ocorre somente após 900°C. Os picos obtidos como resultados da difração de raios X demonstram com imagens a boa eficiência do processo de síntese, esses picos estão presentes na figura 4.8.

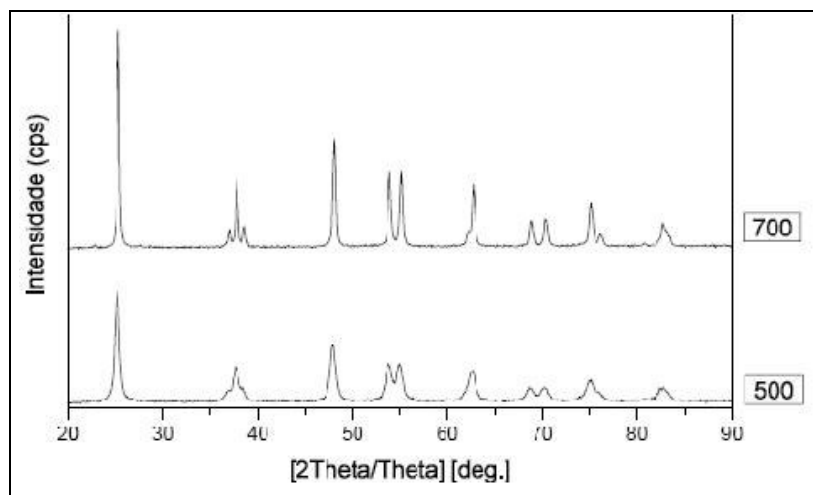


Figura 4.8- Difração de raios X da amostra 500 (500°C) e 700 (700°C) demonstrando a cristalização da titânia de fase anatase pura.

É possível notar que na Figura 4.8 a amostra 500 apresenta os picos mais grudados e em alguns casos até se juntam, esta evidência somada ao fato dos picos estarem com a ponta arredondada e com intensidade menor, aponta uma característica de material nanoestruturado.

Os picos da amostra calcinada a 700°C gerados na difração de raios X apresentaram uma

visível melhora na cristalinidade do TiO_2 quando comparados com os picos da amostra calcinada a 500°C .

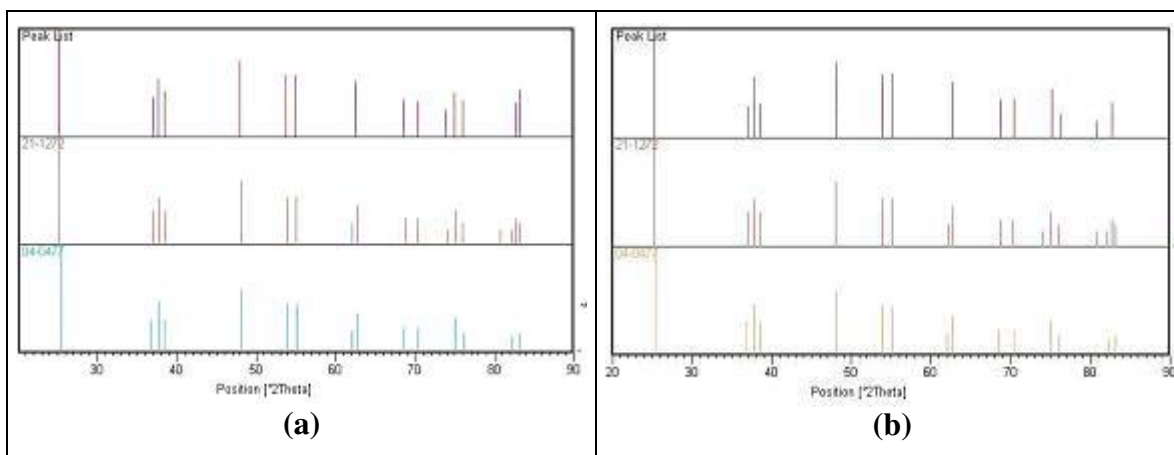


Figura 4.9 - (a) Comparação dos picos principais da amostra 500 (Peak List) com os picos padrões da fase anatase obtidos na biblioteca JCPDS. **(b)** Comparação dos picos principais da amostra 700 (Peak List) com os picos padrões da fase anatase da biblioteca JCPDS. As cartas indexadas utilizadas, são: JCPDS 21-1272 e JCPDS 04-0477.

Na comparação da Figura 4.9 (a) entre os picos obtidos na difração de raios X da amostra 500 com os picos padrões das cartas indexadas JCPDS 21-1272 e JCPDS 04-0477 é possível provar a existência da fase anatase pura, resultado que na Figura 4.9 (b) se repetiu quando comparada à amostra 700 com os picos padrões das cartas JCPDS já citadas, além de evidenciar ainda mais a semelhança com os padrões, devido o aumento da cristalinidade da amostra.

A equação de Scherrer associada com o difratograma gerado na difração de raios X permitiu verificar por cálculo o tamanho do cristalito da amostra 500 (500°C) e da amostra 700 (700°C). O pó de TiO_2 calcinado a 500°C por 1 hora obteve um tamanho médio de cristalito de 27nm. A figura 4.10 apresenta o pico principal da amostra calcinada a 500°C , no quadro ao lado do gráfico constam os valores utilizados na equação de Scherrer. Existem duas linhas na formação das curvas gaussianas, a linha mais clara é o ajuste do software para a realização do cálculo e a mais escura é a curva obtida dos valores captados na DRX.

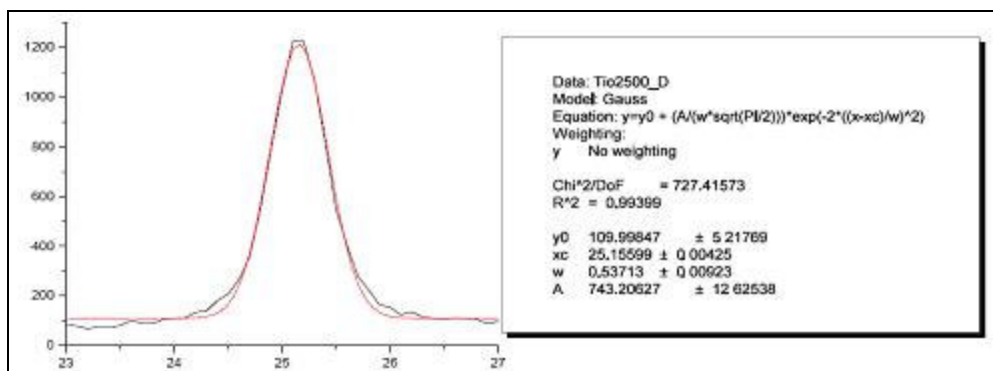


Figura 4.10 - Curva gaussiana do pico principal da amostra utilizada para o cálculo do tamanho do cristalito para a amostra calcinada a 500°C por 1h.

O pó de TiO_2 calcinado a 700°C por 1 hora apresentou um tamanho médio de cristalito de 62nm. A intensidade dos picos da amostra calcina em 700°C apresenta uma intensidade maior e com os picos mais bem definidos. Esse resultado provavelmente foi obtido devido ao aumento da cristalinidade do material decorrente do aumento da temperatura de calcinação. A figura 4.11 apresenta o pico principal da amostra calcinada a 700°C. No quadro ao lado do gráfico constam alguns valores utilizados na equação de Scherrer.

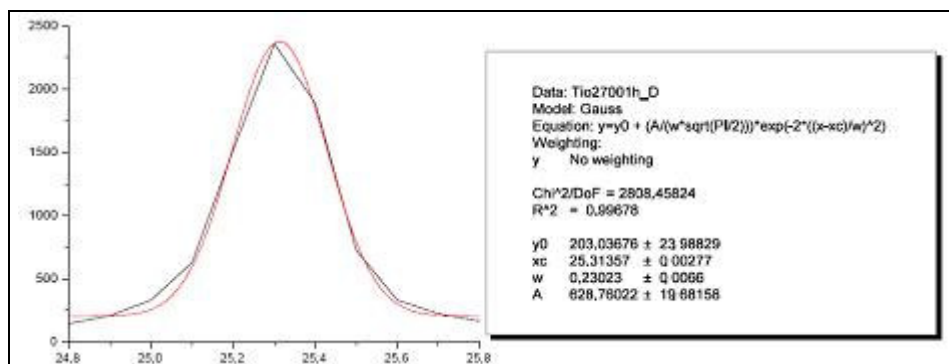


Figura 4.11 - Curva gaussiana do pico principal da amostra utilizada para o cálculo do tamanho do cristalito para a amostra calcinada a 700°C por 1h.

Tabela 4.7 – Tamanho do cristalito das amostras de titânia.

Temp. °C	Ø (nm)
500	~27
700	~62

A espectroscopia de fluorescência de raios X (FRX) apresentou excelentes resultados, para ambas as amostras. Porém foi notado que com o aumento de temperatura o TiO_2 torna-se mais

puro, pois o produto final da amostra 500°C apresentou um valor aproximado de 99,7% de pureza, já a amostra calcinada a 700°C apresentou um valor aproximado de 99,9% de pureza. Como apresentado na tabela 4.8. Como se trata de um valor aproximado não é possível definir qual é mais puro, o que é possível dizer é que ambas as amostras apresentam porcentagem de pureza superior a 99%.

Tabela 4.8 – Porcentagem de pureza da amostra 500, da amostra 700 e a quantidade de impurezas semiquantificadas utilizando a análise de espectroscopia de fluorescência de raios X para cada amostra. (%: % em massa).

