

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE A REDAÇÃO FINAL  
DA TESE DEFENDIDA POR Fernando Azevedo  
Silva E APROVADA PEL  
COMISSÃO JULGADORA EM 02/09/92.  
Isabelia Ab. Zouglia  
ORIENTADOR

"OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE  
HIDROXIAPATITA SINTÉTICA PARA  
UTILIZAÇÃO COMO BIOMATERIAL"

30/92

,

Dedico este trabalho à memória de minha mãe,  
Ana Maria de Azevedo Silva, que me ensinou  
"que o próprio esforço é a melhor ajuda que  
podemos ter" e, a minha noiva, Silvelen,  
pela ajuda, dedicação, paciência e  
compreensão.

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

Fernando de Azevedo Silva

Dissertação apresentada à Comissão de Pós-Graduação da  
Faculdade de Engenharia Mecânica, como parte dos requisitos para a  
obtenção do título de MESTRE EM ENGENHARIA MECÂNICA.

Profa. Dra. Cecília Amélia de Carvalho Zavaglia†  
Orientadora

Prof. Dr. Celso Aparecido Bertran‡  
Co-Orientador

Campinas  
SETEMBRO de 1992

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA

Dissertação de: Mestrado

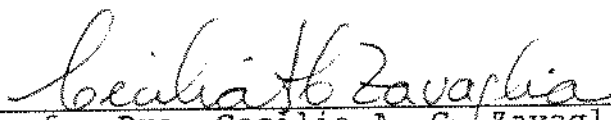
Título: Obtenção e Caracterização de Hidroxiapatita Sintética para  
utilização como Biomaterial

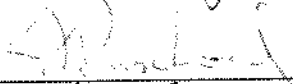
Autor: Fernando de Azevedo Silva

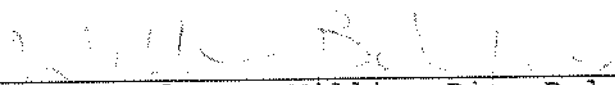
Orientadora: Profa. Dra. Cecília Amélia de Carvalho Zavaglia†

Co-orientador: Prof. Dr. Celso Aparecido Bertrão

Aprovado por

  
\_\_\_\_\_  
Profa. Dra. Cecília A. C. Zavaglia, Presidente

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. José Octávio Armani Paschoal

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. William Dias Belangero

Campinas, 02 de Setembro de 1992

## AGRADECIMENTOS

Ao concluir este trabalho gostaria de tornar público o meu sincero agradecimento às seguintes pessoas e instituições:

À Profa. Dra. Cecília A. C. Zavaglia, pela escolha do tema deste trabalho de pesquisa e pela orientação dada durante todo o seu desenvolvimento.

Ao Prof. Dr. Celso A. Bertran, pela amizade, pela orientação e pela colaboração inestimável em todas as fases deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Sérgio Button do DEMA - FEM - UNICAMP, pelo apoio técnico e sugestões que enriqueceram este trabalho.

Ao Prof. Dr. Ricardo Enrique Medrano do IFGW - UNICAMP, pela utilização do equipamento de ensaios mecânicos, MTS, do Laboratório de Propriedades Mecânicas e pelas sugestões e discussões que enriqueceram sobremaneira este trabalho.

Aos Profs. Drs. José Carlos Bressiani e José Octavio Armani Paschoal do IPEN-CNEN/SP, pela utilização do Picnômetro e Sedígrafo nas análises dos pós.

À Srta. Elizabete Yoshie Kawachi pela colaboração e auxílio em especial durante a realização das sínteses.

À Sra. Rita H. B. Jacon, do Laboratório de Metalografia do DEMA - FEM - UNICAMP, pela colaboração, por todo empenho e pela dedicação durante a Ceramografia do material estudado.

As funcionárias do Laboratório de Química Aplicada, pelo suporte e auxílio durante a realização das sínteses.

Aos funcionários da Oficina Mecânica do DEMA, pela contribuição durante a usinagem dos dispositivos de compactação.

Aos demais colegas do DEMA - DEF, pela amizade e apoio durante a nossa luta diária.

Ao PADCT - FINEP pelo apoio financeiro.

Ao CAPES pela concessão da bolsa de estudos.

## Obtenção e Caracterização da Hidroxiapatita Sintética para utilização como Biomaterial.

### RESUMO

Neste trabalho são comentados, inicialmente, alguns conceitos básicos relacionados com o material estudado. A Hidroxiapatita Sintética em forma de pó, resultante da reação em solução aquosa entre os íons  $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{PO}_4^{-3}$  e  $\text{OH}^-$  foi caracterizada determinando-se sua pureza química. No processo de síntese descrito originalmente no "Journal of Inorganic Synthesis", foram introduzidas algumas modificações em relação as condições de precipitação, obtendo-se um pó com excelentes características em termos de biocompatibilidade e processamento cerâmico.

Diversos métodos para a caracterização de materiais foram empregados para estudar o material obtido da síntese. Inicialmente, determinou-se a razão Ca/P por análise química por via úmida e a cristalinidade do material, por meio da difratometria de raios-X. Em seguida a hidroxiapatita foi caracterizada, utilizando-se as técnicas de B.E.T., microscopia ótica e eletrônica, picnometria e sedígrafia.

A hidroxiapatita, obtida na forma de pó, foi utilizada na confecção de compactos cerâmicos "verdes", por prensagem uniaxial. Estes compactos foram sinterizados em forno de resistência ao ar e, após a sinterização, caracterizados por microscopia ótica de reflexão e eletrônica de varredura, medidas de densidade aparente,

micro-dureza Vickers, tamanho de grão e difratometria de raios-X.

Com relação ao processamento cerâmico, foi dado maior ênfase ao processo de compactação, monitorando-se o deslocamento do punção de compactação em função da pressão aplicada, com o objetivo de analisar os estágios do processo.

Finalmente, foram feitas análises e correlações com os dados obtidos.

# **"Production and characterization of synthetic hydroxyapatite as a biomaterial"**

## **ABSTRACT**

This research comments some basic concepts related to the material hydroxyapatite. Synthetic hydroxyapatite powder has been produced by the reaction in aqueous solution of the ions  $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{PO}_4^{-3}$  and  $\text{OH}^-$ . From the original process, described in "Journal of Inorganic Synthesis", the conditions of precipitation have been modified to improve the characteristics of the powder, like biocompatibility and ceramics processing.

Several typical methods of characterization have been used to study the material obtained in this way. The Ca/P ratio has been estimated by "humid way" chemical analysis and the material cristallinity by X-ray diffraction. B.E.T. method, optical and electronic microscopy, picnometry and sedigrafy have also been used to characterize the hydroxyapatite powder.

The "green" compact ceramics of hydroxyapatite has been obtained from powder by uniaxial compactation. The sintering process has been performed in a resistance furnace (under air). The product was characterized by optical and scanning electron microscopy and X-ray diffraction. Moreover, apparent density, Vickers micro-hardness and grain size have been measured.

In the process of ceramic production, the study was oriented on the (step of) compaction by determining the relation between the displacement of the punch of compactation and the applied pressure.

Finally, analysis of the data and correlation are discussed.

# ÍNDICE

Página

## CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO

|                                                                                        |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 1.1. BIOMATERIAIS .....                                                                | 1  |
| 1.2. REAÇÃO DOS TECIDOS AOS BIOMATERIAIS .....                                         | 6  |
| 1.3. MATERIAIS CERÂMICOS .....                                                         | 12 |
| 1.3.1. SITUAÇÃO ATUAL E PERSPECTIVAS DAS CERÂMICAS<br>AVANÇADAS .....                  | 20 |
| 1.4. BIOCERÂMICAS .....                                                                | 25 |
| 1.4.1. CARACTERÍSTICAS DA LIGAÇÃO IMPLANTE\TECIDO .....                                | 31 |
| 1.5. BIOCERÂMICAS BIOATIVAS DE FOSFATO DE CÁLCIO .....                                 | 36 |
| 1.5.1. MECANISMO DE LIGAÇÃO DE BIOVIDROS .....                                         | 39 |
| 1.5.1.1. REAÇÃO DOS TECIDOS ÓSSEOS À PRESENÇA DOS<br>BIOVIDROS .....                   | 41 |
| 1.5.2. BIOCERÂMICAS CONSTITUÍDAS DE OUTROS ELEMENTOS<br>ALÉM DO CÁLCIO E FÓSFORO ..... | 42 |
| 1.5.2.1. CONCLUSÕES .....                                                              | 44 |
| 1.5.3. BIODEGRADAÇÃO .....                                                             | 45 |
| 1.5.4. PERFIL BIOLÓGICO .....                                                          | 47 |
| 1.5.5. DESEMPENHO MECÂNICO DAS BIOCERÂMICAS DE FOSFATO DE<br>CÁLCIO.....               | 48 |
| 1.5.6. ESTUDOS CLÍNICOS DE BIOCERÂMICAS DE FOSFATO DE<br>CÁLCIO .....                  | 50 |

|                                                                                                                                   |        |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------|
| 1.5.6.1. INTRODUÇÃO .....                                                                                                         | 50     |
| 1.5.6.2. BIOCERÂMICAS DE FOSFATO DE CÁLCIO COMO SUBSTITUTO<br>DOS OSSOS .....                                                     | 51     |
| 1.5.6.3. HIDROXIAPATITA EM PRÓTESES DE TRAQUÉIA .....                                                                             | 53     |
| 1.5.6.4. DEPOSIÇÃO DE HIDROXIAPATITA EM LIGAS METÁLICAS<br>COMO REVESTIMENTO DE IMPLANTES .....                                   | 54     |
| 1.5.6.5. CONTRIBUIÇÃO DA HIDROXIAPATITA PARA O AUMENTO DA<br>FORÇA DE LIGAÇÃO ADESIVA DE POLÍMEROS COM OS<br>TECIDOS ÓSSEOS ..... | 55     |
| 1.5.6.6. COMPORTAMENTO DE GRÂNULOS DE TCP E HAp NA<br>RECUPERAÇÃO DE DEFEITOS ÓSSEOS .....                                        | 56     |
| 1.5.6.7. EFEITO DA MACROPOROSIDADE PARA SUBSTITUIÇÃO ÓSSEA<br>DE CERÂMICAS DE FOSFATO DE CÁLCIO .....                             | 57     |
| <br>CAPÍTULO 2 - PROPOSIÇÃO .....                                                                                                 | <br>60 |
| <br>CAPÍTULO 3 - OBTENÇÃO DOS PÓS DE HIDROXIAPATITA                                                                               |        |
| 3.1. INTRODUÇÃO .....                                                                                                             | 62     |
| 3.2. MÉTODOS DE SÍNTESE .....                                                                                                     | 64     |
| 3.3. SÍNTESE DOS PÓS .....                                                                                                        | 67     |
| 3.3.1. SÍNTESE DOS PÓS COM AS CONDIÇÕES DE PRECIPITAÇÃO<br>MODIFICADAS .....                                                      | 70     |
| 3.4. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....                                                                                                 | 71     |
| 3.5. COMENTÁRIOS FINAIS .....                                                                                                     | 73     |

## CAPÍTULO 4 - PROCESSAMENTO CERÂMICO

|                                                              |     |
|--------------------------------------------------------------|-----|
| 4.1. INTRODUÇÃO .....                                        | 75  |
| 4.2. COMPACTAÇÃO DOS PÓS .....                               | 78  |
| 4.2.1. FUNDAMENTOS TEÓRICOS .....                            | 78  |
| 4.2.2. DESCRIÇÃO DO FERRAMENTAL NECESSÁRIO AO PROCESSO ..... | 81  |
| 4.2.3. COMPORTAMENTO DOS PÓS DURANTE A COMPACTAÇÃO .....     | 82  |
| 4.2.4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL .....                       | 86  |
| 4.2.4.1. RESULTADOS .....                                    | 94  |
| 4.3. SECAGEM .....                                           | 96  |
| 4.4. SINTERIZAÇÃO .....                                      | 96  |
| 4.4.1. INTRODUÇÃO .....                                      | 96  |
| 4.4.2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS .....                            | 98  |
| 4.4.2.1. SINTERIZAÇÃO SÓLIDA .....                           | 98  |
| 4.4.2.2. SINTERIZAÇÃO EM PRESENÇA DE FASE LÍQUIDA .....      | 103 |
| 4.4.2.3. SINTERIZAÇÃO ATIVADA .....                          | 103 |
| 4.4.3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL .....                       | 103 |

## CAPÍTULO 5 - MÉTODOS UTILIZADOS NA CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS E DOS COMPACTOS CERÂMICOS DE HIDROXIAPATITA

|                                                                                                   |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 5.1. CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS .....                                                                 | 108 |
| 5.1.1. INTRODUÇÃO .....                                                                           | 108 |
| 5.1.2. ENSAIO DE PENEIRA .....                                                                    | 109 |
| 5.1.2.1. RESULTADOS .....                                                                         | 111 |
| 5.1.3. ANÁLISE QUÍMICA POR VIA ÚMIDA PARA A DETERMINAÇÃO DA<br>RAZÃO Ca/P DA HIDROXIAPATITA ..... | 111 |

|                                                                           |     |
|---------------------------------------------------------------------------|-----|
| 5.1.3.1. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL .....                                  | 112 |
| 5.1.3.1.1. SEPARAÇÃO DOS ÍONS CÁLCIO E FOSFATO DA<br>HIDROXIAPATITA ..... | 112 |
| 5.1.3.1.2. ANÁLISE COMPLEXOMÉTRICA DE CÁLCIO .....                        | 113 |
| 5.1.3.1.3. DETERMINAÇÃO ALCALIMÉTRICA DO FÓSFORO .....                    | 113 |
| 5.1.3.1.4. RESULTADOS .....                                               | 114 |
| 5.1.4. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X .....                                          | 114 |
| 5.1.4.1. INTRODUÇÃO .....                                                 | 114 |
| 5.1.4.2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS .....                                       | 115 |
| 5.1.4.3. RESULTADOS .....                                                 | 116 |
| 5.1.5. MÉTODO "BET" .....                                                 | 121 |
| 5.1.5.1. RESULTADOS .....                                                 | 122 |
| 5.1.6. PICNOMETRIA .....                                                  | 122 |
| 5.1.6.1. RESULTADOS .....                                                 | 122 |
| 5.1.7. MÉTODO DE SEDIMENTAÇÃO .....                                       | 123 |
| 5.1.7.1. RESULTADOS .....                                                 | 123 |
| 5.1.8. MICROSCOPIA ÓTICA DE REFLEXÃO .....                                | 127 |
| 5.1.9. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA .....                          | 130 |
| 5.2. CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS CERÂMICAS SINTERIZADAS                   |     |
| 5.2.1. INTRODUÇÃO .....                                                   | 136 |
| 5.2.2. DETERMINAÇÃO DE DENSIDADE PELO PRÍNCÍPIO DE<br>ARQUIMEDES .....    | 140 |
| 5.2.2.1. RESULTADOS .....                                                 | 140 |
| 5.2.3. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X .....                                          | 143 |
| 5.2.4. ENSAIO DE MICRO-DUREZA VICKERS .....                               | 146 |

|                                                                           |         |
|---------------------------------------------------------------------------|---------|
| 5.2.4.1. RESULTADOS .....                                                 | 146     |
| 5.2.5. ANÁLISE DA MICROESTRUTURA .....                                    | 151     |
| 5.2.5.1. INTRODUÇÃO .....                                                 | 151     |
| 5.2.5.2. PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS .....                                    | 151     |
| 5.2.5.3. TÉCNICAS DE OBSERVAÇÃO POR ATAQUE QUÍMICO .....                  | 152     |
| 5.2.5.3.1. CONDIÇÕES DE ATAQUE QUÍMICO .....                              | 152     |
| 5.2.5.4. MICROSCOPIA ÓTICA DE REFLEXÃO .....                              | 154     |
| 5.2.5.5. MEDIÇÕES DE ALGUNS PARÂMETROS BÁSICOS DA<br>MICROESTRUTURA ..... | 159     |
| 5.2.5.5.1. ANÁLISE DO TAMANHO DE GRÃO .....                               | 160     |
| 5.2.5.6. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA .....                        | 163     |
| 5.2.5.6.1. RESULTADOS .....                                               | 164     |
| <br>CAPÍTULO 6 - CONCLUSÕES GERAIS .....                                  | <br>169 |
| <br>CAPÍTULO 7 - SUGESTÕES PARA TRABALHOS POSTERIORES .....               | <br>172 |
| <br>CAPÍTULO 8 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....                         | <br>174 |

# CAPÍTULO 1

## INTRODUÇÃO

### 1.1. BIOMATERIAIS

Os anos 50 podem ser caracterizados como o marco inicial do desenvolvimento dos biomateriais. A partir desta época, os "plásticos" começaram a ser desenvolvidos e adquiriram, em pouco tempo, importância crescente, apresentando um largo espectro de aplicações. A área dos biomateriais se caracteriza por ser multidisciplinar, portanto, depende fundamentalmente do desenvolvimento científico e tecnológico, de várias áreas de conhecimento.