Temp.°C	Pureza (%)	Cl (%)	Fe (%)	S (%)	Si (%)	Ca (%)	P (%)	Cr (%)	Ni(%)
500	99,7082	0,2271	0,0175	0,0163	0,0155	0,0081	0,0073	X	X
700	99,8751	0,0235	0,0335	0,0058	0,0187	0,0121	0,0142	0,0113	0,0057

A espectroscopia Raman apresentou bandas semelhantes entre as amostras 500 e 700, as posições foram praticamente as mesmas, a única diferença aparente foi a variação na intensidade, pois a amostra 700 apresentou um sinal mais intenso, demonstrado na figura 4.12 (a).

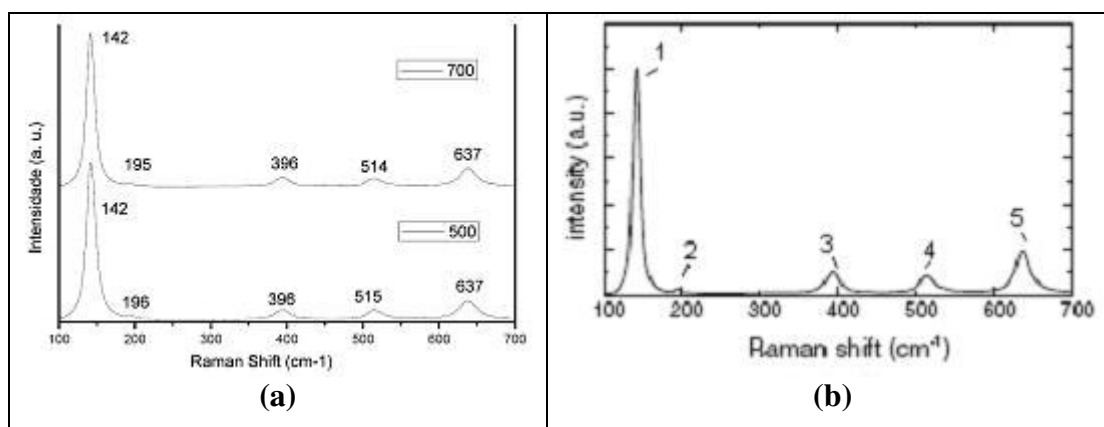


Figura 4.12 - (a) Espectroscopia Raman das amostras 700 (700°C) e 500 (500°C), revela a fase anatase do TiO₂. (b) Espectroscopia Raman do TiO₂ nanocristalino de fase anatase obtida na literatura [Orendorz, A., et. al., 2007] onde a banda 1 está em 144cm⁻¹, banda 2 está em 197cm⁻¹, a banda 3 está em 399cm⁻¹, a banda 4 está em 513cm⁻¹ e a banda 5 está em 639cm⁻¹.

Quando as amostras são comparadas com as bandas apresentadas na literatura [Orendorz, A., et. al., 2007] é possível dizer que se trata realmente de TiO₂.

A microscopia eletrônica de varredura de baixo vácuo, revelou uma estrutura nanométrica com partículas aparentemente esféricas formando grandes aglomerados. Estas imagens são possíveis de serem vistas na figura 4.13 (a) que demonstra a estrutura da amostra de TiO_2 calcinada a 500°C . A figura 4.13 (b) amostra 700 apresenta uma estrutura nanométrica com aglomerados menores que na amostra 500, porém com partículas maiores. Os aglomerados além de estarem menores estão mais dispersos, inclusive sendo possível visualizar a superfície do porta amostra presente na figura com uma cor mais escura. As imagens foram ampliadas em 10.000x e apresentam escala de $2,5\mu\text{m}$.

O processo de obtenção de nanopartículas foi eficiente, pois resultou em TiO_2 fase anatase comprovada nos métodos de caracterização e nas imagens da microscopia eletrônica, onde foi demonstrado que o material é nanoestruturado, mesmo a imagem não estando em uma resolução tão adequada.

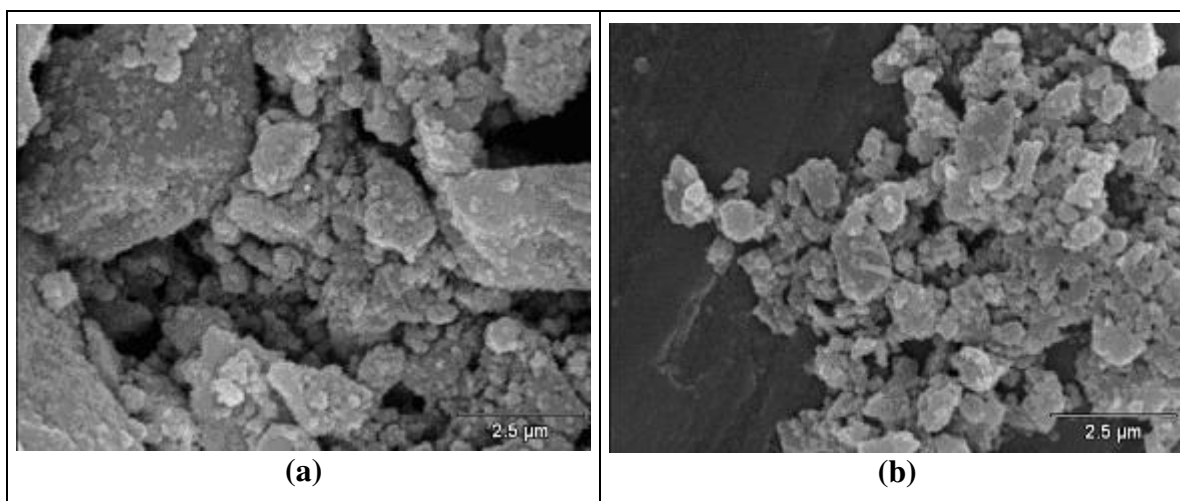


Figura 4.13 – Microscopia eletrônica de varredura realizada no equipamento JEOL JXA-840A, (a) amostra 500, com pequenas partículas esféricas formando aglomerados e (b) amostra 700, que apresenta partículas aparentemente maiores, porém mais dispersas. Aumento de 10.000x.

4.3. Escolha dos melhores materiais.

Depois de verificar os resultados da síntese de cada material chegou a hora de escolher os melhores para a confecção dos compósitos. Escolheu-se a melhor hidroxiapatita, com base nas análises dos resultados: de difração de raios X, do tamanho do cristalito, dos resultados da

espectroscopia de fluorescência de raios X, das imagens da microscopia eletrônica e dos resultados do ensaio mecânico.

Para a difração de raios X a figura 4.14 representa uma comparação entre as melhores hidroxiapatitas.

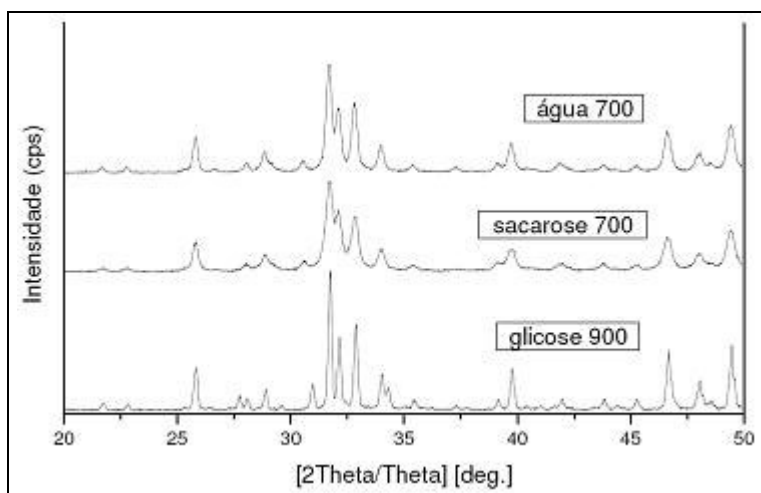


Figura 4.14 – Melhor DRX de cada síntese entre as três variações do sol-gel.

A melhor hidroxiapatita sintetizada foi à sacarose 700, pois apresenta picos com pontas arredondadas, de baixa intensidade e com base larga, características de materiais nanoestruturados confirmados com a equação de Scherrer que na tabela 4.9 apresentou para sacarose 700 um cristalito de aproximadamente 61nm contra aproximadamente 100nm da amostra glicose 900 e aproximadamente 63nm da amostra água 700. Resultado que também torna a amostra sacarose 700 a melhor hidroxiapatita entre as sintetizadas. A hidroxiapatita comercial apresenta um tamanho de cristalito de aproximadamente 50nm, portanto também é um material nanoestruturado servindo perfeitamente para a comparação.

Tabela 4.9 – Tamanho do cristalito de todas as amostras.

Temp °C	Água Ø (nm)	Sacarose Ø (nm)	Glicose Ø (nm)
500	~57	~56	~52
700	~63	~61	~72
900	~75	~72	~100

Na comparação apresentada na figura 4.15 é possível visualizar que existe hidroxiapatita,

pois os picos são idênticos aos do padrão indexado JCPDS, porém apareceu um pico referente a beta-TCP entre 30° e 31° e o pico da hidroxiapatita ao lado do pico principal sofreu um pequeno aumento graças a soma com um pico presente no beta-TCP.

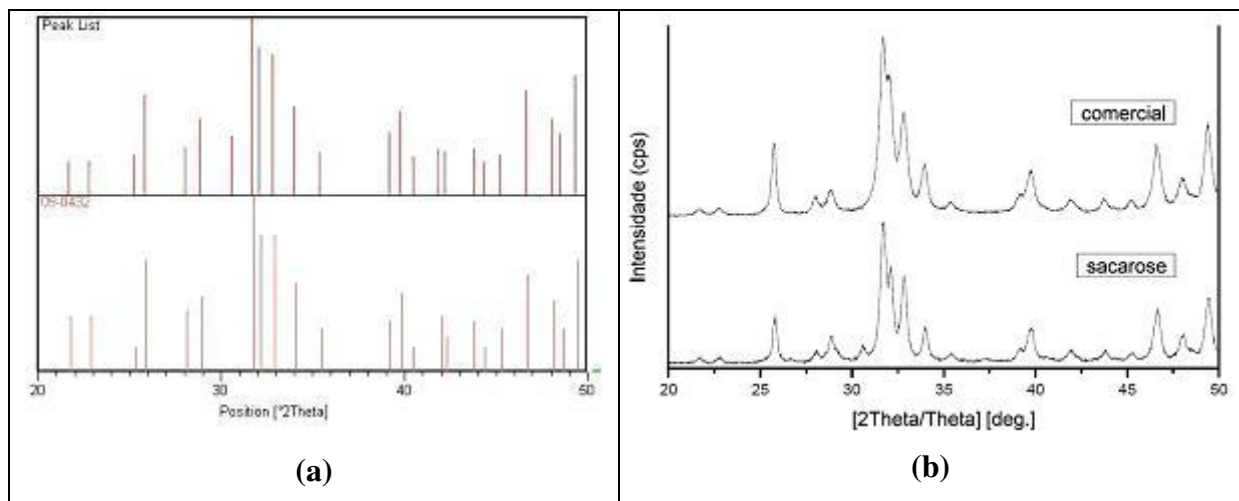


Figura 4.15 - (a) Comparação dos picos principais da amostra sacarose 700 (Peak List) com os picos padrões da hidroxiapatita obtidos na biblioteca JCPDS 09-0432. **(b)** Comparação da difração de raios X da amostra sacarose 700 com os picos da difração de raios X da hidroxiapatita comercial.

Nas imagens captadas pelo microscópio eletrônico na figura 4.16 podemos perceber que os cálculos da equação de Scherrer estão coerentes com relação ao tamanho do cristalito, pois as amostras (a) água 700 (a parte clara é a amostra e a parte escura é o porta amostra), (b) sacarose 700 e (d) HA comercial apresentam cristalitos com tamanhos muito próximos, só a amostra (c) D-glicose que apresenta uma imagem com partículas visivelmente maiores facilmente entendido, pois o tamanho de grão aumenta com o aumento da temperatura de calcinação. Não é certo afirmar que o tamanho do cristalito é o tamanho da partícula, porém se uma partícula é formada por cristalitos e a partícula apresenta valores pouco acima do tamanho calculado de seus cristalitos é possível afirmar que os valores são coerentes. Com base nas imagens é possível dizer que todas as amostras são nanoestruturadas.

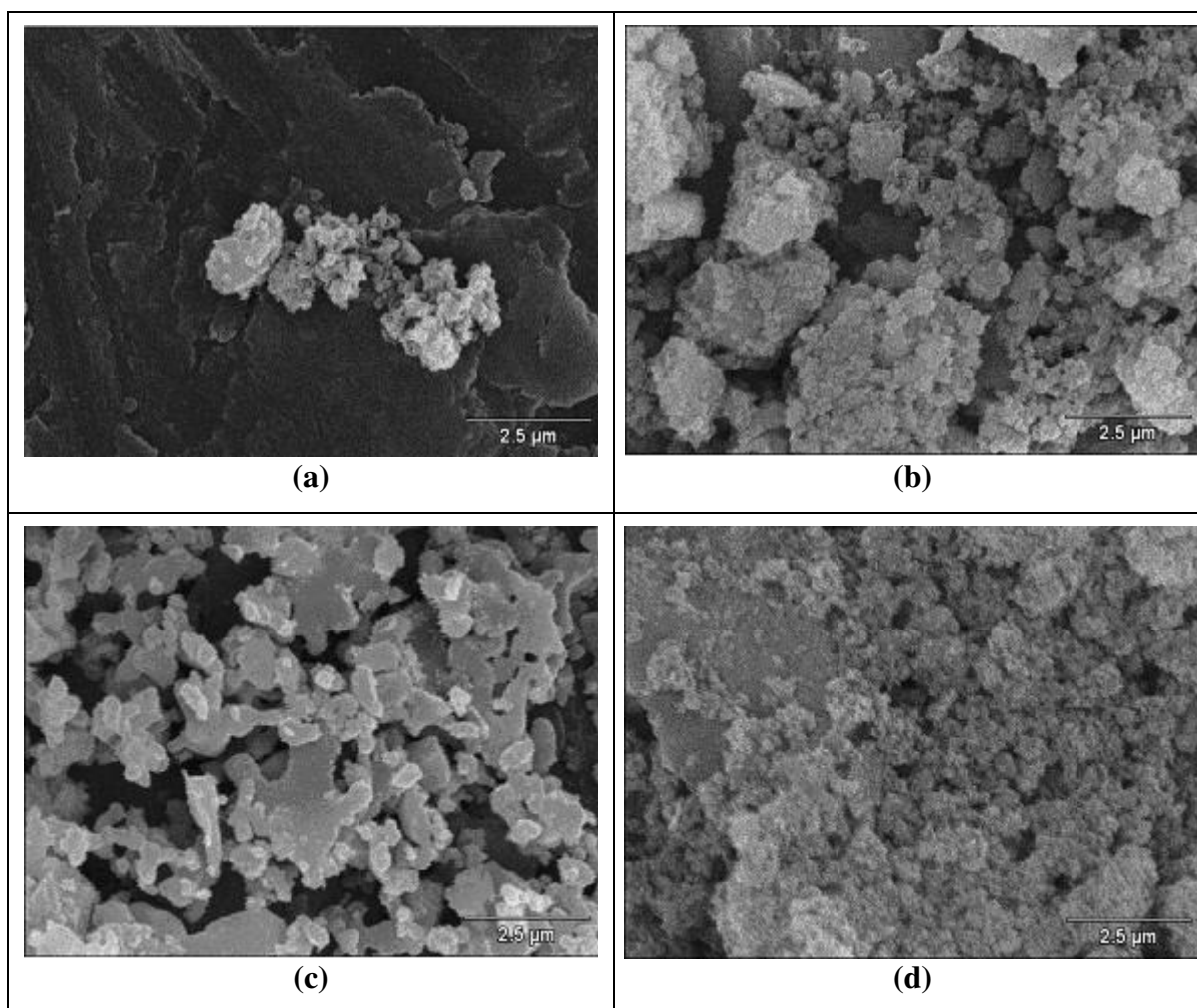


Figura 4.16 – Microscopia eletrônica de varredura realizada no equipamento JEOL JXA-840A, (a) amostra água 700, (b) amostra sacarose 700, (c) amostra D-glicose 900 e (d) amostra HA comercial. Aumento 10.000x.

Por apresentar melhores resultados, o método sol-gel com sacarose recebeu mais atenção, por isso foram feitas imagens antes de calcinar e foram apresentadas na figura 4.17. Para conseguir as imagens das nanopartículas esféricas espalhadas e não aglomeradas no porta amostra foi realizado um pequeno processo. Foi misturada água destilada com o gel seco que estava grudado no béquer, este gel seco tem a origem da sobra da experiência. Esta mistura formou um líquido alaranjado, devido ao fato de o gel conter sacarose que sofreu pirólise (queimado), este líquido foi filtrado a vácuo com um filtro de papel com poros de $\sim 20\mu\text{m}$ utilizando o Kitassato junto com o funil de büchner. O líquido filtrado foi seco na estufa. Quando

seco, formou uma estrutura porosa e frágil. Esta estrutura foi misturada com acetona e depositada no porta amostra do MEV podendo assim gerar a imagem da figura 4.17.

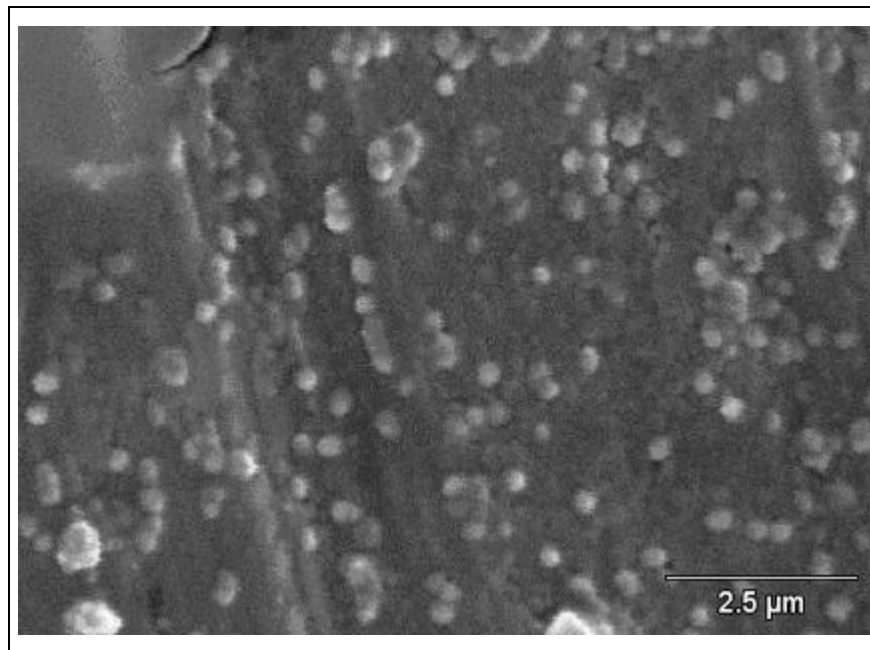


Figura 4.17 – Microscopia eletrônica de varredura realizada na amostra sacarose 700 antes de calcinar. Aumento 10.000x.