Atualmente, o emprego de biomateriais encontra-se de tal forma desenvolvido, que mais de 50 tipos diferentes de materiais são utilizados na produção de mais do que 40 tipos diferentes de implantes protéticos complexos.<sup>[1]</sup>

O termo "Biomaterial" pode ser interpretado de duas maneiras distintas; primeiro, como materiais biológicos, que podem ser: homólogos (quando originados do próprio indivíduo, como é o caso das pontes de safena), autólogos (quando originados de outras pessoas) ou heterólogos (quando originados de animais e aproveitados em implantes ou cirurgias); e segundo, como materiais sintéticos para implantes cirúrgicos, que se dividem em metálicos (ferrosos e não ferrosos), cerâmicas, poliméricos e compósitos, que

vem à substituir a função original ou uma parte, dos materiais biológicos.<sup>[2]</sup>

Em cada grupo genérico de materiais podem ser encontradas composições e fatores interrelacionados à especificação do implante, tais como: a biocompatibilidade e a biofuncionalidade do material; a forma e o tamanho do implante; o tipo de superfície do implante; as condições de carregamento, as quais o implante será submetido no decorrer de sua utilização; a espécie de tecido, mole ou duro; que no resultado final vem a ser mais apropriados que outros, em determinadas aplicações cirúrgicas.<sup>[3]</sup>

A tabela 1.1 mostra um quadro comparativo entre algumas propriedades, de 3 classes de materiais.

A biocompatibilidade é uma propriedade inerente a certos materiais inertes e inócuos (biomateriais), que expostos intermitentemente ou continuamente aos fluidos orgânicos do corpo humano, como sangue, líquido sinovial, etc; apresente aceitação e tolerância dos tecidos envoltórios, à sua presença. No entanto, estes materiais não devem causar disfunções no organismo ao longo do tempo. Como exemplo, pode-se citar, que a FDA (Food and Drug Administration), exige de um biomaterial para que este seja liberado para implantes, uma segurança funcional durante um período maior do que 20 anos.<sup>[1]</sup>

Na realidade, como observado por Adib Jatene<sup>[6]</sup>, "efeitos adversos sempre acompanham a implantações de materiais no corpo humano e o esforço dos pesquisadores para evitá-los, tem um longo caminho a percorrer".

**Tabela 1.1 - Propriedades Físicas e Químicas de Materiais.<sup>(4)</sup>**

| Propriedades         | Cerâmicas | Metais    | Polímeros |
|----------------------|-----------|-----------|-----------|
| Biocompatibilidade   | Excelente | Boa       | Boa       |
| Resistência Química  | Excelente | Boa       | Boa       |
| Resistência Térmica  | Excelente | Boa       | Pouca     |
| Expansão Térmica     | Pequena   | Média     | Grande    |
| Transmissão de Calor | Boa       | Excelente | Pouca     |
| Dureza               | Alta      | Média     | Baixa     |
| Compressibilidade    | Grande    | Média     | Pequena   |
| Resistência a Tração | Pequena   | Alta      | Pequena   |
| Fragilidade          | Grande    | Pequena   | Pequena   |
| Moldabilidade        | Difícil   | Normal    | Fácil     |
| Custo                | Alto      | Baixo     | Baixo     |

No início da utilização dos biomateriais, acreditava-se que bastava um material ser quimicamente inerte para que pudesse ser utilizado com sucesso. Hoje, sabe-se que o conhecimento da reatividade química não é suficiente para a previsão da reação que um material provocará num tecido vivo.<sup>[2]</sup>

Para um material ser caracterizado como um biomaterial ideal, ele deve apresentar as seguintes propriedades:

- 1) Não ser tóxico e nem cancerígeno;
- 2) Ser quimicamente inerte e estável;
- 3) Apresentar biofuncionalidade, ou seja, resistência mecânica e resistência à fadiga, adequadas;
- 4) Ser esterilizável com segurança;
- 5) Ser facilmente fabricado de maneira reprodutível e a baixos custos;
- 6) Não incitar reações inflamatórias, não se modificar fisicamente depois de implantado no corpo humano, não ser sujeito a desgastes superficiais, corrosão, degradação e deformação.<sup>[2]</sup>

A escolha adequada de um biomaterial fundamenta-se numa combinação de propriedades biológicas, tais como: compatibilidade com os tecidos, estabilidade enzimática e hidrolítica e, de propriedades químicas, físicas e mecânicas. A decisão por materiais que melhor se adaptem a determinada aplicação, é frequentemente um tema de pesquisa intensiva, baseada na performance de materiais similares em circunstâncias parecidas.

Com o propósito de situar, quanto a diversidade de aplicações cirúrgicas dos biomateriais nas diversas especialidades da Ciência Médica, apresenta-se em seguida, um resumo das aplicações conforme a sua natureza.

### 1.Implantes Permanentes

- a)Aparelho locomotor==> próteses em: joelhos, quadril, cotovelos, ombros, dedos e segmentos dos dedos dos pés, membros artificiais permanentes, tecidos moles (ligamentos e tendões);
- b)Aparelho cardiovascular==> marca-passo, válvulas, artérias, vasos sanguíneos, coração artificial;
- c)Aparelho respiratório==> laringe, traquéia, brônquios, diafragma, pulmão;
- d)Aparelho digestivo==> esôfago, canais da bile, fígado;
- e)Aparelho urinário==> uréter, uretra, rins, bexiga;
- f)Aparelho nervoso==> válvula para hidrocefalia;
- g)Implantes cosméticos==> maxilar, nariz, ouvidos, mandíbula, dentes, olhos, seios, orelha;
- h)Sentidos especiais==> lentes, ouvido;

2.Implantes Temporários==> catéteres, sondas, pinos ortopédicos, suturas e cola biológica;

Os implantes utilizados atualmente, tanto os permanentes, quanto os temporários, podem ser produzidos de metais, polímeros, cerâmicas ou compósitos, dependendo do emprego a que se destina e das características necessárias para sua utilização.

A tabela 1.2 apresenta algumas aplicações típicas de biomateriais, com suas vantagens e desvantagens, utilizados na elaboração de implantes para o Homem.<sup>[2]</sup>

### 1.2. REAÇÃO DOS TECIDOS A PRESENÇA DOS BIOMATERIAIS<sup>[1]</sup>

Assim que um implante é colocado no corpo humano, no local da cirurgia os tecidos são danificados e, as células dos tecidos adjacentes ao implante respondem a sua presença, geralmente através de uma reação inflamatória. Subsequentemente, as células mais distantes podem sofrer alterações como consequência da possível presença de produtos de corrosão ou degradação do implante, resultantes das reações do tecido, que produzem alterações superficiais no material implantado.

Logo após a cirurgia, ocorre na interface tecido adjacente/implante, fenômenos histoquímicos e biológicos, como a rápida diminuição do pH e da concentração de eletrólitos e metabólitos dos fluidos circundantes, sendo necessário alguns dias para a restauração dos níveis normais. Como consequência desta diminuição, pode haver a ocorrência de infecções, com risco de inviabilização do implante.

Tabela 1.2 - Materiais Utilizados em Implantes.<sup>[2]</sup>

| Materiais                                                                     | Vantagens                                                                      | Desvantagens                                                              | Exemplos                                                                              |
|-------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|
| Polímeros<br>(Teflon;<br>Dacron; Nylon;<br>Borracha<br>Silastic;<br>Silicone) | Fácil de<br>fabricar a<br>baixos custos;<br>baixa<br>densidade;<br>resiliência | Baixa<br>resistência<br>mecânica;<br>degradação<br>dependente do<br>tempo | Suturas;<br>artérias;<br>maxila;<br>mandíbula;<br>dente;                              |
| Metais<br>(316; 316L;<br>Vitallium;<br>Ligas de<br>Titânio)                   | Alta<br>resistência ao<br>impacto e ao<br>desgaste                             | Corrosão em<br>meio<br>fisiológico;<br>alta densidade                     | Implantes<br>odontológicos<br>e<br>ortopédicos;                                       |
| Cerâmicas<br>(Alumina;<br>Óxidos de<br>Titânio;<br>Carbono)                   | Resistência a<br>corrosão;<br>inerte; alta<br>resistência a<br>compressão      | Baixa<br>resistência ao<br>impacto;<br>difícil de<br>fabricar             | Componentes da<br>prótese de<br>quadril; dente<br>cerâmico;<br>implantes de<br>ouvido |

|                                                   |                                      |                                              |                                                                       |
|---------------------------------------------------|--------------------------------------|----------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------|
| Compósitos<br>(Metal<br>revestido de<br>Cerâmica) | Inerte;<br>resistência a<br>corrosão | Material<br>complexo<br>para a<br>fabricação | Componentes da<br>articulação de<br>joelhos;<br>válvulas<br>cardíacas |
|---------------------------------------------------|--------------------------------------|----------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------|

(Continuação da Tabela 1.2)

Os eventos que ocorrem na interface originada entre o material implantado e os tecidos adjacentes, são consequências do procedimento cirúrgico, das reações que envolvem a cicatrização dos tecidos no local da intervenção cirúrgica, das reações celulares, químicas, fisiológicas e, mecânicas, desencadeadas pela presença do implante. Portanto, o estudo da interface poderá proporcionar dados a respeito da biocompatibilidade, biofuncionalidade, bioatividade e biodegradação dos biomateriais implantados.

Em relação a resposta interfacial dos tecidos adjacentes a presença de um biomaterial, este pode ser classificado em função desta resposta, em 4 tipos principais:<sup>[1]</sup>

- Tipo 1 ==>Praticamente inerte; superfície lisa, suave;
- Tipo 2 ==>Praticamente inerte; superfície microporosa;
- Tipo 3 ==>Superfície reativa controlada;
- Tipo 4 ==>Reabsorvível;

A maior parte dos biomateriais em uso atualmente são do tipo 1. Estes materiais são desenvolvidos para se obter uma combinação conveniente de propriedades similares as dos tecidos que serão substituídos, resultando numa resposta tóxica mínima do organismo. No entanto, a presença física do implante sempre produz alguma resposta dos tecidos adjacentes.

Para biomateriais do tipo 1 a resposta interfacial, do ponto de vista histológico, consiste na formação de uma cápsula de tecido fibroso tênue, cuja espessura de 0,1 à 10 micra, varia de acordo com a toxicidade do material implantado, separando o implante dos tecidos adjacentes. Apesar da cápsula formada ser contínua em relação aos componentes acelulares do tecido, ela não adere ao implante. Esta falta de aderência resulta em movimentos da interface tecido envoltório/implante, sob tensões ou fluxo, sendo esta uma das principais causas das limitações do tempo de vida de muitos aparelhos protéticos implantados.

Nessas condições, a fixação do implante só pode ocorrer pela ligação desse tecido em micro ou macroirregularidades na superfície do material.

Os biomateriais dos tipos 2, 3 e 4 foram originados de pesquisas direcionadas, para o aperfeiçoamento de implantes buscando uma certa estabilidade interfacial. A teoria que explica o comportamento de implantes do tipo 2 (microporosos), mostra que a rede de microporosidade na superfície, é a responsável por um crescimento para dentro de tecidos. Esse comportamento é semelhante ao desempenho de uma interface ideal no corpo humano, como, nas

junções dos tecidos naturais, por exemplo, osso-tendão e ligamento periodontal-dente.

Um biomaterial do tipo 3 (superfície reativa) é destinado a estimular uma reação dos tecidos, preferivelmente na interface implante/tecidos adjacentes. Este comportamento é totalmente oposto aos comportamentos dos biomateriais do tipos 1 e 2 que minimizam esta reação.

Quando as taxas de reações de superfície são corretamente controladas, os tecidos reparados, que resultam de cirurgias, são incorporados estruturalmente nas camadas reativas inorgânicas, que se formam na superfície do implante. Idealmente, este tipo de interface resulta em vínculos químicos estruturais, que vem a duplicar os mecanismos de união de componentes acelulares e celulares de tecidos naturais.

Em contraste com os outros tipos, um biomaterial tipo 4 (reabsorvido) é utilizado quando se deseja que este seja substituído, durante a regeneração dos tecidos, eliminando desta forma a interface original. Neste caso, não existe mais nenhuma diferença perceptível entre o lado do implante e do tecido hospedeiro, depois que o processo de reabsorção é completado, pelo organismo.

As limitações em obter propriedades físicas necessárias a um implante do tipo 4, reabsorvido, restringem-se a verdadeiros depósitos de elementos químicos, que são originados dos materiais de implante. Esses elementos químicos podem ser metabolizados pelo organismo, de uma forma tão intensa, que as aplicações para este

### 1.3. MATERIAIS CERÂMICOS

De acordo com a *American Ceramic Society* pode-se definir materiais cerâmicos ou cerâmicas como materiais inorgânicos, não metálicos, processados através do emprego de calor e/ou pressão. São materiais duros, porém frágeis, e possui um ponto de fusão muito alto. Desta forma, a grande maioria desses materiais é produzida por sinterização de pó compactado, ao invés de processos que utilizem resfriamento de um líquido (solidificação de metais).

No Brasil, a *Associação Brasileira de Cerâmica* define materiais cerâmicos ou cerâmicas como todos os materiais de emprego em engenharia ou produtos químicos inorgânicos, exceto os metais e suas ligas, que são utilizáveis geralmente submetendo-se a tratamento em temperaturas elevadas. Desta forma, mesmos os sólidos não cristalinos, como os vidros, são considerados materiais cerâmicos.

De uma forma geral, os materiais cerâmicos podem ser classificados em duas grandes classes, a saber:

#### a) Cerâmicas Tradicionais

São geralmente fabricadas a partir de matérias-primas naturais, sendo processadas através de métodos convencionais, tais como: prensagem, extrusão, colagem, torneamento, etc. Estas cerâmicas englobam materiais familiares, como tijolos, telhas, porcelanas, pisos, azulejos e cimentos em geral.