Foi necessário comparar a quantidade de impurezas entre os métodos sintetizados no laboratório. Na tabela 4.10 é possível verificar que a hidroxiapatita que utilizou sacarose em sua síntese apresentou uma quantidade menor de contaminantes, porém quase todos os contaminantes estão com valores muito próximos em cada item entre as amostras, além de nenhuma amostra conter materiais considerados perigosos pela norma ASTM F 1185-03. Mais um fato positivo para este material que vem se mostrando superior aos outros dois materiais sintetizados com outros métodos que são: sol-gel convencional e sol-gel com D-glicose anidra.

Tabela 4.10- Porcentagem em massa obtidos na FRX, considerando as impurezas na hidroxiapatita. (água: método convencional, sacarose: síntese utilizando sacarose e glicose: síntese utilizando D-glicose anidra) precisão até 10^{-4} .

Impurezas	água (% massa)	Sacarose (%massa)	Glicose (%massa)
Mg	0,0033	<i>ald</i>	<i>ald</i>
Na	0,0122	0,0153	0,0157
Cl	<i>ald</i>	0,0184	0,0039
S	0,0042	0,0068	0,0070
Si	0,0032	0,0033	0,0027
Fe	0,0037	0,0043	0,0038
Sr	0,0259	0,0211	0,0261
K	<i>ald</i>	<i>ald</i>	<i>ald</i>
Al	<i>ald</i>	<i>ald</i>	<i>ald</i>
Mn	<i>ald</i>	<i>ald</i>	<i>ald</i>
Ni	0,0023	<i>ald</i>	0,0023

ald: abaixo do limite de detecção.

Para a etapa de realização dos ensaios de compressão mecânica tanto radial quanto axial, como já era esperado quanto mais próximo da temperatura de sinterização mais resistente o corpo de prova se torna, por conseqüência, os corpos de prova levados ao forno a 1000°C resistiram mais ao ensaio de compressão axial.

Foi realizada a difração de raios X nos materiais expostos a 1000°C para verificação de sua fase. Os materiais apresentaram a mesma fase, porém com uma cristalinidade maior, fato originado pela exposição à alta temperatura.

Nesta etapa do trabalho se fez necessário optar por apenas um dos três tipos de hidroxiapatita sintetizadas no laboratório. Isso se deve à necessidade de realizar uma comparação da resistência mecânica entre o compósito com matriz de hidroxiapatita sintetizada no laboratório do DEMA-FEM-UNICAMP e o compósito com matriz de hidroxiapatita comercial. A figura 4.11 apresentou o melhor resultado alcançado no ensaio mecânico das amostras experimentais foi o pó que utilizou sacarose na preparação do sol-gel seguido de perto pelo pó que utilizou glicose, porém, os valores da carga de ruptura foram um pouco abaixo dos valores do material comercial que apresentou resultados melhores, mas o corpo de prova feito com o pó comercial apresentou características diferentes tanto antes quanto após a calcinação. O pó comercial apresentou

aderência à base e ao punção, aparentemente causado por uma rápida umidificação do pó e após a calcinação, verificou-se uma redução no volume das pastilhas se comparado com o as pastilhas do pó experimental. Os resultados do ensaio mecânico que definiram o pó sintetizado com o método sol-gel com sacarose como o mais indicado para criar os corpos de prova de compósitos, estão na tabela 4.11.

Tabela 4.11 – Onde “ σ_c ” é a média da tensão de compressão, “ σ_{tc} ” é a resistência a tração utilizando os valores de compressão dos pós HA água, HA com sacarose, HA com glicose e HA comercial dos pós que apresentaram melhores resultados na caracterização.

corpo de prova	σ_c (MPa)	σ_{tc} (MPa)
comercial axial	26 ± 3	x
comercial radial	x	$2,97 \pm 0,83$
sacarose axial	18 ± 4	x
sacarose radial	x	$2,50 \pm 0,65$
glicose axial	15 ± 3	x
glicose radial	x	$1,79 \pm 0,17$
água axial	4 ± 1	x
água radial	x	$1,00 \pm 0,22$

Os pós que foram utilizados nesta etapa são os que apresentaram melhores resultados na caracterização, ou seja foram utilizados os pós sintetizados pelo método que utilizou sol-gel apenas com água e calcinado a 700°C, o pó sintetizado pelo método sol-gel que utilizou sacarose e foi calcinado a 700°C e o pó sintetizado pelo método sol-gel que utilizou glicose e foi calcinado a 900°C.

Os materiais selecionados para a fabricação dos compósitos foram a hidroxiapatita sintetizada utilizando o sol-gel com sacarose calcinado a 700°C, a titânia fase anatase calcinada a 500°C e a hidroxiapatita comercial. Para confirmar que se tratam de materiais nanoestruturados e verificar a precisão da equação de Scherrer, foram realizadas imagens no SEM-FEG do LME-LNLS dos materiais selecionados.

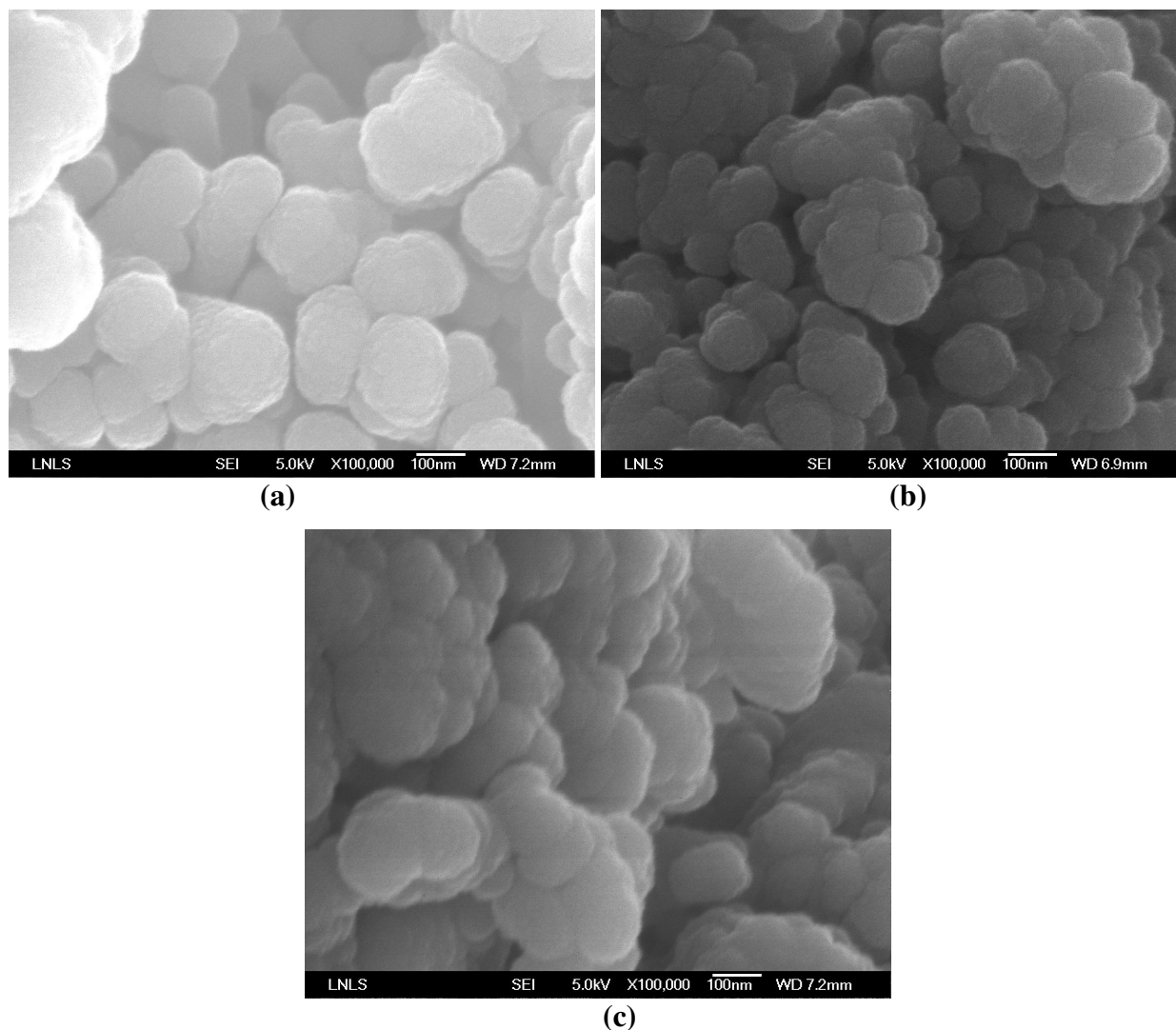


Figura 4.18 – SEM-FEG equipamento JEOL JSM-6330A, (a) amostra sacarose, (b) amostra HA comercial, (c) amostra titânia fase anatase. Aumento de 100.000x.

Como foi possível verificar com a figura 4.18, o tamanho das partículas visualizadas estão muito próximas do valor obtido na equação de Scherrer, além de constatar que os materiais utilizados são realmente nanoestruturados, pois as partículas não estão dispersas as partículas estão aglomeradas ou agregadas.

4.4. Ensaio mecânico dos compósitos.

Nesse momento, com o pó sintetizado em laboratório já escolhido, é iniciada a próxima etapa, que é a confecção dos compósitos. Agora o objetivo é descobrir qual material tem maior resistência mecânica à compressão, tanto axial quanto radial.