## b) Cerâmicas de Alta Tecnologia

Nesta classe de materiais são considerados todos os materiais obtidos com matérias-primas especiais [alta pureza (99,99%), partículas ultra pequenas ( $<0,1 \mu\text{m}$ )], normalmente sintéticas, processadas em condições altamente controladas (métodos finos de conformação e sinterização), a fim de fornecer propriedades superiores e bem definidas (de alta performance). As cerâmicas avançadas são usadas em indústrias que exigem alta tecnologia, como a aeroespacial, eletrônica, biomédica, automotiva, etc.<sup>[6]</sup>

A cerâmica avançada, sem ter obviamente essa conotação, surgiu por volta de 1930, com as descobertas de capacitores e posteriormente com as velas de ignição para automóveis. Mas seu impulso decisivo veio mesmo a partir do final dos anos 50. A partir dos anos 60 a cerâmica avançada começou a ganhar impulso com produtos eletro-eletrônicos. Os programas espaciais deram-lhe outro grande incentivo, seguido nos anos 70 pelo choque do petróleo. O choque alertou principalmente os empresários e técnicos ligados à fabricação de motores para a fabricação destes equipamentos com melhor desempenho e rendimento. Pensou-se inicialmente em turbinas a gás, com possibilidades de rendimento de até 20% acima dos motores de concepção convencional, havendo, no entanto, necessidade de materiais para trabalhar a temperaturas de  $1300^{\circ}\text{C}$  à  $1350^{\circ}\text{C}$ , sem perdas das propriedades. A atenção então se voltou aos materiais cerâmicos, notadamente nitretos de silício, carbetos de silício, zircônia e alumina.<sup>[7]</sup>

A cerâmica avançada pode ser ótima condutora térmica, como pode ser isolante térmico; pode ser semicondutora, como pode ser isolante elétrica; pode ter uma resistência mecânica muito alta, uma alta resistência à oxidação, excelente resistência ao ataque químico, alta resistência ao desgaste e uma dureza muito acentuada. Mas os materiais cerâmicos tem uma característica que desafia às pesquisas atuais: a fragilidade. Ou seja, eles se rompem após sofrerem pequena ou nenhuma deformação plástica. Esta característica é consequência da concentração de tensões ao redor de defeitos e de sua inabilidade de aliviar tais tensões, por deformação plástica. Assim, a resistência a fratura dos materiais cerâmicos é resultante da presença de falhas estruturais (trincas, poros, vazios, etc.) e do grau de dificuldade imposto pelo material para a propagação dessas falhas. Portanto, para que se possa utilizar as propriedades positivas dos materiais cerâmicos, torna-se necessário diminuir o tamanho das falhas e/ou aumentar a resistência à sua propagação.<sup>[8]</sup>

Para a obtenção de cerâmicas avançadas torna-se importante as características morfológicas das partículas dos pós, a composição química rigorosamente controlada, a estrutura cristalina e a área superficial específica das matérias-primas. A forte dependência existente entre as propriedades finais das cerâmicas avançadas e as características físicas e químicas dos pós utilizados na obtenção dessas cerâmicas, determinam o processo para a obtenção desses pós.

As propriedades físicas, químicas e mecânicas das cerâmicas avançadas são fundamentalmente influenciadas pelas características das matérias-primas, a partir das quais as mesmas são fabricadas e pela microestrutura resultante.<sup>[9]</sup>

Existem muitos termos utilizados na literatura técnica e científica para as cerâmicas de alta tecnologia. Os ingleses introduziram o termo *special ceramics* (cerâmica especial) na década de 50 para representar os novos materiais elétricos, eletrônicos e refratários especiais desenvolvidos na época.

Com o desenvolvimento da indústria cerâmica eletrônica e estrutural japonesa nas décadas de 60 e 70, foi introduzido o termo *fine ceramics* (cerâmica fina) e *new ceramics* (cerâmica nova). Neste mesmo período os americanos introduziram os termos *advanced ceramics* (cerâmica avançada) e *high technology ceramics* (cerâmica de alta tecnologia).

A tendência internacional é usar o termo *high technology ceramics*, ou seja, cerâmica de alta tecnologia para esses novos materiais cerâmicos.

A tabela 1.3 fornece em linhas gerais as características de cerâmicas de alta tecnologia e cerâmicas tradicionais.

Tabela 1.3 - Características de cerâmicas de alta tecnologia e tradicionais.<sup>(6)</sup>

| Tipo                          | Alta Tecnologia              | Tradicionais                       |
|-------------------------------|------------------------------|------------------------------------|
| Matérias-primas               | Sintéticas                   | Naturais                           |
| Distribuição de partículas    | Menor do que 10 micra        | 0,5 à 1000 micra                   |
| Preparação do pó              | Altamente controlada         | Convencional                       |
| Conformação                   | Muito controlada             | Convencional                       |
| Sinterização                  | Pouca ou nenhuma fase vítrea | Considerável quantidade de líquido |
| Microestrutura                | Microscopia eletrônica       | Microscopia ótica                  |
| Resistência mecânica relativa | 10 - 1000                    | 1                                  |
| Preço relativo                | 100 - 10000                  | 1                                  |

As cerâmicas de alta tecnologia são divididas em duas categorias:

- Cerâmicas de Engenharia ou Estruturais; para aplicações estruturais, aproveitando as vantagens tecnológicas propiciadas, tais como: elevada temperatura de fusão, boa resistência mecânica (mantida mesmo diante de elevadas temperaturas), boa resistência ao ataque químico, densidade e expansão térmica relativamente baixas.<sup>[8]</sup>

- Cerâmicas Funcionais; com propriedades altamente especializadas, tais como: funções elétricas (substratos de circuitos integrados, capacitores cerâmicos, vibradores, osciladores, filtros, etc.), funções magnéticas (cabeças magnéticas de gravação, magnetos, memórias, etc.), funções óticas (lâmpadas de vapor de sódio, tubos de luz, sistemas de memória e display, etc.), funções químicas (reatores de alta temperatura, suporte para enzimas, detetores de hidrocarbonetos, etc.), funções térmicas (radiadores de infravermelho, refratários, etc.), funções mecânicas e termomecânica (ferramentas cerâmicas, tesouras, selos mecânicos, motores cerâmicos, cadinhos, etc.), funções biológicas (implantes, dentes artificiais, ossos, juntas, etc.) e funções nucleares (combustíveis nucleares, materiais para blindagem, materiais para revestimento, etc.).

A tabela 1.4 apresenta uma classificação geral das cerâmicas avançadas, com exemplos de aplicações.

Tabela 1.4 - Classificação geral de cerâmicas avançadas.<sup>[10]</sup>

| Área                  | Função/Segmento  | Aplicações                                                                                                     |
|-----------------------|------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Cerâmicas Eletrônicas | Isolantes        | Velas de Ignição,<br>Substratos para CI,<br>Resistores                                                         |
|                       | Ferroelétricos   | Capacitores Multicamadas                                                                                       |
|                       | Semicondutores   | Varistores,<br>Termistores,<br>NTC, PTC                                                                        |
|                       | Piezoelétricos   | Transdutores,<br>Osciladores                                                                                   |
| Cerâmicas Magnéticas  | Ferrites         | Indutores,<br>Osciladores de Baixa Frequência,<br>Transformadores de Pulso, Filtros<br>Divisores de Frequência |
| Cerâmicas Óticas      | Elementos Óticos | Fibras Óticas,<br>Materiais para Laser                                                                         |

| Área                   | Função/Segmento                                     | Aplicações                                                                                |
|------------------------|-----------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------|
| Cerâmicas<br>Mecânicas | Elementos de<br>Ferramentas de<br>Corte e Abrasivos | Ferramentas de<br>Corte com<br>Superabrasivos                                             |
|                        | Estruturais                                         | Selos Mecânicos,<br>Cadinhos, Tubos                                                       |
| Cerâmicas<br>Nucleares | Elementos<br>Combustíveis                           | Pastilhas de $UO_2$                                                                       |
| Biocerâmicas           | Biológicas                                          | Materiais para<br>Prótese, Implantes<br>de Dentes, Ossos e<br>Articulações<br>Artificiais |

(Continuação da Tabela 1.4)

Neste trabalho será abordada uma classe de cerâmicas avançadas, com funções biológicas (biocerâmicas), conhecida como cerâmicas de fosfato de cálcio, mas especificamente a Hidroxiapatita (HAp).

### 1.3.1. SITUAÇÃO ATUAL E PERSPECTIVAS DAS CERÂMICAS AVANÇADAS

O mercado mundial para os produtos classificados como cerâmicas avançadas atingiu em 1988 valores da ordem de 12 bilhões de dólares (5,2 bilhões de dólares em 1985) e, segundo previsões conservadoras, tal mercado crescerá a taxas médias anuais superiores a 10%, o que levaria a atingir valores da ordem de 25 bilhões de dólares ainda em 1995.

Confirmando as altas taxas de crescimento previstas anteriormente, estudo recente estimou que, para um mercado total de 23 bilhões de dólares para os materiais de alta tecnologia, a parcela referente as cerâmicas avançadas foi de 14 bilhões de dólares.

Tais expectativas de crescimento são reforçadas pelos investimentos em pesquisa e desenvolvimento realizados nos últimos anos pelos países desenvolvidos. Somente em 1987, estima-se que os referidos países aplicaram em P&D na área de cerâmicas avançadas os seguintes valores:

| País / Região    | Aplicações em P&D em Cerâmica<br>Avançada no ano de 1987<br>(em milhões de dólares) |
|------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|
| Japão            | 290 a 330                                                                           |
| Estados Unidos   | 120 a 220                                                                           |
| Europa Ocidental | 50 a 65                                                                             |

Mesmo para nações tidas como desenvolvidas, tais montantes podem ser considerados bastante significativos. Destaca-se, porém, que em áreas como das cerâmicas avançadas e dos materiais de alta tecnologia em geral, o esforço inovador é extremamente dinâmico, exigindo percentuais de investimento em P&D muito maiores que nos setores industriais já estabilizados.

Nos últimos anos, tem-se observado um crescimento significativo do mercado nacional para os produtos cerâmicos classificados como avançados, seguindo a tendência verificada a nível mundial. Estudo recentemente encomendado pela Associação Brasileira das Instituições de Pesquisa Tecnológica Industrial (ABIPTI), aponta que em 1988 o mercado brasileiro para os produtos cerâmicos avançados representava cerca de 250 milhões de dólares, distribuídos por funções:

- Eletrônicas (45%);
- Mecânicas (19%);
- Óticas (17%);
- Magnéticas (9%);
- Outras (8%);
- Nucleares (1%);

Tomando-se como base a taxa de crescimento anual de 14% inferida no estudo acima mencionado, estima-se que no final da presente década o mercado nacional corresponderá a cerca de 1,2 bilhões de dólares. Nestas estimativas não está considerada a possibilidade de o país conquistar uma fatia do mercado mundial a médio e longo prazos.

Tabela 1.5 - Mercado Brasileiro de Cerâmicas Avançadas  
(base = fevereiro de 89).<sup>[10]</sup>

| Área                                | Função / segmento            | 1989                     |      | 1994                     |      | Estima-<br>tiva de<br>cresci-<br>mento %<br>a.a. |
|-------------------------------------|------------------------------|--------------------------|------|--------------------------|------|--------------------------------------------------|
|                                     |                              | US\$<br>.10 <sup>6</sup> | %    | US\$<br>.10 <sup>6</sup> | %    |                                                  |
| Cerâmicas<br>Eletrôele-<br>trônicas | Isolantes                    | 67,6                     | 27,2 | 90,5                     | 14,5 | 6                                                |
|                                     | Ferroelétricos               | 28,0                     | 11,2 | 58,8                     | 9,4  | 16                                               |
|                                     | Semicondutores               | 17,0                     | 6,8  | 63,1                     | 10,1 | 30                                               |
|                                     | Piezoelétricos               | N.D.                     | N.D. | N.D.                     | N.D. | N.D.                                             |
| Cerâmicas<br>Magnéticas             | Ferrites duras               | 7,5                      | 3,0  | 10,0                     | 1,6  | 6                                                |
|                                     | Ferrites moles               | 15,0                     | 6,0  | 26,4                     | 4,2  | 12                                               |
| Cerâmicas<br>Óticas                 | Fibras óticas                | 25,0                     | 10,0 | 89,3                     | 14,3 | 29                                               |
|                                     | Tubos de alumina translúcida | 8,5                      | 3,4  | 19,4                     | 3,1  | 18                                               |
|                                     | Outros                       | 10,0                     | 4,0  | 14,7                     | 2,3  | 8                                                |

| Área                                                    | Função                                                                          | US\$                                                                 | %    | US\$                     | %    | % a.a.                         |
|---------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------|------|--------------------------|------|--------------------------------|
| Cerâmicas<br>Mecânicas                                  | Super<br>abrasivos                                                              | 27,3                                                                 | 11,0 | 67,9                     | 10,8 | 20                             |
|                                                         | Estruturais                                                                     | 20,0                                                                 | 8,0  | 22,1                     | 3,5  | 2                              |
| Cerâmicas<br>Nucleares                                  | Elementos<br>Combustíveis                                                       | 3,5                                                                  | 1,4  | 15,8                     | 2,5  | 35                             |
| Outros<br>componen-<br>tes de<br>cerâmicas<br>avanzadas | Catalizadores<br>Automotivos                                                    | N.A.                                                                 | N.A. | 110                      | 17,6 | N.A.                           |
|                                                         | Outros                                                                          | 20,0                                                                 | 8,0  | 38,0                     | 6,1  | 14                             |
| Total                                                   | —                                                                               | 249,4                                                                | 100  | 626                      | 100  | 14,2                           |
| . componen-<br>tes para<br>ótica<br>avanzada<br>(Laser) | . não foi<br>considerado o<br>mercado de<br>nitretos de<br>silício e<br>sialons | . valores<br>estimados<br>(sensores<br>vitro -<br>cerâmicas,<br>etc) |      | N.A.=<br>não<br>aplicado |      | N.D.=<br>não<br>detec-<br>tado |

(Continuação da Tabela 1.5)

Atualmente, as empresas multinacionais são responsáveis pela maior parcela da produção das cerâmicas avançadas no país. As empresas nacionais que atuam no setor são de pequeno porte, cujos produtos, em geral, podem ser considerados de primeira geração.

O Brasil dispõe de reservas minerais em quantidade e diversidade suficientes para produzir praticamente todos os pós de grau cerâmico necessários a indústria nacional. Há, entretanto, falta de tradição da indústria nacional, tanto do setor de mineração como do setor químico, quando se trata de produzir pós cerâmicos com o grau de beneficiamento requerido (pós cerâmicos com tamanho de partícula inferior a 0,1 micron, e de pureza elevadíssima) para a produção das referidas cerâmicas.<sup>[9]</sup>

Alguns dos principais problemas que dificultam o desenvolvimento desta área no Brasil são: falta de entrosamento das Instituições de Ensino e Pesquisa com o setor Industrial e vice-versa; carência na formação de recursos humanos; carência de equipamentos de produção, pesquisa e desenvolvimento, e controle da qualidade; falta de divulgação para a conscientização da importância das cerâmicas avançadas para o desenvolvimento tecnológico e social do país.

#### 1.4. BIOCERÂMICAS

Os materiais cerâmicos, como visto com detalhes no item anterior, são um bom exemplo de como uma pesquisa intensiva pode tornar um material, que antes era considerado frágil, para a maioria das aplicações em implantes, com o status de "material de escolha" para novos e interessantes usos. Este sucesso chamou a atenção da comunidade médica científica que criou o termo "biocerâmicas".<sup>[11]</sup> As biocerâmicas tem como utilização básica a substituição e\ou reparação de partes enfermas e\ou acidentadas da estrutura do esqueleto humano (tecidos duros), tais como: ossos e dentes.

As biocerâmicas vêm despertando muito interesse, desde 1960, quando foram realizados os primeiros estudos para a aplicação de cerâmicas no Homem. O primeiro relato de uso clínico de um material cerâmico data do século 19. DREESMAN,<sup>[12]</sup> em 1894, utilizou gesso para o preenchimento de defeitos ósseos.

No início, a atenção voltou-se para materiais cerâmicos que provocassem um mínimo ou nenhuma reação do tecido vivo hospedeiro. Mas, logo em seguida, surgiram propostas conceitualmente opostas: biocerâmicas deveriam provocar reações de formação de tecido e, se possível, com a formação de uma ligação íntima entre a cerâmica e os tecidos envoltórios. A partir deste novo conceito, as pesquisas cresceram exponencialmente e a biocerâmica, desperta hoje a atenção mundial na tentativa de resolver vários problemas clínicos.

Atualmente, as aplicações clínicas das biocerâmicas vão desde implantes minúsculos de ouvido médio a substituições de componentes de quadril, de válvulas cardíacas a substituições estéticas de raiz de dentes, de substituição de enxerto ósseo a restaurações ósseas.<sup>[13]</sup>

Como exemplo de biocerâmicas podem ser citadas: a safira (monocristais), a alumina e a hidroxiapatita (policristalinos), os biovidros (vidros), o "ceravital" (vitro-cerâmica), a hidroxiapatita reforçada com polietileno (compósitos), etc.<sup>[14]</sup>

A tabela 1.6 apresenta algumas aplicações atuais das biocerâmicas.

De uma forma geral, as interações existentes na interface material cerâmico/tecidos adjacentes podem ser de 4 tipos distintas, dependendo da reatividade química de cada material utilizado no implante. As reações interfaciais se dividem em:<sup>[15]</sup>

- 1)Tóxica ==> morte do tecidos envoltórios;
- 2)Não-Tóxica, degradável (reabsorvível) ==> substituição da cerâmica pelos tecidos envoltórios;
- 3)Não-Tóxica, inativa ==> formação de uma cápsula fibrosa fina não aderente;
- 4)Não-Tóxica, bioativa ==> formação de uma ligação interfacial com o tecido envoltório.

Tabela 1.6 - Aplicações atuais de biocerâmicas.<sup>[14]</sup>

|                                                                                                                                           |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Aplicações ortopédicas → Alumina, Zircônia estabilizada,<br>Compósito PE-HAp;                                                             |
| Revestimentos para ligação química → HAp, Vidros bioativos,<br>Vitro-cerâmicos bioativos;                                                 |
| Implantes dentários → Alumina, HAp, Vidros bioativos;                                                                                     |
| Ampliações de sulcos alveolares → Alumina, HAp,<br>Compósito osso autógeno-HAp, Vidros bioativos;                                         |
| Otorrinolaringologia → Alumina, HAp, Vidros bioativos;                                                                                    |
| Tendões e ligamentos artificiais → Compósito PLA-fibra<br>de carbono;                                                                     |
| Válvulas cardíacas artificiais → Revestimentos de carbono<br>pirolítico;                                                                  |
| Revestimentos para crescimento para dentro de tecido<br>(próteses cardiovasculares, ortopédicas,<br>dentárias e maxilofaciais) → Alumina; |
| Enchimento temporário de espaços ósseos → TCP,<br>Sais de cálcio e fosfato;                                                               |
| Reconstrução maxilofacial → Alumina, HAp,<br>Compósito HAp-PLA, Vidros bioativos;                                                         |

|                                                                                                                  |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Dispositivos ortopédicos de fixação = Compósitos PLA-fibra de carbono, PLA-fosfato de cálcio com fibra de vidro; |
| Cirurgia de espinha = Vitro-cerâmicos bioativos, HAp;                                                            |

(Continuação da Tabela 1.6)

Todos os 4 tipos de reações interfaciais foram demonstradas para materiais cerâmicos, dependendo da composição química da cerâmica e do tipo de tecido. Durante os últimos 25 anos, dezenas de composições de cerâmicas tem sido avaliadas para se determinar seus potenciais de aplicação em implantes.<sup>[15]</sup>

A reação do tecido vivo aos materiais cerâmicos pode ser influenciada pelo fato destes materiais serem atacados em meio aquoso. A hidrólise da superfície de alguns materiais cerâmicos pode produzir dissolução e liberação de íons. A quantidade de material liberado (e, conseqüentemente disponível para interagir com os elementos celulares) e o efeito desta interação é que determinarão a extensão da reação do tecido.<sup>[16]</sup>

As biocerâmicas empregadas em implantes cirúrgicos podem ser agrupados em três classes: as inertes, as com superfície ativa e as reabsorvíveis.

As biocerâmicas inertes podem ser definidas como materiais que são essencialmente estáveis com pouca ou nenhuma reação dos tecidos adjacentes. Se produtos de corrosão ou degradação das cerâmicas implantadas são liberados com o decorrer do tempo no organismo hospedeiro, eles podem ser facilmente assimilados, não produzindo uma resposta negativa do tecido, a esta situação. Nesta primeira classe estão os óxidos estáveis de metais como alumínio, titânio, nióbio e zircônio; aluminato de cálcio, titanato de cálcio e as várias formas de carbono (pirolítico, vítreo e depositado por vapor).

De ação completamente inversa, biocerâmicas de superfície reativa (bioativas) possuem, como característica principal, uma reatividade química com o meio fisiológico. Enquanto o local da implantação cicatriza, ocorre, simultaneamente, a formação de um vínculo químico direto entre o tecido envoltório e a superfície do implante. A reatividade desta classe de materiais pode ser controlada pela composição química dos mesmos. Nesta segunda classe incluem os biovidros e vitro-cerâmica (materiais compostos basicamente de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  e  $\text{Na}_2\text{O}$ ) e os fosfatos de cálcio (hidroxiapatita densa  $\leftrightarrow \text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  e tricálcio fosfato - TCP  $\leftrightarrow \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ).

As biocerâmicas reabsorvíveis (biodegradáveis) são empregadas quando se tem por objetivo, que o implante seja totalmente reabsorvido e substituído por tecido ósseo natural. Por serem materiais altamente reativos, as modificações na sua interface com o tecido ocorrem rapidamente, após a implantação, sendo necessário

um bom conhecimento do processo de reabsorção, para um controle preciso da velocidade de reabsorção, que varia em função da composição química do material.<sup>(11)</sup>

A reconstrução do tecido ósseo neste tipo de implante ocorre simultaneamente com a sua reabsorção. Quando se inicia o processo de biodegradação no organismo, os íons que vão sendo liberados pela biocerâmica implantada, especialmente os íons  $\text{Ca}^{+2}$  e  $\text{PO}_4^{-3}$ , podem ser difundidos ao redor dos tecidos adjacentes, estimulando com isso a osteogênese.<sup>(17)</sup>

Porém, é muito difícil conseguir que o fenômeno da biodegradação se dê a uma velocidade adequada para o crescimento do novo tecido ósseo.

Uma das vantagens de uma cerâmica reabsorvível é que esta em relação a sua estrutura, pode apresentar micro-poros; deste modo, comparando-se uma cerâmica reabsorvível com materiais porosos, ela possui uma alta resistência mecânica, em função do pequeno tamanho dos poros.

Com a implantação, a cerâmica reabsorvível começa a se dissolver, não ocorrendo com isso, o crescimento dos poros em sua estrutura, estes, apenas servem de apoio para o tecido ósseo se desenvolver. Como consequência, a integridade mecânica original é mantida.

Neste terceiro grupo destacam-se o gesso e os fosfatos e aluminatos de cálcio ( $\text{CaO.P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{CaO.Al}_2\text{O}_3$ ). Alguns materiais como os fosfatos de cálcio, por exemplo, podem se comportar como cerâmica de superfície ativa como serem totalmente reabsorvidos.

Entre os muitos materiais cerâmicos que podem atender as características de uma biocerâmica, as investigações clínicas "in vitro" e "in vivo" se concentram atualmente na alumina, hidroxiapatita, fosfato de cálcio, carbono, vários compósitos e composições específicas de biovidros.<sup>[11]</sup>

#### 1.4.1. CARACTERÍSTICAS DA LIGAÇÃO IMPLANTE/TECIDO

O mecanismo de união do tecido hospedeiro com o implante está diretamente relacionado com o tipo de resposta deste tecido na interface.

Nenhum material implantado em tecidos vivos é totalmente inerte; todos os materiais estimulam uma resposta à sua presença pelos tecidos. Os 4 tipos possíveis de resposta permitem diferentes meios de se realizar a ligação de próteses ao sistema esqueleto-muscular. A tabela 1.8 resume os mecanismos de ligação, citando alguns exemplos.

O nível relativo de reatividade de um implante influencia a espessura da zona interfacial entre o material e os tecidos adjacentes. Análises de falha de materiais implantados durante os últimos 20 anos geralmente mostram a falha originando da interface tecido-biomaterial. Quando se utiliza um biomaterial praticamente inerte (Tipo 1 - tabela 1.8) e a interface originada não é vinculada quimicamente ou biologicamente, há a ocorrência de um movimento relativo e um desenvolvimento progressivo de uma cápsula fibrosa não aderente em ambos tecidos: mole e duro. Este movimento

da interface tecido-biomaterial eventualmente conduz a deterioração da função do implante ou do tecido na interface, ou de ambos. A espessura da cápsula não aderente originada depende fortemente do material e da intensidade e frequência do movimento relativo.<sup>[14]</sup>

A interação mecânica entre um implante e os tecidos adjacentes, ou seja, o método de transferência de tensões entre o implante e os tecidos, quando solicitados, se constitui num fator primordial para que o implante se comporte de uma forma estável.

A grande variação existente entre os módulos de elasticidade dos tecidos hospedeiros e dos materiais empregados na confecção de implantes (vide tabela 1.7) ocasiona que os implantes apresentem um comportamento bem diferente da apresentada pelos tecidos adjacentes. Por consequência, implante/tecido tenderão a se deformar, quando solicitados mecanicamente, de maneira diferente, e conforme a direção das tensões aplicadas poderá ou não ocorrer um movimento relativo na interface.<sup>[16]</sup>

Como entre o implante e os tecidos adjacentes não existe ligação molecular, somente tensões de compressão podem ser transmitidas. Desta forma, a diferença de elasticidade do sistema implante\tecido não provocará movimento relativo na interface, já que os tecidos serão comprimidos contra o implante e vice-versa. Tensões de tração e de cisalhamento tendem a provocar movimento relativo na interface, resultando na formação de uma cápsula fibrosa ao redor do implante. Este problema é totalmente negativo em implantes localizados em tecidos ósseos, pois deseja-se que ocorra um contato direto osso/implante (osteointegração).<sup>[18]</sup>

Tabela 1.7 - Módulo de Elasticidade de vários materiais utilizados em implantes.<sup>[4]</sup>

| Material         | Módulo de Elasticidade |
|------------------|------------------------|
| Osso Cortical    | 3,88 - 11,7 GPa        |
| Dentina          | 18,2 GPa               |
| Esmalte Dentário | 82,4 GPa               |
| Hidroxiapatita   | 44,3 - 87,8 GPa        |
| Alumina          | 380 GPa                |
| Aço Inoxidável   | 200 GPa                |
| Osso Esponjoso   | 700 MPa - 4 GPa        |

A seguir, apresenta-se uma tabela que mostra a relação entre os diversos tipos de biocerâmicas discutidos até aqui, um resumo de suas propriedades e alguns exemplos de materiais com estas características.

Tabela 1.8 - Tipos de Biocerâmicas = Ligação com os Tecidos  
 = Classificação das Biocerâmicas.<sup>[14]</sup>

| Tipo de Biocerâmica | Tipo de Ligação                                                                                                                                                                                                                        | Exemplos                                                                               |
|---------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------|
| 1                   | Cerâmicas densas, não porosas, praticamente inertes, fixadas por crescimento ósseo nas irregularidades da superfície, por cementação nos tecidos, ou por pressão para o encaixe nos defeitos ósseos (condições de fixação morfológica) | Alumina (na forma de monocristal ou policristalina)                                    |
| 2                   | Em implantes inertes porosos ocorre um crescimento ósseo, que fixa mecanicamente os tecidos ósseos adjacentes no material do implante (condições de fixação biológica)                                                                 | Alumina (porosa e policristalina)<br>e<br>Hidroxiapatita depositada em ligas metálicas |

|   |                                                                                                                                                                                         |                                                                                       |
|---|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|
| 3 | Cerâmicas densas, não porosas, de superfície reativa; vidros, e vitro-cerâmicas unidos diretamente por ligação química com os tecidos ósseos adjacentes (condições de fixação bioativa) | Vidros bioativos, vitro-cerâmicas bioativas e Hidroxiapatita                          |
| 4 | Cerâmicas densas, não porosas (ou porosas), reabsorvíveis são escolhidas quando se requer uma lenta substituição pelos tecidos ósseos adjacentes                                        | Sulfato de cálcio (gesso), tricálcio fosfato ( $\beta$ -TCP) e sais de cálcio/fosfato |

(Continuação da Tabela 1.8)

Neste trabalho, como já foi mencionado, será abordada uma classe de biocerâmicas ativas conhecida como cerâmicas de fosfato de cálcio. A esta classe pertencem a Hidroxiapatita (HAp), que pode ter propriedades tanto do tipo 4 (não-tóxica, bioativa), como do tipo 2 (não-tóxica, biodegradável), e o Tricálcio Fosfato (TCP), que é biodegradável.

### 1.5. BIOCERÂMICAS ATIVAS DE FOSFATO DE CÁLCIO

Quando se utiliza biomateriais com o intuito de substituir o osso, estes são definidos como bioativos se for originada uma ligação estável com os tecidos ósseos.

Neste grupo de biomateriais enquadram-se as biocerâmicas, que apresentam uma excelente biocompatibilidade e mantém um vínculo direto com os tecidos ósseos, sem a formação de qualquer outro tipo de tecido humano. Isto é consequência do fato destes materiais serem constituídos dos mesmos íons que compõe a fase mineralizada do osso natural, sendo portanto capazes de participar do equilíbrio cálcio/fosfato no organismo.

O osso é composto de 3 componentes básicos; inorgânico, orgânico e água. O componente inorgânico, ou fase mineral, consiste de um análogo da hidroxiapatita deficiente em Ca, contendo  $\text{CO}_3$  e pouco cristalizado, correspondendo aproximadamente à 69% em peso do osso. O colágeno é o principal componente da fase orgânica.<sup>[19]</sup>

Baseando-se nisso, HENCH e colaboradores,<sup>[18]</sup> na University of Florida, com fundos do U. S. Army Medical Research and Development Command, em 1969, desenvolveram pela primeira vez um material produzido pelo Homem que podia de fato se unir ao osso. Este material inovador é um vidro com modificações especiais na sua composição química, denominado "biovidros".

Este vínculo químico se origina da formação de uma camada de hidroxiapatita na superfície do implante entrelaçada com fibras de colágeno e células de osso totalmente mineralizadas (osteócitos).<sup>[15]</sup>

As cerâmicas de fosfato de cálcio, em particular a hidroxiapatita, vem sendo objeto de intensa investigação científica há muito tempo, e por esse fato, existem atualmente muitas referências relatando esses estudos, documentados principalmente pela literatura odontológica e ortopédica.<sup>[16]</sup>

As primeiras tentativas de se utilizar biocerâmicas de fosfato-cálcio em aplicações protéticas iniciaram por volta de 1970, com a preparação de fluorapatita e hidroxiapatita na forma de cerâmica densa; hidroxiapatita na forma de cerâmica porosa, e tricálcio fosfato.

Segundo JARCHO et al.<sup>[17]</sup>, a hidroxiapatita densa é compatível com os tecidos ósseos e exibe pequena ou nenhuma biodegradação depois de um período de 6 meses após a implantação. Este comportamento é esperado pelo fato da hidroxiapatita ser o principal constituinte mineral de todos os tecidos duros.