Esta etapa garante a obtenção do melhor compósito de hidroxiapatita, comparando o compósito que utilizou como matriz a hidroxiapatita experimental com o compósito que utilizou como matriz a hidroxiapatita comercial. Deve-se enfatizar que quando se diz melhor compósito está levando em consideração a análise dos resultados dos estudos realizados experimentalmente nos ensaios de compressão axial e compressão radial.

Para reforçar as amostras tanto do pó sintetizado quanto do pó comercial foi escolhido o TiO_2 500 por ser nanoestruturado com nanopartículas fato comprovado por imagens de microscopia eletrônica de varredura, além de ter apresentado um tamanho de cristalito menor que a amostra calcinada a 700°C .

Os compósitos foram compactados utilizando uma força de 29420 N e essa força foi mantida por 60 segundos. Os compósitos foram sinterizados a 1300°C por 6 horas, esta temperatura aponta ser adequada [Gomide, V.S, 2005]. Está se utilizando dois materiais que possuem temperaturas de sinterização diferentes, porém a temperatura de 1300°C se encaixa entre os limites dos dois materiais, tornando a utilização desta temperatura viável. O tempo de seis horas foi adotado, pois existe a necessidade de todos os corpos de prova atingirem esta temperatura e deve se manter nela por algum tempo. Como se trata de alta temperatura, pode ocorrer alguma variação no forno. Está se trabalhando com dois materiais diferentes e com temperaturas de sinterização adequadas diferentes, por este motivo foi adotado a temperatura de sinterização entre $\frac{1}{2}$ a $\frac{2}{3}$ da temperatura de fusão de cada material [Gomide, V.S, 2005].

Os resultados dos ensaios mecânicos de compressão, tração por compressão e módulo de elasticidade, foram apresentados na tabela 4.12 onde os resultados são surpreendentes, eles foram considerados inesperados, pois foi gerada uma expectativa que o compósito com o pó comercial mantivesse os melhores resultados, porém o compósito com HA do pó sintetizado com sacarose,

obteve uma resistência muito superior tanto de compressão axial quanto radial. O resultado apresentado na tabela, é a média aritmética e seu desvio padrão.

Tabela 4.12 – Onde “ σ_c ” é a média da tensão de compressão, “ σ_{tc} ” é a resistência a tração utilizando os valores de compressão e “E” é o módulo de elasticidade das partilhas.

corpo de prova	σ_c (MPa)	σ_{tc} (MPa)	E (GPa)
comercial + TiO ₂ axial	68 ± 12	x	2,68 ± 0,29
comercial + TiO ₂ radial	x	10 ± 1	x
sacarose + TiO ₂ axial	106 ± 28	x	1,48 ± 0,24
sacarose + TiO ₂ radial	x	17 ± 2	x

Uma possível justificativa para este fenômeno pode ser o fato de ter ocorrido uma melhor compactação do compósito com HA sintetizada devido à morfologia do pó. Porém isso não está totalmente desvendado, pois este trabalho trabalha com nanotecnologia onde as reações dos materiais podem ser totalmente diferentes das reações dos materiais quando trabalhados em escala micro e macrométrica.

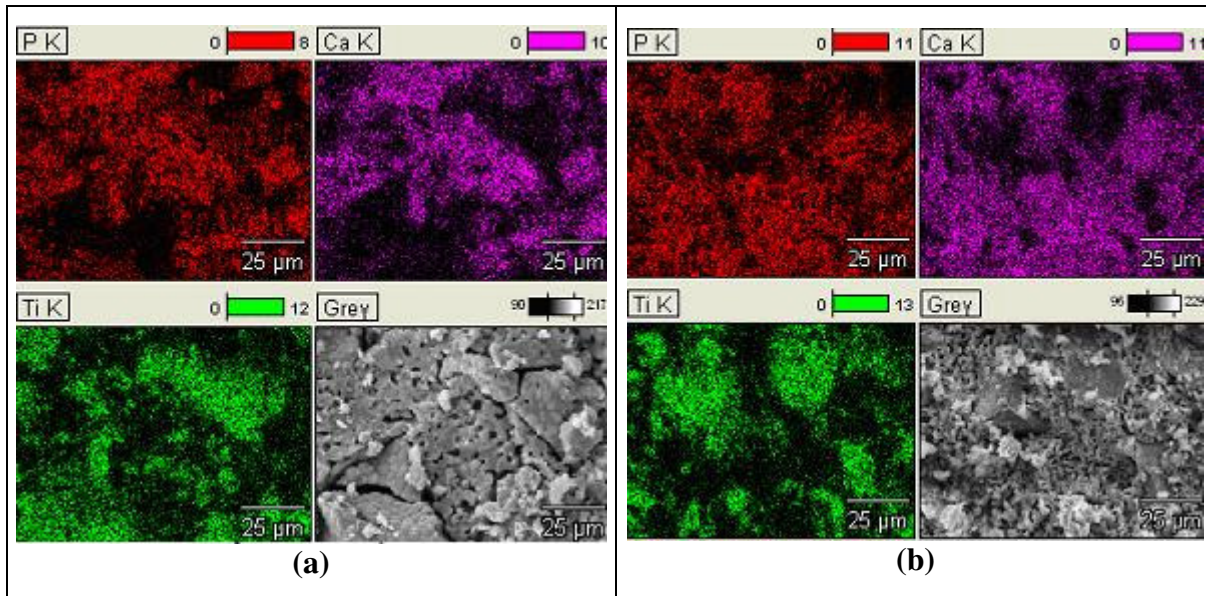


Figura 4.19 - (a) Compósito HA sacarose + TiO₂, (b) compósito HA comercial + TiO₂.

Mapeamento por elementos, onde é possível visualizar a posição de cada elemento, podendo ser possível verificar a mistura dos materiais. Aumento 1.000x e escala 25µm. P: fósforo, Ca: cálcio e Ti: titânio.

Para a verificação da estrutura das pastilhas foram utilizadas imagens do microscópio eletrônico de varredura onde se realizou a análise EDS para contagem de pontos através de um mapeamento de elementos, que é apresentado na figura 4.19. É possível verificar que ambas as amostras na figura 4.19 apresentam boa mistura entre os compostos, aparentemente foi possível notar que as partículas de TiO_2 tendem a se aglomerar formando blocos descentralizados, mas foi possível notar que a hidroxiapatita envolveu esses blocos de TiO_2 . Na figura 4.19 (a) ocorreu a quebra de blocos de titânia junto com a matriz, graças ao bom contato interfacial entre a hidroxiapatita e a titânia, fato que pode ser visto com maior detalhe na figura 4.21. Na figura 4.19 (b) a titânia está bem dispersa, porém não tanto quanto no item (a). Este fato pode ter levado o compósito de HA comercial a ter uma resistência a compressão inferior.

Da figura 4.20 até a figura 4.22 serão apresentadas as verificações da morfologia.

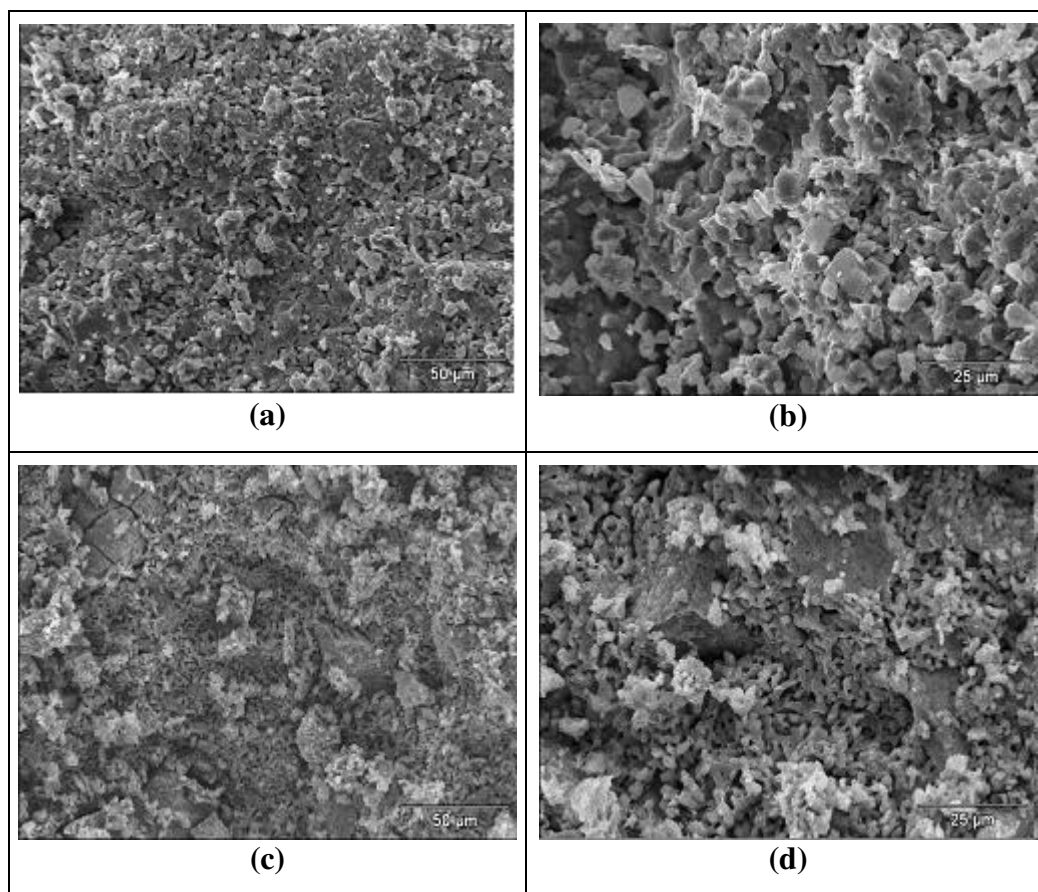


Figura 4.20 - (a) e (b) Compósito HA sacarose + TiO_2 . (c) e (d) Compósito HA comercial + TiO_2 . Ambos apresentam fratura axial. Aumentos: 500x e 1.000x.