DENNISON et al.<sup>[18]</sup> foram um dos primeiros a propor que uma ligação química desenvolve-se entre o osso e a cerâmica, e que a união resultante é normalmente muito forte e resistente; por consequência, o implante não pode ser removido, sem fraturar o osso adjacente. Tal como na alumina, o tecido ósseo crescerá para dentro da hidroxiapatita, possuindo macroporos na faixa de 100  $\mu\text{m}$  de diâmetro.

Segundo DUCHEYNE <sup>[13]</sup>, o termo "hidroxiapatita" se refere, em seu significado mais apurado, ao composto químico com fórmula  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ . Este composto é parte de uma classe maior de materiais identificados como apatitas, os quais se caracterizam pela fórmula geral  $\text{M}_{10}(\text{XO}_4)_6\text{Z}_2$ .

As apatitas formam uma grande variação de soluções sólidas, e variações consideráveis podem aparecer como resultado de substituição iônica em todos os pontos, isto é, nos pontos M (metal),  $(\text{XO}_4)$ , ou Z. As apatitas são frequentemente não estequiométricas, conforme elas possuam menos que 10 dos íons  $\text{M}^{2+}$  ou 2 dos íons Z. O número de íons nas posições  $\text{XO}_4^{3-}$ , entretanto, não pode variar. A estrutura cristalina da hidroxiapatita é hexagonal, mas pode facilmente ser alterada para uma forma similar a monoclinica pseudohexagonal. O tricálcio fosfato tem a fórmula química  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , e pode ser considerado, com alguma aproximação, a forma desidratada da hidroxiapatita.

Este material quando implantado, especialmente no estado poroso, apresenta a propriedade de promover um crescimento de tecido ósseo para dentro dos poros, sendo substituído pelo tecido envoltório. A grande diferença do tricálcio fosfato em relação a hidroxiapatita é que seu comportamento se caracteriza como bioreabsorvível. Devido ao fato do tricálcio fosfato ser incorporado, esta característica especial pode ser utilizada para auxiliar a regeneração natural e cicatrização do osso natural.

O tricálcio fosfato tem sido bastante utilizado por DE GROOT para enxertos periodontais e unir vértebras.<sup>(11)</sup>

A maioria das chamadas hidroxiapatitas que são usadas em experimentos de biomateriais são variações estequiométricas da hidroxiapatita considerada ideal. Elas contêm substituições iônicas para os grupos fosfato ou grupos hidroxil ou para ambos. Além disso, a razão Ca/P não é necessariamente igual à 1,67.

Hidroxiapatitas de fornecedores de produtos químicos para laboratórios frequentemente contêm uma fração de  $\beta$ -tricálcio fosfato ou  $\beta$ -whitlockite ( $\beta$ -TCP), diminuindo assim a razão Ca/P do material. Também já foi observada a presença de tetracálcio fosfato ( $\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9$ ), oxihidroxiapatita ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_7\text{O}$ ), octocálcio fosfato ( $\text{Ca}_8(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ ), e  $\alpha$ -tricálcio fosfato ( $\alpha$ -TCP), o qual é tricálcio fosfato com uma estrutura cristalina diferente do  $\beta$ -TCP.

A caracterização química destes compostos é feita empregando as técnicas de análise de difração de raios-X, espectroscopia de infravermelho e determinação da razão Ca/P por análise química por via úmida.

#### 1.5.1. MECANISMO DE LIGAÇÃO DE BIOVIDROS

Durante os anos de desenvolvimento de implantes de biovidros para a utilização em próteses clínicas, muitos estudos foram conduzidos para se determinar "como ?" e "por que ?" estes vidros com composições químicas particulares se unem aos tecidos vivos.

Atualmente, sabe-se que o mecanismo para a ligação com os tecidos vivos de silicatos bioativos envolve uma série complexa de fenômenos físico-químicos e estruturais. Estes fenômenos incluem :

- 1) Uma troca rápida dos íons  $\text{Na}^+$  ou  $\text{K}^+$  do implante com os íons  $\text{H}^+$  ou  $\text{H}_3\text{O}^+$  de solução do fluido extracelular;
- 2) Perda de sílica solúvel para a solução, resultante de rompimento de vínculos  $\text{Si-O-Si}$  e formação de grupos  $\text{Si-OH}$  e  $\text{Si(OH)}_3$  na interface do vidro;
- 3) Condensação e repolimerização de uma camada rica em  $\text{SiO}_2$  na superfície;
- 4) Migração de grupos  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{PO}_4^{3-}$  para a superfície por intermédio da camada rica em  $\text{SiO}_2$ ;
- 5) Formação de um filme rico em  $\text{CaO-P}_2\text{O}_5$  sobre o topo da camada rica em  $\text{SiO}_2$ ;
- 6) Crescimento de uma camada rica em  $\text{SiO}_2$  por difusão controlada pela troca de íon alcalino;
- 7) Crescimento de filme amorfo rico em  $\text{CaO-P}_2\text{O}_5$  pela incorporação de fosfatos de cálcio solúveis de solução;
- 8) Cristalização do filme amorfo  $\text{CaO-P}_2\text{O}_5$  por incorporação de ânions  $\text{OH}^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ , ou  $\text{F}^-$  de solução para uma forma combinada : hidroxil, carbonato, camada de fluorapatita, e;
- 9) Aglomeração e ligação química dos cristais de apatita em redor de fibrilas de colágeno e dentro de mucopolissacarídeos e outras proteínas produzidas pelos osteoblastos e fibroblastos.

A consequência desta sequência de reações é a criação de uma zona interfacial de ligação entre o tecido e o implante. Esta zona é uma camada de 30  $\mu\text{m}$  de cristais  $\text{CaO-P}_2\text{O}_5$  hidratados sobre o topo de uma camada de 100 à 120  $\mu\text{m}$  rica em  $\text{SiO}_2$ . A taxa de sílica no vidro para íons alcalinos e alcalinos terrosos ( $\text{SiO}_2/\text{R}_2\text{O} + \text{RO}$ ) determina a razão de formação e espessura da zona de ligação.<sup>[15]</sup>

#### 1.5.1.1. REAÇÃO DOS TECIDOS ÓSSEOS À PRESENÇA DOS BIOVIDROS

De acordo com HENCH & ETRIDGE<sup>[11]</sup>, a reação do tecido ósseo à presença do biovidro (composição : 45%  $\text{SiO}_2$ ; 24,5%  $\text{Na}_2\text{O}$ ; 24,5%  $\text{CaO}$ ; 6%  $\text{P}_2\text{O}_5$ ; % em peso) ocorre da seguinte forma: poucas horas após a implantação acontece a troca de íons  $\text{Na}^+$  do implante com íons  $\text{H}^+$  do fluido extracelular, formando-se, na superfície do implante, um filme de gel rico em sílica. Após períodos mais longos forma-se uma camada rica em fosfato de cálcio sobre o filme de gel. Se o material tiver um teor adequado de  $\text{P}_2\text{O}_5$ , ocorre a diferenciação e a proliferação de osteoblastos na interface. Estes osteoblastos geram fibrilas de colágeno e mucopolissacarídeos, os quais se incorporam à camada de gel na superfície do implante, formando uma zona de transição entre o osso e o material. Entre 3 e 6 semanas ocorre a formação de duas frentes de mineralização, uma na camada de gel e outra no osso imaturo que envolve o implante.

Quando estas duas frentes se encontram, o implante torna-se osseointegrado, sem nenhum tecido conjuntivo se interpondo entre sua superfície e o osso. Nem sempre, porém, a reação do tecido se

comporta desta forma, pois a ocorrência de osteogênese na interface entre o tecido vivo e o biomaterial é um fenômeno extremamente delicado do ponto de vista da fisiologia do osso.

#### 1.5.2. BIOCERÂMICAS CONSTITUÍDAS DE OUTROS ELEMENTOS ALÉM DO CÁLCIO E FÓSFORO

Além das biocerâmicas de fosfato de cálcio, algumas outras cerâmicas tem sido consideradas atualmente como materiais de grande potencial para utilização em implantes, tais como:

##### 1) Sulfato de Cálcio

Como já foi mencionado anteriormente, o gesso ( $\text{CaSO}_4$ ) se constituiu no primeiro material cerâmico a ser avaliado como substituto para o tecido ósseo. PELTIER<sup>[12]</sup> conclui na mais abrangente revisão publicada, que o gesso pode ser utilizado com total segurança e convenientemente em uma extensa variedade de defeitos ósseos.

A absorção do material pelo organismo ocorre de uma forma rápida, sendo que, dentro de poucas semanas ele é absorvido e substituído pelos tecidos ósseos. O processo de degradação é provavelmente acelular, mais especificamente uma simples dissolução físico-química do sal sulfato de cálcio, relativamente solúvel.

Experimentos clínicos tem sido amplamente realizados, e como resultado pode-se afirmar que o material é muito bem tolerado pelo tecido hospedeiro, não sendo relatado pela literatura nenhum caso que apresenta manifestação negativa pelo organismo à presença do gesso.

## 2) Carbonato de Cálcio

O comportamento dos carbonatos de cálcio em implantes é investigado pela comunidade científica numa frequência menor do que as outras biocerâmicas. Os estudos realizados revelaram que este material é reabsorvível e substituído pelos tecidos ósseos quando implantado.

A relativa facilidade de preparação (mineral abundante na natureza), pode ser uma boa razão para se realizar atualmente mais estudos. No entanto, quando comparado com as "apatitas", este material apresenta uma menor resistência mecânica, portanto, suas aplicações se limitam a situações sem solicitação mecânica, como a correção de defeitos periodontais.

## 3) Fluorapatita de Cálcio

Fluorapatita de cálcio é facilmente produzida, podendo se apresentar de duas formas: obtida da natureza, como pode ser sintética.

Inicialmente, alguns estudos desenvolvidos em ratos foram relatados. DAVIS et al.<sup>[12]</sup> mostraram resultados positivos de implantação em tecidos moles, com a formação de somente uma cápsula

tênue, e DUFF<sup>[12]</sup> relatou a ocorrência de um crescimento ósseo para dentro de amostras macroporosas com contato direto osso/implante.

Este é certamente um material que merece mais atenção.

#### 4)Aluminato de Cálcio

HENTRICH et al.<sup>[12]</sup>, GRAVES et al.<sup>[12]</sup>, e CARVALHO et al.<sup>[12]</sup> desenvolveram cerâmicas polifásicas baseadas em CaO e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Certas combinações estequiométricas de CaO e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dão origem a várias fases, cada uma dessas fases possuindo características próprias de reabsorção.

Implantes em ratos tem mostrado o surgimento de efeitos não tóxicos. O desenvolvimento de implantes a base de fosfatos de cálcio, no entanto, tem limitado o interesse em tais materiais.

##### 1.5.2.1. CONCLUSÕES

Cerâmicas degradáveis constituídas de outros sais além de fosfatos de cálcio, não tem despertado muito interesse, com exceção do sulfato de cálcio. Este material apresenta uma grande vantagem em relação aos demais, ou seja, pode ser obtido pela simples mistura de 2 componentes, um pó e um líquido.

Fluorapatitas de cálcio podem ser obtidas tão facilmente quanto a hidroxiapatita, e estudos experimentais em animais tem revelado propriedades biológicas similares.

### 1.5.3. BIODEGRADAÇÃO

Os fatores que determinam a taxa e o grau de biodegradação (habilidade do corpo humano em reabsorver) das biocerâmicas de fosfato de cálcio ainda são praticamente desconhecidos e permanecem uma área de controvérsia e confusão. Algumas cerâmicas biodegradam e algumas não; algumas parcialmente, outras muito rapidamente, e outras muito lentamente; algumas não inicialmente, mas degradam após um período. Uma compreensão deste comportamento biodegradável diverso pode ser obtida considerando-se estes compostos sob dois pontos de vista; sua composição cristalina/química e sua estrutura como "material".

Além disso, acredita-se que existam dois caminhos diferentes para que ocorra a degradação: processos mediados por solução, ou seja, o implante se dissolve em soluções fisiológicas, e processos mediados por célula (fagocitose).

Conforme mencionado anteriormente, a maioria dos implantes atualmente em estudo são compostos de hidroxiapatita (HAp) ou tricálcio fosfato (TCP), ou combinações dos dois. Sabe-se de estudos mais antigos que o tricálcio fosfato dissolve mais rapidamente que a hidroxiapatita, em vários solventes. Portanto, entre biocerâmicas HAp-TCP com estruturas semelhantes, mas diferentes composições cristalina/química (devido a diferentes técnicas empregadas na preparação), as taxas de biodegradação devem ser diretamente proporcionais à quantidade de TCP da biocerâmica.

Um implante produzido de HAp inserido no osso poderá estar presente mesmo depois de um período de 3 a 4 anos da implantação. No entanto, um implante de TCP, por outro lado, é parcialmente reabsorvível, ou seja, TCP colocado em osso poderá desaparecer parcialmente dentro de um período de 6 a 15 semanas, dependendo de sua porosidade e sua estequiometria.<sup>[19]</sup>

Fatores inerentes ao material podem também afetar a biodegradação do implante e, em alguns casos, podem ser mais importantes que as considerações químicas tratadas no parágrafo anterior. A superfície de contato é, certamente, um fator importante na determinação das taxas de dissolução de qualquer material sólido, e a maioria dessas taxas são expressas em termos do peso dissolvido por unidade de área exposta. Porém, para materiais mais porosos fica mais difícil de se prever a biodegradação, pois há vários outros fatores envolvidos.

Apesar dos limitados conhecimentos dos fatores que controlam a biodegradação das cerâmicas de fosfato de cálcio em implantes, está claro que tanto a composição química quanto a estrutura do material tem grande importância.

As seguintes regras são aplicáveis:

- 1)Implantes de alta densidade, de HAp, TCP, ou mistura dos dois, demonstrarão pouca tendência a se biodegradar devido a sua pequena superfície de contato (apesar de pequena essa tendência não é nula, conforme comprovam os resultados do trabalho de VAN BLITTERSWIJK;<sup>[20]</sup>)
- 2)Implantes de TCP porosos degradam muito mais rapidamente que implantes de HAp porosos de estrutura bem semelhantes;

3)Dentro de certos limites, a presença de microporosidade pode ser um fator de promoção do processo de biodegradação;

4)Em relação ao comportamento biodegradável, as biocerâmicas podem ser parcialmente, totalmente ou não serem biodegradáveis, dependendo da estequiometria específica de cada composto.<sup>[19]</sup>

#### 1.5.4. PERFIL BIOLÓGICO<sup>[1]</sup>

O perfil biológico dos implantes de fosfato de cálcio que se tem notícia atualmente apresenta um quadro muito animador. Não ocorre toxicidade local ou sistêmica, não há resposta inflamatória nem de corpo estranho, há ausência de intervenção de tecido fibroso entre o implante e o osso e, o mais importante, há uma aparente habilidade de se ligar diretamente ao osso por um mecanismo que pode ser considerado de cimentação natural do osso.

Uma possível explicação se apóia na natureza química destes materiais; todos são compostos principalmente de íons de cálcio e fosfato, os mesmos íons que compõem a parte mineral do osso natural. Por isso, estes materiais, quando implantados no osso, são capazes de participarem no equilíbrio da solução sólida de fosfato de cálcio na sua superfície. Os íons de cálcio e fosfato necessários para estabelecer estes equilíbrios podem ser derivados do implante ou do osso envoltório, ou de ambos.

Diversos estudos realizados *in vitro* apóiam esta tendência. O efeito disto é que todos os materiais de implante de fosfato de cálcio se tornam recobertos com uma camada microscópica de apatita biológica pouco tempo depois da implantação no osso e, é desta camada que o perfil biológico genérico dos implantes de fosfato de cálcio é derivado.