Na figura 4.20 (a) e (b) o compósito apresenta uma estrutura mais homogênea e parecida com corais. Aparentemente é uma estrutura bem definida e uniforme, onde a fratura apresenta uma morfologia clara e com estruturas no mesmo alinhamento. Já os itens (c) e (d) da figura 4.20, apresentam irregularidades de forma e direção das fraturas apresentando inconstância na morfologia da fratura.

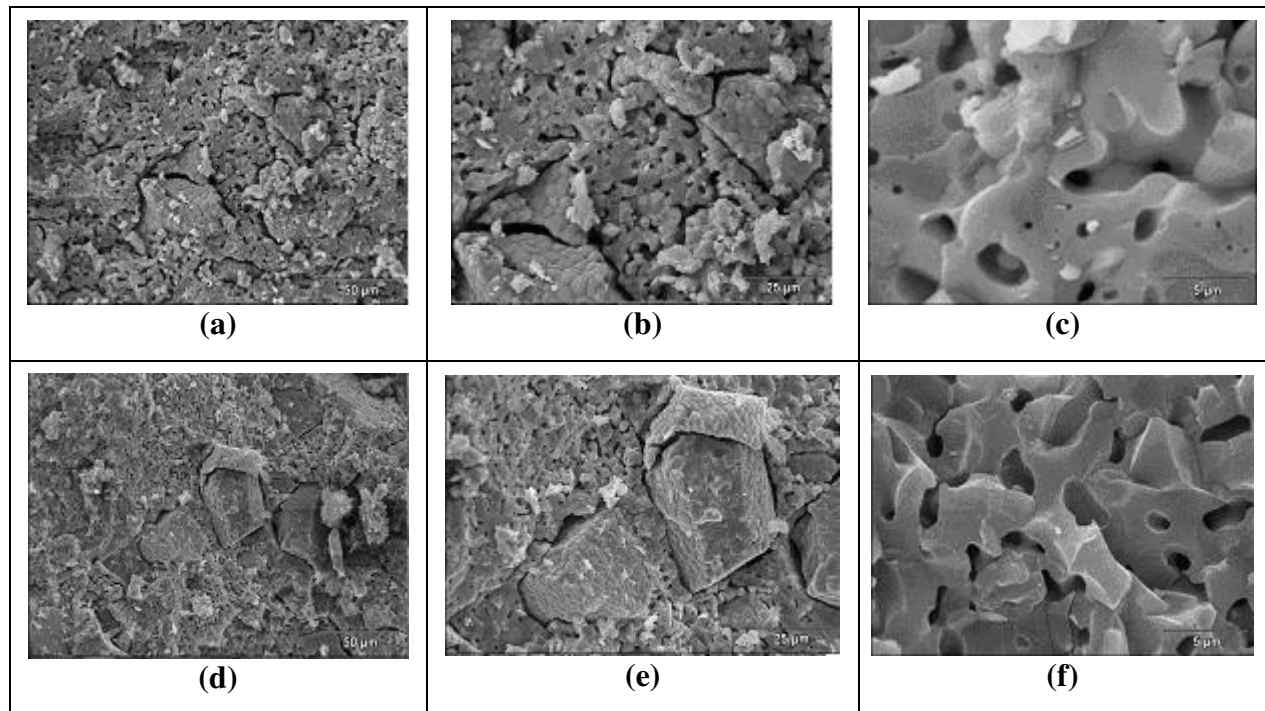


Figura 4.21 - (a), (b) e (c) Compósito HA sacarose + TiO_2 . (d), (e) e (f) Compósito HA comercial + TiO_2 . As duas seqüências apresentam fratura radial. Aumentos: 500x, 1.000x e 5.000x.

Na figura 4.21 é possível verificar que no item (c) o formato das fraturas apresentam formas mais curvilíneas e circulares e não apresentando cantos em sua estrutura, fato que não ocorre no item (f) onde apresenta arestas e cantos. Como se sabe, na mecânica os cantos são potenciais focos de possíveis trincas, e nestes pontos os materiais são mais frágeis facilitando um possível colapso do material, além disso quando se trata de interação biomaterial-célula os cantos vivos são considerados inadequados. Nos itens (a) e (b) em comparação com os itens (d) e (e) foi possível verificar que a estrutura da hidroxiapatita apresenta poros mais bem definidos e distribuídos, porém a titânia se apresenta de forma muito semelhante nos dois casos.

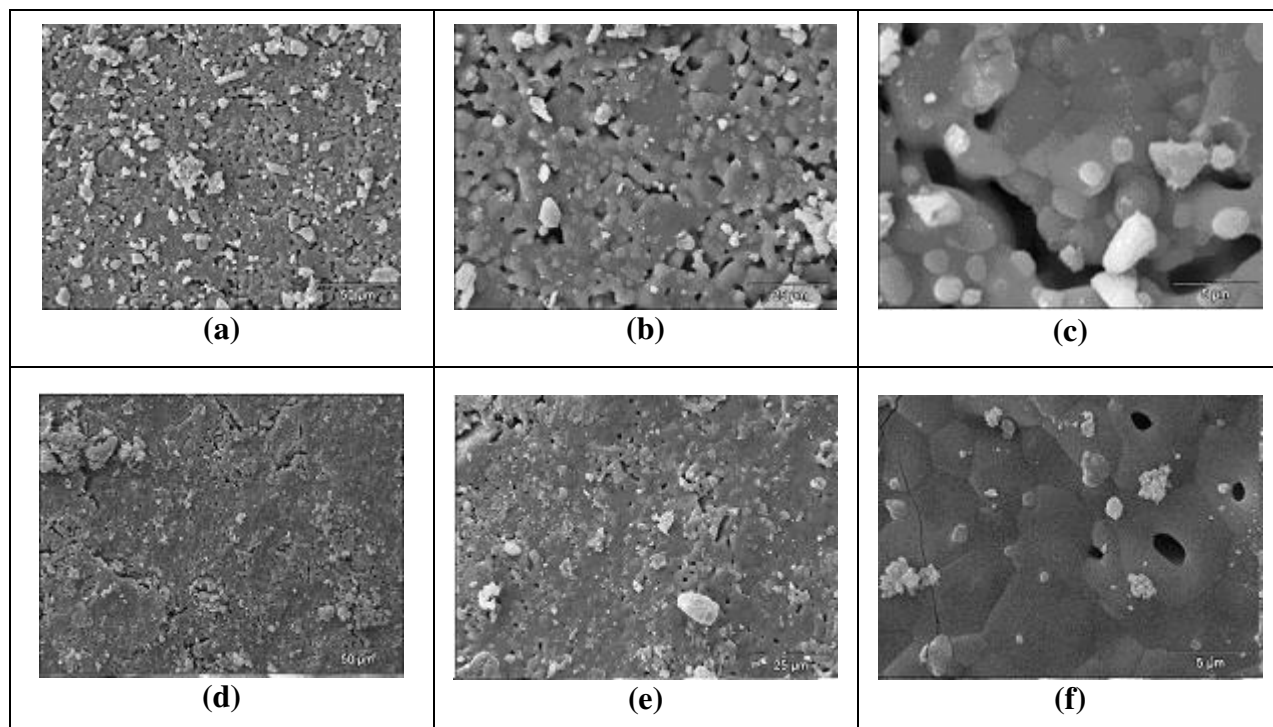


Figura 4.22 - (a), (b) e (c) Compósito HA sacarose + TiO_2 . (d), (e) e (f) Compósito HA comercial + TiO_2 . Superfície das pastilhas. Aumentos: 500x, 1.000x e 5.000x.

Na figura 4.22 (a), (b) e (c) é possível verificar que a amostra sacarose possui uma superfície com porosidade mais bem distribuída e homogênea, além de não apresentar trincas que estão presentes na superfície do compósito com matriz de HA comercial demonstradas na figura 4.22 itens (d), (e) e (f). Essas trincas presentes na superfície podem ter sido geradas por consequência da tensão interna gerada pela compactação e posterior sinterização. Não foi realizado um processo de alívio de tensões nos compósitos, pois este tipo de procedimento pode gerar uma diminuição na resistência mecânica do material, fato não desejado para a realização de ensaios mecânicos.

Capítulo 5

Conclusões e sugestões para próximos trabalhos

5.1. Conclusões

1. Tanto o método sol-gel convencional quanto o sol-gel com sacarose e com glicose possuem pontos positivos para a obtenção de HA, porém com diferentes enfoques, pois o sol-gel convencional produziu hidroxiapatita a 500°C, já o sol-gel com sacarose e com glicose só produz hidroxiapatita pura a 700°C. Em contra partida, o sol-gel com sacarose e com glicose produziu partículas bem menores do que quando se utilizou o processo sol-gel convencional.
2. Foi constatado que quanto mais glicose se coloca no experimento, mais porosa e com maior volume a amostra fica, porém é necessário mais tempo no forno, além de ser necessário temperaturas de calcinação maiores.
3. A temperatura mais adequada para a síntese de hidroxiapatita no método convencional utilizando apenas água como solvente, foi de 700°C, para o método sol-gel com sacarose foi de 700°C e para o método sol-gel com glicose foi de 900°C.
4. Foi possível verificar que os métodos de síntese utilizados foram eficientes na obtenção de pós nanoestruturados, já que tanto a hidroxiapatita quanto a titânia apresentaram-se nanoestruturadas. A hidroxiapatita apresentou um tamanho de cristalito de 52 a 100nm. A titânia apresentou um tamanho médio de 27nm para a amostra calcinada a 500°C e 62nm para a amostra calcinada a 700°C.