Baseado nestas informações, a substância ligante ao osso observada na superfície destes implantes é muito semelhante em características à substância de cimentação do osso natural, a qual foi caracterizada como uma estrutura amorfa, altamente mineralizada, e rica em mucopolissacarídeos.

A inexistência de toxicidade local ou sistêmica é também devida à natureza química destes materiais, pois eles só podem liberar íons de cálcio e fosfato.<sup>[3]</sup>

#### 1.5.5. DESEMPENHO MECÂNICO DAS BIOCERÂMICAS DE FOSFATO DE CÁLCIO

O comportamento mecânico de biocerâmicas de fosfato de cálcio influencia fortemente suas possíveis aplicações como implantes. As resistências à compressão, à tração e à fadiga dependem do volume total do material ocupado pelos interstícios. Estes interstícios ou porosidade podem estar presentes na forma de micro-poros (diâmetro  $< 1 \mu\text{m}$ , devido à sinterização incompleta das partículas do material) ou na forma de macro-poros (diâmetro  $> 100 \mu\text{m}$ , produzido para permitir o crescimento ósseo).

A relação entre a resistência à compressão ( $\sigma_c$ ) e o volume total de poros ( $V_p$ ) é proposta por DE GROOT et al.<sup>[14,21]</sup>, conforme a seguinte equação:

$$\sigma_c(V_p) = 700 \times \exp(-5V_p) \text{ (MPa)}$$

A resistência à tração ( $\sigma_t$ ) depende fortemente da fração correspondente ao volume de microporosidades ( $V_{mp}$ ), conforme mostra a equação a seguir,

$$\sigma_t(V_{mp}) = 220 \times \exp(-20V_{mp}) \text{ (MPa)}$$

O fator de Weibull ( $n$ ) de implantes de HAP é baixo na presença de soluções fisiológicas ( $n=12$ ), que representa uma baixa segurança sob cargas de tração.

Consequentemente, as biocerâmicas de fosfato de cálcio podem ser utilizadas como implantes, na forma de:

- 1) Pós;
- 2) Peças pequenas, em locais nos quais os implantes não serão submetidos a carregamento mecânico, por exemplo, em implantes do ouvido médio;
- 3) Implantes odontológicos com reforço de ligas metálicas;
- 4) Revestimentos em implantes de ligas metálicas;

5)Implantes porosos com baixos níveis de carregamento, onde o crescimento ósseo atua como reforço do implante;

6)Fase bioativa em compósitos cerâmica bioativa/polímero.<sup>[14,21]</sup>

A tabela 1.9 mostra as propriedades mecânicas da hidroxiapatita e de alguns tecidos duros.

#### 1.5.6. ESTUDOS CLÍNICOS DE BIOCERÂMICAS DE FOSFATO DE CÁLCIO

##### 1.5.6.1. INTRODUÇÃO

Cerâmicas de fosfato de cálcio podem ser produzidas com propriedades finais bem próximas das propriedades dos tecidos duros, por exemplo, resistência mecânica acima de 5.000 Kg/cm<sup>2</sup> (comparado ao esmalte dentário = 3.500 Kg/cm<sup>2</sup>), macro-porosidades com valores variando de praticamente zero (equivalente ao esmalte dentário) a mais do que 50% (equivalente ao osso), taxas de degradação variando de 1 a 2% ao ano como para o osso cortical, e a 300% ao ano como para o osso esponjoso (poroso).

Devido a semelhança das biocerâmicas com a fase mineral do osso, estas se tornaram muito atrativas para a maioria das aplicações cirúrgicas.

Os experimentos realizados em animais, de aplicações clínicas específicas, tem como objetivo estudar e investigar as propriedades gerais de biocompatibilidade de um determinado material utilizado como implante, por exemplo, o comportamento na interface tecido\implante (com ou sem carregamento mecânico) e a descrição

biológica de processos de degradação.<sup>[17]</sup>

#### 1.5.6.2. BIOCERÂMICAS DE FOSFATO DE CÁLCIO COMO SUBSTITUTO DOS OSSOS

A técnica de substituição de tecidos ósseos, para a reparação de cavidades abertas causadas por traumas ou tumores, tem sido utilizada por quase um século.

Em 1913, MAGNUSSEN<sup>[18]</sup> utilizou "chifre de boi" como material substituto do osso em humanos. Entretanto, as proteínas presentes neste material causaram uma rejeição do enxerto pelo organismo.

EDBERT e FOWLER<sup>[19]</sup> utilizaram gesso para reparar defeitos ósseos, mas devido a uma reabsorção irregular do material pelo organismo, este material caiu em desuso.

As características relacionadas a reabsorção (biodegradabilidade) e as propriedades mecânicas são fatores de muita importância à serem considerados na determinação da estabilidade de implantes utilizados na reconstrução óssea.

As propriedades mecânicas de cerâmicas de fosfato de cálcio são atualmente o fator limitante na maioria das aplicações possíveis. Estes materiais diferem-se do ossos em 4 parâmetros importantes: módulo de elasticidade, resistência mecânica, vida em fadiga e modo de falha.

**Tabela 1.9 - Propriedades Mecânicas da Hidroxiapatita  
Sinterizada e de alguns Tecidos Duros.<sup>(4)</sup>**

| Temperatura<br>de<br>Sinterização | Resistência<br>à<br>Compressão<br>(MPa) | Resistência<br>à<br>Flexão<br>(MPa) | Resis-<br>tência<br>à<br>Torção<br>(MPa) | Módulo<br>de<br>Elasticidade<br>(GPa) |
|-----------------------------------|-----------------------------------------|-------------------------------------|------------------------------------------|---------------------------------------|
| 1150°C                            | 308 ± 46                                | 61 ± 8                              | 50 ± 7                                   | 44,3 ± 3,5                            |
| 1200°C                            | 415 ± 46                                | 104 ± 11                            | 62 ± 5                                   | 80,0 ± 6,4                            |
| 1250°C                            | 465 ± 58                                | 106 ± 10                            | 75 ± 4                                   | 85,1 ± 6,1                            |
| 1300°C                            | 509 ± 57                                | 113 ± 12                            | 76 ± 5                                   | 87,8 ± 6,0                            |

| Material         | Resistência à<br>Compressão<br>(MPa) | Resistência à<br>Tração<br>(MPa) | Módulo de<br>Elasticidade<br>(GPa) |
|------------------|--------------------------------------|----------------------------------|------------------------------------|
| Osso Cortical    | 88,3 - 163,8                         | 88,9 - 113,8                     | 3,88 - 11,7                        |
| Dentina          | 295                                  | 51,7                             | 18,2                               |
| Esmalte Dentário | 384                                  | 10,3                             | 82,4                               |

O módulo de elasticidade das biocerâmicas de fosfato de cálcio pode ser duas vezes maior que do osso, dependendo da porosidade. A resistência à compressão é comparável com a do osso. Contudo, as biocerâmicas de fosfato de cálcio são extremamente frágeis e possuem uma vida em fadiga inferior.

Adicionalmente, elas falham de uma maneira frágil sem que ocorra deformação. Isto pode ser considerado o maior problema para a utilização das biocerâmicas de fosfato de cálcio em áreas submetidas à carregamento mecânico do esqueleto humano. Muitas pesquisas são conduzidas atualmente, para que se consiga uma melhora nas propriedades mecânicas através da alteração da estequiometria dos compostos cerâmicos.

Biocerâmicas de fosfato de cálcio são amplamente utilizadas na substituição de tecidos ósseos nos campos da cirurgia plástica reparadora e odontológica. Dentre essas aplicações podemos destacar:

- enchimento de cavidades maxilo-faciais;
- reconstrução de mandíbulas ou maxilares debilitados, causados pela perda de dentição;
- reconstrução geral dos ossos da face e crânio;

#### 1.5.6.3. HIDROXIAPATITA EM PRÓTESES DE TRAQUÉIA

Várias próteses de traquéia vem sendo desenvolvidas atualmente e algumas delas tem sido aplicadas para uso clínico, porém, alguns problemas permanecem não resolvidos. Um destes

problemas é a incorporação do enxerto implantado e um outro problema é a obstrução no local de anastomose.

As consequências que surgem com a incorporação do material implantado são a ausência de epitelialização e a falta de crescimento interno do tecido que o cerca para dentro do enxerto.

Para se tentar solucionar estes problemas foi desenvolvida uma nova prótese traqueal biodegradável, consistindo de anéis de hidroxiapatita como cartilagem artificial traqueal, e um tubo de fibra de carbono revestido com colágeno no lugar do tubo traqueal.

Esta prótese foi implantada na traquéia cervical de cachorros.

Sendo realizado um exame morfológico este revelou, que o anel de hidroxiapatita foi firmemente fixado a cartilagem traqueal, através de um implante de tecido cartilaginoso dentro dos macroporos da hidroxiapatita.<sup>[22]</sup>

#### **1.5.6.4. DEPOSIÇÃO DE HIDROXIAPATITA EM LIGAS METÁLICAS COMO REVESTIMENTO DE IMPLANTES**

O conceito de ligação biológica dos implantes que são solicitados mecanicamente foi desenvolvido nas últimas décadas como uma alternativa às dificuldades associadas com a implantação a longo prazo usando de técnicas de impacto, fixação mecânica e cimento acrílico para a estabilização.

A ligação direta osso/implante fornece, em teoria, uma interface biológica que pode promover uma transferência de carga favorável, e uma remodelação óssea mais aceitável. Se tais dispositivos serão ou não bem sucedidos a longo prazo ainda não foi determinado.

Utilizaram-se próteses de liga Ti-6Al-4V revestidas com hidroxiapatita,<sup>[23]</sup> com uma macrotextura de superfície para favorecer a ligação na interface implante/osso, através de crescimento de tecido ósseo para dentro dos revestimentos porosos.

Os resultados indicaram que os implantes revestidos de hidroxiapatita apresentaram valores sensivelmente maiores de resistência mecânica e rigidez da interface, quando comparados com implantes não revestidos, do mesmo material.<sup>[23]</sup>

#### 1.5.6.5. CONTRIBUIÇÃO DA HIDROXIAPATITA PARA O AUMENTO DA FORÇA DE LIGAÇÃO ADESIVA DE POLÍMEROS COM OS TECIDOS ÓSSEOS

Os polímeros  $\alpha$ -2-cianoacrilato tem sido utilizados na restauração experimental de fraturas em ossos.

Com isso se determinou que uma concentração ideal de hidroxiapatita aumenta sensivelmente a força de ligação na interface osso/cianoacrilato, de uma forma comparável aos materiais reforçados utilizados para a substituição do osso.<sup>[24]</sup>

#### 1.5.6.6. COMPORTAMENTO DE GRÂNULOS DE TCP e HAP NA RECUPERAÇÃO DE DEFEITOS ÓSSEOS<sup>[17]</sup>

Grânulos de HAp e TCP foram implantados em diferentes cavidades ósseas na mandíbula de ovelhas, para verificar o crescimento ósseo e o comportamento "in vivo" destes materiais.

As biocerâmicas utilizadas apresentavam as seguintes características:

- HAp sinterizada, não reabsorvível, com tamanho dos grânulos variando de 0,9 a 1,2 mm, apresentando poros homogêneos na faixa de 300-500  $\mu\text{m}$ ;
- TCP reabsorvível, com tamanho de grânulos de 0,7 a 1,4 mm e, 60% de porosidade com tamanho dos poros de 200-400  $\mu\text{m}$ ;

Os resultados deste estudo<sup>[17]</sup> mostraram, que:

- Estas formas de HAp e TCP são totalmente biocompatíveis;
- Nesta forma e tamanho somente os grânulos de TCP induzem um crescimento ósseo, num curto espaço de tempo e, os grânulos de HAp falham no reparo das cavidades e na regeneração óssea;
- Inicialmente, ocorre uma deposição óssea na superfície dos grânulos de TCP, em seguida, o processo de degradação é acionado, de modo que, depois de 1 ano de implantação não foi detectado a presença de nenhum grânulo nos tecidos ósseos formados;

Concluindo, pode-se dizer que estes materiais, quimicamente compostos dos mesmos elementos (Ca, H, O e, P) da parte mineral dos ossos, mostraram comportamento diferentes, no início e no final da regeneração óssea. A HAp não interagiu com o organismo, não

induzindo nenhum crescimento ósseo nas cavidades, pela falta da liberação dos íons pela cerâmica. A falta de grânulos de HAp nos fluidos biológicos é consequência da resistência coesiva insuficiente das partículas.

Finalmente, os grânulos de HAp são biocompatíveis, mas não induziram nenhum crescimento ósseo, no período observado, ao passo que os grânulos de TCP são osteoindutores.

#### 1.5.6.7. EFEITO DA MACROPOROSIDADE PARA SUBSTITUIÇÃO ÓSSEA DE CERÂMICAS DE FOSFATO DE CÁLCIO

Cerâmicas de fosfato de cálcio são gradualmente substituídas pela formação de tecidos ósseos. O fenômeno da bioatividade em cerâmicas de fosfato de cálcio inclui as etapas de degradação química e física; formação por precipitação de uma nova fase sólida (cristais de carbonato de apatita); e formação de tecido ósseo na superfície.

Numerosos estudos<sup>[25]</sup> tem demonstrado a necessidade da existência de macroporos maiores do que 200  $\mu\text{m}$ , para ocorrer crescimento ósseo para o interior dos poros, contudo, este parâmetro é determinado mais por comparação com a estrutura dos ossos, do que um resultado científico.

O objetivo do estudo<sup>(25)</sup> realizado foi comparar o desempenho de 3 materiais com diferentes níveis de porosidade, implantados no osso cortical de cachorros. Os materiais estudados foram:

- BCP (60% HAp e 40% TCP), com poros de 100  $\mu\text{m}$ ;
- BCP com poros de 400-600  $\mu\text{m}$ ;
- Hidroxiapatita "coralline" com poros de 100  $\mu\text{m}$ ;

As biópsias são realizadas entre 2 semanas e 32 semanas após a implantação, comparando-se as 3 espécies diferentes de cerâmicas sob as mesmas condições experimentais.

Os resultados obtidos demonstraram que, para poros grandes, depois de umas duas semanas de implantação, pôde-se observar uma matriz mineralizada no interior dos poros em contato com o osso hospedeiro. Estas áreas continham osteoblastos e osteócitos.

Antes de 3 meses a profundidade do implante (3-5 mm) com tamanho de poros (400-600  $\mu\text{m}$ ) são invadidos por um tecido ósseo recém formado, bem mineralizado. No mesmo tempo, os implantes de BCP com microporos (100  $\mu\text{m}$ ) e os implantes de HAp "coralline" não são ocupados por nenhum tecido ósseo.

Entre 5 e 7,5 meses a degradação prossegue para as cerâmicas BCP; no entanto, a cerâmica HAp "coralline" apresenta mais estabilidade, pouca reabsorção e sem nenhuma modificação na superfície dos poros.

Estes resultados indicam que tamanhos de macroporos acima de 100  $\mu\text{m}$  são eficientes para a ocorrência de crescimento ósseo para o interior dos poros.

Depois de 3 meses nenhuma diferença foi observada nas 3 espécies de implantes, mas o BCP apresentou uma reabsorção parcial na substituição óssea.

A HAp "coralline" foi a menos reabsorvida e modificada as custas do processo de degradação, resultando numa quantidade pequena de tecido ósseo formado.

## CAPÍTULO 2

### PROPOSIÇÃO

Muitos estudos sobre métodos de síntese da hidroxiapatita vem sendo realizados atualmente com o objetivo de se determinar a influência das muitas variáveis envolvidas nos métodos, uma vez que o sucesso da obtenção do pó de hidroxiapatita com características desejáveis de biocompatibilidade e de processamento cerâmico depende fortemente do interrelacionamento e controle dessas variáveis de processo.

Para este trabalho foi elaborado um plano de estudos em que se pudesse assimilar conceitos fundamentais relacionados com os materiais cerâmicos avançados, especificamente as biocerâmicas.

Os principais objetivos do presente trabalho são:

- 1) Seleção de um método de síntese para a obtenção de pós de hidroxiapatita, que apresente um alto rendimento, que seja de simples execução, reprodutível e de fácil controle.
- 2) Execução deste método escolhido, sem a introdução de modificações, com a finalidade de avaliar as potencialidades do método.
- 3) Emprego de várias técnicas para a caracterização de materiais cerâmicos.

4) Estudo e compreensão dos meios pelos quais as condições de síntese (temperatura, concentração dos reagentes e pH) alteram as características finais do pó, que é produzido pelo método de síntese adotado.

5) Introdução de modificações nas condições de síntese com o objetivo de exercer um rigoroso controle, reproduzível, nas características do pó resultante, que irão adequar o seu emprego como um biomaterial.

6) Conformação dos pós, através de um processo de compactação uniaxial monitorado, verificando a influência das características do pó no processo e nos compactos cerâmicos a serem obtidos.

7) Sinterização dos compactos cerâmicos "verdes", analisando a influência das condições de sinterização no produto final.

8) Comparação com os dados encontrados na literatura, os valores obtidos da densidade aparente, dureza e tamanho de grão, obtidos através do método de Arquimedes, ensaio de micro-dureza Vickers e, do método da intercepção linear.

9) Análise da microestrutura das biocerâmicas obtidas, a fim de identificar as fases presentes na matriz cerâmica, e medir alguns parâmetros básicos, tais como: tamanho de grão e porcentagem volumétrica de fases.

## CAPÍTULO 3

### OBTENÇÃO DOS PÓS DE HIDROXIAPATITA

#### 3.1. INTRODUÇÃO

O osso humano é constituído, na sua maior parte, de sais minerais, dos quais a hidroxiapatita ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 \equiv (\text{HAp})$ ), é o mais importante. Além da HAp outros sais também estão presentes, como por exemplo, o carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ). Devido ao fato dos íons  $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{PO}_4^{-3}$  e  $\text{OH}^-$  poderem ser substituídos por outros grupos de elementos químicos na preparação de materiais correlatos a HAp, um vasto número de sais tem um elevado potencial, como material de partida, na obtenção de biocerâmicas.<sup>[12]</sup>

Neste trabalho, descreve-se um processo de síntese de pós de hidroxiapatita, com características ótimas de biocompatibilidade e processamento cerâmico.

Após a obtenção dos pós pode-se conformar e processar, de acordo com a aplicação, cerâmicas de HAp policristalina, em duas variações estruturais; altamente porosa ou densamente sinterizada. Ambas variações apresentam excelente biocompatibilidade depois de implantadas. As cerâmicas porosas, com porosidade acima de 60%, são completamente convertidas para tecido ósseo natural; porém, a aplicabilidade deste material é restrita à regiões estáticas que não sejam tensionadas, por causa do baixo limite de resistência à

tração do material. As cerâmicas densamente sinterizadas, conforme relatado em estudos anteriores,<sup>[26]</sup> continuam a apresentar excelente biocompatibilidade, embora em implantações, quando utilizada em peças longas, a HAp não se converta em tecido ósseo natural.

Os requisitos básicos para a formação de um pó cerâmico com características adequadas aos processos de compactação e sinterização se baseiam num controle rigoroso do processo de síntese que permita obter partículas de HAp com composição estequiométrica bem definidas, muito finas e com uma distribuição granulométrica estreita; propriedades que também tornam o material muito adequado para usos como cerâmica biocompatível.

Para satisfazer os requisitos anteriores, um processo de obtenção por via úmida é geralmente favorecido e tem sido utilizado com bastante frequência pela comunidade científica, apresentando os melhores resultados na síntese de pós de HAp.

A formação de HAp por precipitação em solução aquosa tem sido o tema de numerosas investigações científicas.

Quando se utiliza um processo de obtenção de pós por via úmida é necessário bastante cuidado para se obter um controle preciso da estequiometria das partículas.

As condições necessárias para se obter partículas com composição estequiométrica bem definida, podem não ser compatíveis com as condições requeridas para se obter pós com as melhores características de processamento.

Uma das principais desvantagens dos métodos de síntese de pós de HAp por via úmida, é que este método geralmente resulta em pós com partículas aglomeradas, devido a tensão superficial da água. Estes aglomerados ao se consolidarem formam grânulos, que representam uma característica completamente indesejável para um pó cerâmico.

A presença de aglomerados em pós, que irão ser utilizados no processamento de cerâmicas, é apontado como uma das principais causas, que levam a existência de defeitos estruturais no produto final, pelo fato dos aglomerados inibirem o processo de densificação do material durante a sinterização.

Os métodos de síntese por via seca não apresentam os problemas de aglomeração dos métodos por via úmida; porém, estes métodos geralmente não permitem a obtenção de pós com composição estequiométrica bem definida para as partículas do pó cerâmico, além de um difícil controle das condições de síntese.<sup>[27]</sup>

Diversos métodos tem sido propostos para a obtenção de HAp através da reação de soluções aquosas salinas.

### 3.2. MÉTODOS DE SÍNTESE

ASADA et al.<sup>[28]</sup> produziram pós de HAp sob condições alcalinas, segundo a reação:



As condições de precipitação relacionadas com a reação, citada anteriormente, são facilmente controláveis, permitindo obter pós de HAp de excelentes características para os processos de compactação e sinterização.

Como desvantagem pode-se citar que a reação, por ocorrer em meio alcalino, necessita de uma quantidade excessiva de hidróxido de amônio (amônia) para a ajustagem do pH, tornando necessário lavar e enxaguar várias vezes o precipitado resultante com uma grande quantidade de água, para se eliminar o nitrato de amônio formado e a amônia residual.

AKAO et al.<sup>[28]</sup> produziram pós de HAp a partir da reação:

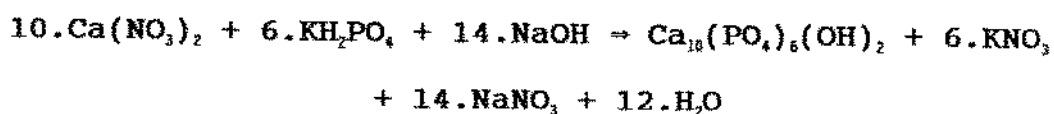


Pelo fato do hidróxido de cálcio ser pouco solúvel em água e a concentração dos íons ortofosfato depender sensivelmente do pH, as reações de precipitação envolvem a dissolução do hidróxido de cálcio, a difusão das espécies iônicas (tais como o íon  $\text{Ca}^{2+}$  e os íons hidróxido) e a hidrólise dos íons ortofosfato.

Todas essas considerações resultam, num grau elevado de complexidade, o controle das condições da reação, para obter os pós de HAp com as características desejadas. Entretanto, este método de síntese é apropriado para uma produção industrial de pós de HAp, principalmente pelo motivo de somente a água ser formada como subproduto da reação química.<sup>[28]</sup>

Partindo de pós de HAP obtidos pela reação citada anteriormente, AKAO et al.<sup>[28]</sup> avaliaram as propriedades mecânicas das cerâmicas resultantes, sem no entanto, elucidar a correlação existente entre as condições de precipitação e as propriedades finais dos pós.

HAYEK et al.<sup>[29]</sup> propuseram um outro método de precipitação para a obtenção da hidroxiapatita cristalina, partindo de soluções extremamente diluídas, segundo a reação:

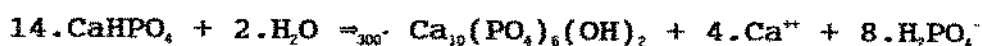


Em relação a reação de síntese, citada acima, pode-se dizer que esta, para se completar, necessita de um longo período de tempo, e que as condições que envolvem a síntese apresentam um alto grau de complexidade, dificultando muito qualquer tentativa de controle dos parâmetros dos pós resultantes dessa reação.

PERLOFF e POSNER<sup>[30]</sup> propuseram obter hidroxiapatita a partir das reações de hidrólise de fosfato monohidrogênio de cálcio:



ou



A partir destas reações de hidrólise obtém-se um composto muito bem cristalizado, com um alto grau de pureza química. As

reações são bem simples e a hidrólise de fosfato monohidrogênio de cálcio à hidroxiapatita é realizada num sistema fechado.

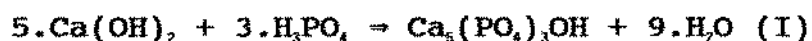
A principal desvantagem deste método é a pequena quantidade de material que se obtém de cada hidrólise, em função do baixo rendimento desta reação.

### 3.3. SÍNTESE DOS PÓS

Inicialmente, foram reproduzidos 2 métodos de síntese entre os apresentados anteriormente, sem nenhuma modificação nas condições de precipitação, com o objetivo de comparar os resultados obtidos com os relatados na literatura e escolher o melhor em termos de simplicidade de execução, praticidade, rendimento e controle das variáveis envolvidas no processo.

Após, foi adotado um dos métodos testados e se iniciou o estudo e desenvolvimento deste, objetivando alcançar o controle dos parâmetros dos pós a serem obtidos.

Primeiro, testou-se o método de síntese por via seca, proposto por AKAO et al.<sup>[28]</sup>,



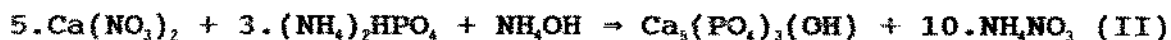
A síntese da HAp foi feita pela adição controlada e lenta de ácido fosfórico concentrado, comercial, numa massa de hidróxido de cálcio bem seca. Misturou-se bem a pasta formada, até a obtenção de um pó. Em seguida, acertou-se o pH do pó para 7 e aqueceu-se o

mesmo para a eliminação da água residual, ou mesmo para evaporar o excesso de ácido. Finalmente, o pó obtido foi calcinado a 1000°C por 4 horas.

Com a execução desse método pode-se constatar que as condições inerentes à síntese envolvem um grau elevado de complexidade, se tornando inviável o desenvolvimento de modificações para um controle da reação, que venham a fornecer pós com características desejáveis.

Os pós obtidos por este método de síntese apresentaram características totalmente contrárias às requeridas para se obter cerâmicas sinterizadas, ou seja, partículas de tamanho elevado, ampla distribuição granulométrica, partículas aglomeradas, composição estequiométrica incorreta, etc.

O segundo método de síntese testado foi por via úmida, proposto por HAYEK e NEWSELY<sup>(31)</sup>,



Neste método, a precipitação da HAp foi feita pela mistura em quantidades estequiométricas de soluções de  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  a 1M e de  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  a 1M em presença de amônia com pH 12, preparadas em água livre de  $\text{CO}_2$ , para evitar a formação de carbonato de cálcio na precipitação.

A precipitação foi realizada sob agitação constante na temperatura ambiente e, após o término da adição contínua dos reagentes, a suspensão do precipitado foi mantida numa temperatura de aproximadamente 50°C por 30 minutos, para que a reação se completasse totalmente, e deixada esfriar até a temperatura ambiente. O excesso de sobrenadante foi separado por decantação e depois filtrado em funil de Büchner com sucessivas lavagens com H<sub>2</sub>O livre de CO<sub>2</sub>, para se eliminar o nitrato de amônio formado como subproduto.

Após a filtração, o precipitado foi deixado secar, por passagem de ar, até adquirir o aspecto de um creme consistente.

O creme foi retirado do funil, deixado secar sob vácuo, até adquirir a forma de pó e em seguida calcinado a 700°C por 1,5 horas.

Os pós obtidos por este método não apresentaram características adequadas ao processamento cerâmico, conforme será ilustrado posteriormente, com mais detalhes nas micrografias e nos difratogramas de raios-X, mas as condições de precipitação são muito mais simples e fáceis de controlar, comparando-se com o primeiro método de síntese por via seca testado.

A massa de HAp por esse método, calculado segundo a teoria, seria de 16,75 g de HAp (100%). A massa da HAp obtida na realização do método foi de 15,43 g; portanto, com um rendimento de 92,1%, o que vem comprovar que o método é muito eficiente, viável e de fácil execução. Todos esses motivos, mais o fato dos reagentes exigidos na síntese, serem comerciais, fáceis de encontrar no mercado e de

custos razoáveis, nos levaram a adotar este método para ser estudado mais profundamente e desenvolvido em todas as suas etapas, com a finalidade de obter pós com as características favoráveis a compactação, sinterização e biocompatibilidade.

### 3.3.1. SÍNTESE DOS PÓS COM AS CONDIÇÕES DE PRECIPITAÇÃO MODIFICADAS

A precipitação da HAp foi realizada segundo o método II, pela mistura em quantidades estequiométricas de soluções de  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  a 1M e de  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  a 0,25M em presença de hidróxido de amônio num pH igual à 12, preparadas com água livre de  $\text{CO}_2$ , para evitar a formação de carbonato de cálcio na precipitação.

A precipitação foi feita pela adição controlada de porções constantes da solução de  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  na solução de  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ , sob agitação constante na temperatura de 70°C. Após o término da adição dos reagentes, o excesso de sobrenadante da suspensão foi retirado e o precipitado resultante foi rapidamente filtrado à vácuo em funil de Büchner, para evitar o crescimento dos cristais e, lavado em seguida com sucessivas porções de  $\text{H}_2\text{O}$  aquecida, para eliminar o nitrato de amônio formado como subproduto.

O precipitado foi vertido e agitado em acetona (substância menos polar do que a água), suficiente para a formação de sobrenadante. Esta substituição da água por substâncias menos polares foi realizada com o objetivo de minimizar a tensão superficial, responsável pela adesão entre as partículas do pó,

responsável pela formação de agregados nos pós.

Após a filtração do precipitado, este foi novamente vertido e agitado em acetona, com as mesmas considerações anteriores.

O precipitado foi novamente filtrado à vácuo em funil de Büchner e, em seguida, vertido e agitado em éter de petróleo (substância mais apolar).

Após a filtração do precipitado, este foi novamente vertido e agitado em éter de petróleo e, em seguida filtrado à vácuo em funil de Büchner e, em seguida, deixado secar, por passagem de ar, até adquirir o aspecto de pó.

O pó foi colocado em estufa, a uma temperatura de  $\approx 130^{\circ}\text{C}$  por 30 minutos e, em seguida calcinado a  $900^{\circ}\text{C}$  por 3 horas, para promover a cristalização do material.

A temperatura e o tempo de calcinação estão de acordo com a referência (32).

### 3.4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A HAp (pentacálcio monohidroxiortofosfato) é um "ortofosfato de cálcio" estável em meios neutros e alcalinos.

Sua preparação a partir de soluções aquosas na forma pura é difícil, porque na reação de precipitação o íon monohidrogênio fosfato ( $\text{HPO}_4^{2-}$ ) sempre tende a se formar, originando o tetracálcio monohidrogênio trifosfato, segundo as reações a seguir:



Dessa forma, o "tetracálcio monohidrogênio trifosfato",  $\text{Ca}_4\text{H}(\text{PO}_4)_3 \cdot 2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , que apresenta uma estrutura cristalina similar a apatita, pode ser formado sozinho ou parcialmente no lugar da HAp. Este precipitado transforma-se em  $\beta$ -tricálcio fosfato durante o processo de calcinação.