5. Foi possível verificar que a variação na temperatura de calcinação influencia na cristalinidade e no tamanho do cristalito.
6. A espectroscopia de fluorescência de raios X para as hidroxiapatitas apresentou resultados interessantes. Este resultado indicou o processo sol-gel com sacarose sendo um processo eficiente. A hidroxiapatita sintetizada com sacarose possui poucos elementos de contaminação e em pequenas quantidades, resultado que superou o material comercial.
7. A espectroscopia de fluorescência de raios X para a titânia apresentou poucas impurezas e em pequenas quantidades. Os valores obtidos são próximos da pureza total.
8. A espectroscopia Raman e DRX caracterizaram as amostras de titânia como sendo de fase anatase pura.
9. Com a microscopia eletrônica de varredura foi possível visualizar o aumento do tamanho das partículas decorrente do aumento da temperatura. Foi possível também visualizar que as partículas estão aglomeradas e se apresentam em forma esférica constatando a existência das nanoestruturas.
10. A microscopia eletrônica de varredura comprovou que os valores obtidos com a equação de Scherrer para o tamanho do cristalito são muito próximos do tamanho visualizado nas imagens, mostrando que para materiais nanoestruturados este é um cálculo representativo.
11. Dentro do trabalho experimental realizado, as condições mais adequadas para a confecção dos compósitos foram as seguintes: para a hidroxiapatita foi escolhida a síntese que utilizou o processo sol-gel com sacarose e com a temperatura de calcinação de 700°C; e para dióxido de titânio foi escolhida a titânia calcinada em 500°C.
12. Os ensaios mecânicos de compressão axial e radial mostraram resultados surpreendentes, pois as pastilhas de hidroxiapatita sintetizadas apresentaram resultados inferiores ao das pastilhas com hidroxiapatita comercial, mas o compósito de HA sintetizada apresentou um resultado

superior ao do compósito de HA comercial, o que pode ter ocorrido graças a não homogeneidade da distribuição dos poros e a presença de cantos e arestas na superfície da fratura do compósito com HA comercial.

13. O compósito de HA comercial, por ser mais homogêneo com relação a estrutura do pó de HA, obteve um desvio padrão menor de resultados no ensaio mecânico em comparação com o maior desvio padrão do compósito com material sintetizado, porém mesmo com um desvio de resultados maior, o compósito de HA sintetizada apresentou uma resistência a compressão de 106 ± 28 contra os 68 ± 12 , fato que pode possivelmente ser explicado correlacionando a falta de homogeneidade do tamanho das partículas da HA sintetizada com o escorregamento das partículas durante a compactação.

14. Com o EDS foi possível visualizar a real distribuição dos elementos químicos presentes nos compósitos e foi possível notar que as pastilhas de compósitos de HA sintetizada possuem uma melhor distribuição dos elementos químicos, caracterizando uma distribuição mais adequada das partículas durante a mistura dos pós, mas as pastilhas de compósitos com HA comercial não apresentaram resultados muito diferentes, por isso não é possível afirmar que este fato tenha influenciado na menor resistência mecânica deste compósito.

5.2. Sugestões para próximos trabalhos

1. Aproveitando o tema poderiam ser realizados testes com frutose e outros açúcares conhecidos.
2. Tentar desaglomerar as nanopartículas, para ser possível medir com precisão o seu tamanho, além de tentar visualizá-las em um microscópio com resolução maior, por exemplo, o TEM.
3. Realizar o ensaio de microdureza, para verificar se existe alguma variação de dureza do compósito quando comparado com um compósito normal.
4. Variar a concentração de sacarídeos na solução, para tentar melhorar a homogeneidade do tamanho das partículas e verificar se existem outras alterações significativas.

5. Verificar, a viabilidade da utilização deste compósito como biomaterial através da avaliação de biocompatibilidade e bioatividade, através de ensaios *in vitro* e *in vivo*.
6. Verificar a biocompatibilidade e bioatividade da hidroxiapatita e da titânia estando separadas e comparar com os resultados do compósito.
7. Construir *scaffolds* com a HA e com a titânia nanoestruturadas através de prototipagem rápida, ou através do gel formado durante o processo de síntese.
8. Fazer novos tipos de compósitos, utilizando nanotubo de carbono, nanopartículas de zircônia e alumina, além de tentar realizar a incorporação de polímeros.

Referências Bibliográficas

ABNT – NBR 7222: argamassa e concreto – Determinação da resistência a tração por compressão diametral de corpos-de-prova cilíndricos. Rio de Janeiro, 1994b.

Agarwal, A., Buddharaju, K., Lao, I.K., Singh, N., Balasubramanian, N., Kwong, D.L. Silicon nanowire sensor array using top-down CMOS technology. *Sensors and Actuators A*, 145-146, 207-213, 2008.

Akhtar, M.K.; Vemury, S.; Pratsinis, S.E.; *Nanostruct. Mater.* 4, 537, 1994.

American Society for Testing and Materials International, West Conshohocken. ASTM F 1185-03; Standard Specification for Composition of Hidroxyapatite for Surgical Implants. Pennsylvania, 2003, 3p.

Attwood, D.; Florence, A.T. In *Surfactant systems: their chemistry, pharmacy and biology*. London: Chapman and Hall, 1983.

Belmonte, E.P. Espectrometria por fluorescência de raios-X por reflexão total: um estudo simulado utilizando o método de Monte Carlo. Rio de Janeiro: Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2005, 156p. Dissertação (Mestrado).

Bezzi, G.; Celotti, G.; Landi, E.; La Torretta, T. M. G.; Sopyan, I.; Tampieri, A. A novel sol-gel technique for hydroxyapatite preparation. *Materials Chemistry and Physics*, 78, pp.816-824, 2003.

- Bini, R.A. Recobrimentos cerâmicos bioativos pelo processo sol-gel sobre Ti c.p. modificado por laser empregados em implantes. Araraquara: Universidade Estadual Paulista Campus de Araraquara, 2007, 107p. Dissertação (Mestrado).
- Blesic, M.D.; Saponjic, Z.V.; Nedeljkovic, J.M.; Uskokovic, D.P.; *Mater. Lett.* 54, 298, 2002.
- Bonfield, W.; Luklinska, Z. B. High-Resolution electron microscopy of a bone implant interface. The bone-biomaterial interface. Edited by J.E. Davis, University of Toronto press. 89-93, 1991.
- Bow, J.S.; Liou, S.C.; Chen, S. Y. Structural characterization of room-temperature synthesized nano-sized β -talcium phosphate. *Biomaterials*, 25, pp. 3155-3161, 2004.
- Bu, S.J.; Jin, Z.G.; Liu, X.X.; Yang, L.R.; Z. J. Cheng, Z.J.; *J. Eur. Ceram. Soc.* 25, 673, 2005.
- Bueno, J.M.C. Contribuição ao estudo da preparação e caracterização dos catalisadores de Al-Zn para transformação de etanol em butadieno. São Paulo: Escola Politécnica da USP, São Paulo, 1987, Tese (Doutorado).
- Costa, A.C.F.M., Vilar, M.A., Lira, H. L., Kiminami, R.H.G.A., Gama, L., Síntese e caracterização de nanopartículas de TiO_2 , *Cerâmica*, 52, 255-259, 2006.
- Cui, C.; Liu, H.; Li, Y., Sun, J., Wang, R., Liu, S., Greer, L., Fabrication and biocompatibility of nano- TiO_2 /titanium alloys biomaterials, *Materials Letters*, 59, 3144-3148, 2005.
- Cüneyttas, A.; Korkusuz, F.; Timuçin, M.; Akkas, N. An investigation of the chemical synthesis and high-temperature sintering of calcium hydroxyapatite (HA) and tricalcium phosphate (TCP) bioceramics. *Journal of Materials Science, Materials in Medicine*, 8, 91- 96, 1997.

- Daculsi, G.; Legeros, R. Z.; Legeros, J. P.; Miltre, D. Lattice defects in calcium phosphate ceramics: high resolution TEM ultrastructural study. *J. Biomed. Mat. Res. App. Biomat.*, 2, 147-152, 1991.
- Daculsi, G.; Legeros, R. Z.; Deudon, C. Scanning and transmission electron microscopy, and electron probe analysis of the interface between implants and host bone. *Scanning Microsc.* 4 (2), 309-314, 1990a.
- Deer; Howie; Zussman. An Introduction to Rock-forming minerals. Volume 5B: Non-silicates: sulohates, carbonates, phosphates and Halides. Second edition. John Willey & Sons, 1972.
- De Groot, K.; Klein, C. P. A. T.; Wolke, J. G. C.; De Bliek-Hogervorst, J. *Chemistry of calcium phosphate bioceramics*. En Handbook of Bioactive Ceramics, Vol. II, *Calcium phosphate and hydroxylapatite Ceramics*, Edit. Yamamuro, T., Hech, L.L, Wilson, J., CRC Press, Boca Ratón, FI (USA), pág. 3-15, 1990.
- Dubok, V.A. Bioceramics – Yesterday, today, tomorrow. *Powder metall met C+* 39 (7-9) 381-394, 2000.
- Ducheyne, P., Bianco, P., Radin, S., Shepers, E. Bioactive materials: mechanisms and bioengineering considerations. Bone-Bonding Materials. Edited by Ducheyne, P., Kokubo , T., Van Blitterswijk, C. A., Reed Healthcare Communications, Leiderdop, The Netherlands, 1-12, 1992.
- Fahlman, B.D. Materials Chemistry. Springer, Dordrecht, The Netherlands, Cap. 6, *nanomaterials*, pp.275-356, 2007
- Feng, W., Mu-sen, L., Yu-peng, L, Yong-xin, Q. A simple sol-gel techique for preparing hydroxyapatite nanopowders. *Materials Letters*, 59, 916-919, 2005.

- Ferraro, J.R.; Nakamoto, K.; Brown, C.W. *Introductory Raman Spectroscopy*. 2.ed. San Diego: Academic Press, USA, 2003, 434p.
- Fortes, S.S.; Duque, J.G.S.; Macêdo, M.A. Nanocrystals of $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ obtained by the proteic sol-gel process. *Physica B*, 384, 88-90, 2006.
- Gauthier, V.; Bourgeois, S.; Sibillot, P.; Maglione, M.; Sacilotti, M.; *Thin Solid Films*, 340, 175, 1999.
- Gomide, V.S.; Desenvolvimento e caracterização mecânica de compósitos hidroxiapatita-zircônia, hidroxiapatita-alumina e hidroxiapatita-titânia para fins biomédicos. Campinas: Universidade Estadual de Campinas, 2005, 142p. Dissertação (Mestrado).
- Hahn, H.; Averbach, R.S.; *Nanostruct. Mater.* 1, 95, 1992.
- Hench, L.L.; Wilson, J. *Introduction to Bioceramics*, Singapore: Word Scientific Publishing Co. Pte. Ltd, 1993, p. 1-15.
- Huang, H.; Yao, X.; *Surf. & Coat. Tech.* 191, 54, 2005.
- Hulbert, S.F.; Bokros, J.C.; Hench, L.L.; Wilson, J.; Heimke, G. *Ceramics in Clinical Applications: Past, Present and Future*, en *High Tech Ceramics*. Editado por P. Vincenzine. Elsevier, Amsterdam, The Netherlands 189-213, 1987.
- Kamble, R.B., Mathe, V.L., Nanocrystalline nickel ferrite thick film as an efficient gas sensor at room temperature. *Sensors and Actuators B*, 131, 205-209, 2008.
- Jarcho, M. Calcium phosphate ceramics as hard tissue prosthetics, *Cli. Orthop. Relat. Res.* 157, (6) 259-278, 1981.

- Jesus, F.A.A.; Alcântara, M.C.; Macedo, Z.S. Novas propostas de síntese para cerâmica nanoestruturada de $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ e $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$. *Scientia Plena*, 1, 5, pp. 132-137, 2005.
- LeGeros, R.Z.; LeGeros, J.P. Dense Hydroxyapatite. An Introduction to Bioceramics. eds. Shi, D.; L. L. Hench and J. Wilson. *World Scientific, Singapore*, 139–180, 1993.
- LeGeros, R.Z. Calcium phosphates in oral biology and medicine. Monographs in oral Science, Vol. 15, HM Myers, (ed.) S. Karger, Basel, Switzerland., 1991.
- Levitt, S.R.; Crayton, P.H.; Monroe, E.A.; Condrate, R.A. Forming Method for Apatite Prostheses. *J. Biomed. Mater. Res.*, 3 [4] 683–684, 1969.
- Livage, J., Sanchez, C., Henry, M., Doeuff, S., The chemistry of the sol-gel process. *Solid State Ionics*, 32-33, 2, 633-638, 1989.
- Luo, X.; Morrin, A.; Killard, A. J.; Smyth, M. R. Application of nanoparticles in electrochemical sensors and biosensors. *Electroanalysis*, 4, pp.319-326, 2006.
- Maia, A.O.G. Sinterização de nanopartículas de NiO por gelatina comestível. Fortaleza: Universidade Federal do Ceará, 2005, 116p. Dissertação (Mestrado).
- Meneses, C. T. Propriedades elétricas e estruturais de óxidos de manganês obtidos via processo sol-gel protéico, Sergipe: Universidade Federal de Sergipe, 2003, Dissertação (Mestrado).
- Meneses, J. C. A., Filmes finos de LiMn_2O_4 via processo sol-gel protéico, Sergipe: Universidade Federal de Sergipe, 2004, Dissertação (Mestrado).
- Nag, M., Basak, P., Manorama, S. V. Low-Temperature hydrothermal synthesis of phase-pure rutile titania nanocrystals: Time temperature tuning of morphology and photocatalytic activity. *Materials Research Bulletin*, 42, pp.1691-1704, 2007.

- Orendorz, A., Brodyanski, A., Lösch, J., Bai, L. H., Chen, Z. H., Le, Y. K., Ziegler, C., Gnaser, H., Phase transformation and particle growth in nanocrystalline anatase TiO₂ films analysed by X-ray diffraction and Raman spectroscopy, *Surface Science*, 601, 4390-4394, 2007.
- Pechini, M. P. Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor, United States Patent Office – 3,330,697, 1967.
- Pinheiro, E.A., Uso de Métodos sol-gel e de coprecipitação na preparação de óxidos metálicos. Campinas: Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 1992, Tese (Doutorado).
- Quina, F.H. Nanotecnologia e o meio ambiente: perspectiva e riscos. *Química nova*, 27, 6, pp.1028-1029, 2004.
- Ravaglioli, A.; Krajewski, A.; Biasini, V.; Martinetti, R.; Mangano, C.; Verini, G. Interface between hydroxyapatite and mandibular human bone tissue. *Biomaterials*. 13(3), 162-167, 1992.
- Sastre, R., Aza, S., Román, J. S., *Biomateriales*. Faenza, Itália: Faenza Editrice Iberica s.l., 2004, 515p.
- Shackelford, J.F. Bioceramics: Current status and future trends. *Mater Sci. Forum*, 293, 99-106, 1999.
- Sharma, M.K.; Shah, D.O. In macro and microemulsions: theory and applications. Sha, D.O. (Ed.). Washington, D.C.: American Chemical Society, (ACS Symposium Series, Vol. 272) 1985.
- Shen, Y., Wang, X.; Xie, A.; Huang, L.; Zhu, J.; Chen, L. Synthesis of dextran/Se nanocomposites for nanomedicine application. *Materials Chemistry and Physics*, 109, pp.534-540, 2008.

- Shi, D.; Xuejun, W. Bioactive Ceramics: Structure, Synthesis, and Mechanical Properties. Introduction to Biomaterials. ed. by D. Shi. Tsinghua University Press, Beijing, 13–28, 2006.
- Small, D.M. Liquid crystals in living and dying systems. *J. Colloid interface Science*, 58, 3, 581-602, 1977.
- Souza, E.A.; Duque, J.G.S.; Kubota, L.; Meneses., C.T. Synthesis and characterization of NiO and NiFe₂O₄ nanoparticles obtained by a sucrose-based route. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 68, 594–599, 2007.
- Sugimoto, T.; Zhou, X.; Muramatsu, A. Synthesis of uniform anatase TiO₂ nanoparticles by sol-gel method 3. Formation process and size control. *Journal of Colloid and Interface Science*, 259, pp.43-52, 2003.
- Su, B.; Zhang, G.; Yu, X.; Wrang, C. Sol-gel derived bioactive hydroxyapatite/titania composite films on Ti₆Al₄V. *Journal of University of Science and Technology Beijing: Mineral Metallurgy Materials (Eng Ed)*, v. 13, Issue 5, pp. 469-475, 2006.
- Terwillinger, C.D.; Chiang, Y.M.; *Nanostruct. Mater.*, 2, 37, 1993.
- Toumey, C. Apostolic Succession. *Engineering and Science*, 1/2, pp.16-23, 2005.
- Vallet-Regi, M. Ceramics for medical applications, *J. Chem Soc Dalton*, 2, 97-108, 2001.
- White, A.A.; Best, S.M.; Kinloch, I.A. Hydroxyapatite-Carbon Nanotube Composites for Biomedical Applications: A Review. *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, 4 [1] 1-13, 2007.
- Williams, D.F., Definitions in Biomaterials. European Society for Biomaterials. Amsterdam: Ed., Elsevier, 1987, 72pp.

Anexo I

Trabalhos publicados e submetidos

Rodrigues, L.R., Motisuke, M., Zavaglia, C.A.C. A Comparative Study on the Synthesis of HA Nanostructured: Conventional and Proteic Sucrose Sol-Gel Process 8th World Biomaterials Congress, 28 de maio a 01 de junho de 2008, Amsterdã, Holanda.

Rodrigues, L.R., Ceraglioli, H.J., Baranauskas, V., Zavaglia, C.A.C. Síntese e Caracterização de TiO₂ (anatase) Nanocristalino. V Congresso Latino Americano de Órgãos Artificiais, 22 a 25 de junho de 2008, Ouro Preto, MG, Brasil.

Rodrigues, L.R., Motisuke, M., Zavaglia, C.A.C. Synthesis of Nanostructured Hydroxyapatite: A Comparative Study between Sol-Gel and Aqueous Solution Precipitation. *Key Engineering Materials*, 396-398, 623-626, 2009.

Rodrigues, L.R., Motisuke, M., Zavaglia, C.A.C. Ensaio mecânico de compósito de HA/titânia nanoestruturadas. XXI Congresso Brasileiro de Engenharia Biomédica, 16 a 20 de novembro de 2008, Salvador, BA, Brasil. Submetido em 04/08/2008, aprovado 02/09/2008.