Estas dificuldades podem ser superadas pela realização da precipitação à temperatura ambiente em um meio de pH suficientemente alto, para que a concentração de  $\text{HPO}_4^{2-}$  não exceda a concentração de  $\text{PO}_4^{3-}$ , pelo emprego de amônia facilmente eliminada após a precipitação. O uso de água livre de  $\text{CO}_2$  faz com que haja uma diminuição da concentração do íon  $\text{HPO}_4^{2-}$ , pois o  $\text{CO}_2$ , aumenta a solubilidade do  $\text{CaHPO}_4$ , liberando o íon  $\text{HPO}_4^{2-}$ .<sup>[31]</sup>

Os cuidados evidenciados acima são necessários para fazer com que o meio de reação apresente um pH alto, permitindo que a solução de fosfato se transforme no sal de cálcio possibilitando a obtenção de um produto homogêneo.

Em relação ao método de síntese utilizado, pode-se dizer que a utilização de uma solução de cloreto, no lugar do nitrato, pode resultar, durante a calcinação, na formação de cloreto de amônio como subproduto e a cloroapatita.

Apesar da possibilidade da formação de uma série de compostos de fosfato de cálcio com estrutura cristalina semelhante e estequiometria próxima a da HAp, durante a síntese deste material, por reação de precipitação a partir de soluções aquosas, os resultados deste trabalho mostram que o controle do pH, da adição dos reagentes, da temperatura e da concentração, durante o processo de precipitação, podem eficazmente evitar esta possibilidade, resultando numa HAp com a razão de Ca/P muito próxima do valor teórico de 1,67. Neste trabalho, seguindo as considerações anteriores, a HAp obtida apresentou uma razão Ca/P igual à 1,69.

Os pós de HAp obtidos pelo método de síntese II modificado apresentaram características favoráveis ao processamento cerâmico. Dentre essas características pode-se destacar a evolução em relação ao tamanho das partículas, ou seja, com as modificações introduzidas, houve uma redução drástica nas dimensões das partículas, comparando-se com as partículas obtidas pelo método original.

### 3.5. COMENTÁRIOS FINAIS

Durante o decorrer da síntese de HAp por precipitação em solução aquosa, pela reação entre os íons  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{PO}_4^{3-}$ , foi observado claramente que a suspensão muda significativamente suas propriedades.

Quando se iniciou a precipitação, que a quantidade dos íons  $\text{PO}_4^{3-}$  em relação a quantidade dos íons  $\text{Ca}^{+2}$  em solução é pequena, a suspensão visualmente era branca, translúcida, com viscosidade aparentemente semelhante à água e com o precipitado formado suspenso. Com a continuidade da reação, a suspensão tornou-se cada vez mais branca e opaca com sensível aumento de viscosidade, alterando seu aspecto inicial para um aspecto gelatinoso.

Em determinada etapa da precipitação (sub-estequiométrica), a suspensão se apresenta como um gel branco e bem viscoso, aonde não se nota a presença de precipitados suspensos, mas apenas a presença de uma massa branca homogênea. Posteriormente, continuando a adição, ou seja, a reação, a massa coagula, possivelmente ao ser atingida a proporção estequiométrica entre os íons  $\text{Ca}^{+2}$  e  $\text{PO}_4^{3-}$ , e a suspensão volta a ser fluida, com uma aparência de grãos do pó formado suspenso no líquido.

Pode-se ainda mencionar que o comportamento descrito anteriormente foi mais evidenciado quando da realização do método II sem modificações. Quando esse método foi modificado em relação as condições de precipitação, o comportamento da suspensão foi o mesmo, mas sem tanta evidência.

## CAPÍTULO 4

### PROCESSAMENTO CERÂMICO

#### 4.1. INTRODUÇÃO

Para se obter cerâmicas densas de fosfato de cálcio, os processos mais comuns usam técnicas de compactação de pó a alta pressão, produzindo o que se chama "corpo verde", o qual é, em seguida, sinterizado à temperaturas entre 1100°C e 1300°C (temperaturas relativamente inferiores ao ponto de fusão dos materiais) para produzir o material cerâmico denso, sendo que os melhores resultados foram obtidos para temperatura de sinterização maiores que 1100°C <sup>[33]</sup> e 1150°C. <sup>[32]</sup>

Obtém-se um melhor resultado, em termos de densificação e minimização de defeitos estruturais, usando-se outras técnicas de compactação, tais como: prensagem isostática e prensagem isostática à quente (HIP).

Estas técnicas de consolidação do pó, mencionadas anteriormente, produzem produtos com características estruturais próprias, que apenas por estas técnicas, comum às áreas da metalurgia do pó e processamento cerâmico, são possíveis de se obter.

Dentre algumas dessas características estruturais podemos citar, como exemplo, a porosidade, a qual, através do processamento do pó (compactação) e das condições de sinterização, é perfeitamente controlável de acordo com objetivos pré-determinados; e a distribuição de tamanho de grão, a qual é um parâmetro fundamental que influencia fortemente as propriedades mecânicas do produto final.

Um outro método de fabricação de cerâmicas é a prensagem a quente (hot-pressing). Outro processo desenvolvido para a obtenção de cerâmicas, envolve a precipitação do fosfato de cálcio em solução aquosa e a coleta e moldagem do precipitado ainda úmido. Após a secagem, o material é sinterizado.

Os métodos usados para preparar cerâmicas porosas de fosfato de cálcio levam em conta que o tamanho mínimo de poro necessário para ocorrer efetivo crescimento de osso, no interior da cerâmica porosa, é aproximadamente  $100\text{ }\mu\text{m}$ .<sup>[11]</sup> O processo mais usado consiste em homogeneizar os pós de fosfato de cálcio com partículas de naftaleno de tamanho apropriado, seguido por compactação da mistura para produzir o "corpo verde". A remoção do naftaleno é efetuada por sublimação, que deixa uma estrutura macro-porosa, cuja integridade é mantida através da etapa de sinterização. Outro método se baseia na decomposição do peróxido de hidrogênio para gerar uma estrutura cheia de poros.

Um novo método de troca hidrotérmica para produzir réplicas de fosfato de cálcio a partir de estruturas de corais marinhos (carbonato de cálcio) foi desenvolvido. Neste processo as estruturas de corais marinhos são aquecidas até altas temperaturas na presença de uma solução aquosa de fosfato. Esta mistura proporciona o meio necessário para que ocorra uma troca, na qual o carbonato é substituído no coral pelo fosfato. Dependendo da espécie do coral utilizado, da temperatura e do tempo de processo, se produz hidroxiapatita e tricálcio fosfato.<sup>[19]</sup>

Um dos objetivos deste trabalho foi a obtenção de cerâmicas densas por intermédio de um processo de compactação otimizado, partindo dos pós de hidroxiapatita obtidos, conforme detalhado no capítulo 3.

## 4.2. COMPACTAÇÃO DOS PÓS

### 4.2.1 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

O processo de compactação tem como objetivo principal consolidar os pós numa forma pré-estabelecida, que segue a forma da cavidade interna das matrizes utilizadas.

As técnicas mais utilizadas atualmente, para a compactação dos pós são:

- 1)Prensagem uniaxial à seco em matriz de aço;
- 2)Prensagem à quente (Hot-pressing);
- 3)Prensagem isostática;
- 4)Prensagem isostática à quente (HIP);
- 5)Extrusão;

Dentre essas técnicas a mais utilizada devido à sua praticidade e simplicidade de execução, é a prensagem uniaxial à seco em matriz de aço com cavidade cilíndrica. Essa técnica quando se toma certos cuidados básicos, fornece compactos com densidade bem uniforme.

Devido ao fato que esta técnica foi a utilizada neste trabalho, será a única a ser abordada.

O método de prensagem à seco, é aplicado para a produção de cerâmicas técnicas, através da compactação de pós cerâmicos em uma matriz metálica sobre a ação de altas pressões. Neste método a umidade contida nos pós pode variar de 0% à 4%, raramente ultrapassando esta faixa.

Como em todos os métodos de conformação de pós, a prensagem à seco tem como objetivo principal, consolidar os pós numa forma pré-estabelecida e consequentemente diminuir as distâncias intergranulares.<sup>[34]</sup>

Através da aplicação da pressão de compactação, as partículas são empacotadas e agregadas. Quando as partículas se encontram empacotadas, elas estão numa situação que se encontram apenas justapostas, sendo necessária uma ligação mais íntima entre elas; que se consegue com o processo de sinterização.<sup>[35]</sup>

Num grupo de partículas com o mesmo tamanho, vários tipos de empacotamento são possíveis, como ilustrado na figura 4.1.

No processo de compactação uniaxial, existem 2 punções (um inferior e outro superior) que comprimem o pó, podendo atuar de duas maneiras distintas:

- 1) Apenas um dos punções é móvel (matriz com única ação);
- 2) Ambos punções são móveis (matriz com dupla ação);

A matriz de compactação com dupla ação dos punções, devido à maior eficiência de prensagem, resulta numa melhor distribuição de densidade do compacto, minimizando as possíveis variações na contração volumétrica e resistência mecânica das cerâmicas após a sinterização.

A precisão dimensional de uma cerâmica é dependente de alguns fatores, dentre os quais: a contração volumétrica inerente a composição do material, o tamanho e a distribuição granulométrica das partículas, a densidade à verde do compacto e, o ciclo de aquecimento e resfriamento na sinterização.<sup>[34]</sup>

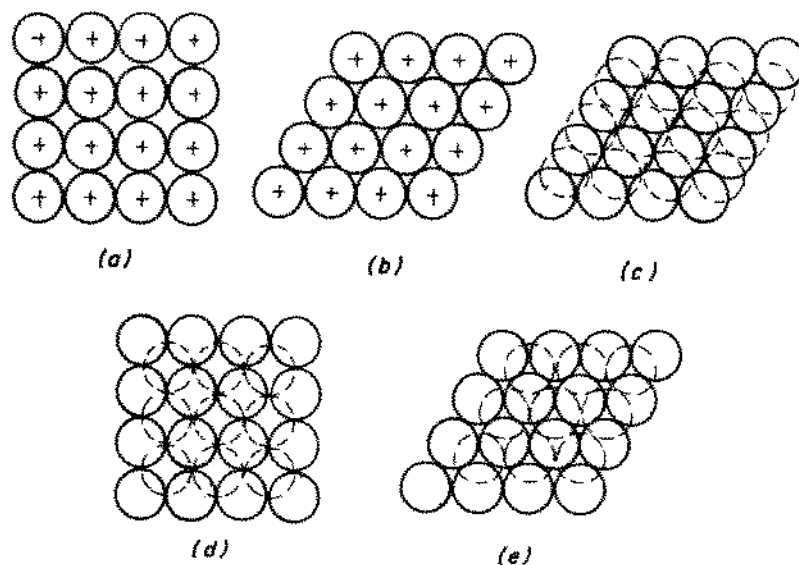


Figura 4.1 - Alguns tipos possíveis de empacotamento de partículas esféricas com o mesmo tamanho.<sup>[36]</sup>

- a) Empacotamento cúbico  $\Rightarrow$  47,64% de vazios;
- b) Empacotamento com escalonamento simples  $\Rightarrow$  39,55% de vazios;
- c) Empacotamento com escalonamento duplo  $\Rightarrow$  30,20% de vazios;
- d) Empacotamento piramidal  $\Rightarrow$  25,95% de vazios;
- e) Empacotamento tetraédrico  $\Rightarrow$  25,95% de vazios;

No presente trabalho projetou-se um dispositivo de compactação, com camisa flutuante para simular o processo de prensagem numa matriz com dupla ação dos punções (prensagem em ambas extremidades), devido a limitação existente no equipamento que será utilizado na prensagem.

No processo de prensagem, quanto maior for a pressão de compactação aplicada, maior será a densidade à verde dos compactos e, conseqüentemente maior será a resistência mecânica destes, devido, ao acréscimo na área de contato entre as partículas do pó. A densidade à verde também é influenciada pela dureza e forma das partículas dos pós.<sup>[37]</sup>

A distribuição de densidade à verde é muito dependente da razão entre a altura e o diâmetro (L/D) do compacto. Se a razão L/D for diminuída a variação de densidade é minimizada. Experimentalmente, tem-se determinado que valores de  $L/D \approx 1,5$ ; resultam numa boa distribuição de densidade à verde nos compactos.<sup>[35,38]</sup>

#### 4.2.2. DESCRIÇÃO DO FERRAMENTAL NECESSÁRIO AO PROCESSO

O ferramental utilizado na técnica de consolidação dos pós pode estar submetido, dependendo das condições e frequência de operação, a flambagem, deflexões, cargas cíclicas e tensões térmicas consideráveis, surgidas devido as limitações de folga, velocidade de compactação e do atrito surgido, em especial na etapa de ejeção do compacto cerâmico. Tudo isto pode causar uma falha

prematura ou um desgaste excessivo, comprometendo um ferramental, que exige um alto custo para ser fabricado. Portanto, torna-se necessário uma cuidadosa análise do sistema de fabricação em termos de tensão x deformação efetivas.

Para exemplificar, num ferramental típico se destacam as seguintes peças:

1) **Matriz** → controla as formas do contorno e dimensões externas do produto final. Em geral, para serem construídas dependem do valor da pressão máxima de compactação.

Durante o desenvolvimento da compactação, assume-se que o pó transmita pressão em todas as direções na matriz.

2) **Punções** → suportam toda a força de compressão necessária ao processo de compactação.

#### 4.2.3. COMPORTAMENTO DOS PÓS DURANTE A COMPACTAÇÃO

Quando pós cerâmicos são prensados numa matriz de aço, os compactos resultantes geralmente apresentam um nível de resistência mecânica, suficiente para que eles sejam manipulados, sem que ocorra fratura nos mesmos. A resistência à verde dos compactos está relacionada com a dureza dos pós, ou seja, pós mais duros em relação a pós mais "moles", apresenta após a compactação uma menor resistência mecânica, considerando-se a mesma força de compactação aplicada.

SEELIG e WULFF,<sup>[32]</sup> descrevem qualitativamente um postulado, o qual define uma série de estágios, que representam os processos que ocorrem quando uma coluna de pós soltos são compactados no interior de uma matriz.

O primeiro estágio (início da compactação) se caracteriza pelo aumento da área de contato entre as superfícies das partículas do pó, conforme a força de compactação é aplicada, eliminando consequentemente os vazios e/ou folgas entre as partículas. Este estágio é chamado de empacotamento dos pós, no qual, como já foi mencionado anteriormente, os vazios existentes na coluna dos pós, decorrente de um empilhamento aleatório, são eliminados.

O segundo estágio envolve o "amarramento mecânico" das partículas, evoluindo conforme se aumenta a força de compactação. Com isso, pode-se conduzir o pó ao terceiro estágio, no qual as partículas vem à fraturar, sob a aplicação da carga de prensagem, resultando em pequenos fragmentos. Este estágio final é considerado por muitos pesquisadores, como o mais importante da compactação de pós cerâmicos.

Segundo SEELIG e WULFF,<sup>[32]</sup> os 3 estágios não são claramente distintos, mas sim sobrepostos.

Com o aumento da intensidade da força de compactação aplicada, há um aumento sensível da densidade, e consequentemente, há uma diminuição da porosidade.

A relação existente entre a força de compactação aplicada, e a densidade ou a porosidade do pó compactado, tem sido estudada por um amplo número de pesquisadores. As pesquisas se concentram na direção de se estabelecer um modelo matemático confiável, entre a pressão de compactação e a densidade relativa média.

As equações existentes relacionando a pressão de compactação e a densidade relativa foram cuidadosamente revistas por BOCKSTIEGEL e HEWING.<sup>[37]</sup>

A primeira relação, extremamente cotada, entre a pressão e a densidade na compactação, foi sugerida por M. YU BALSHIN,<sup>[37]</sup>

$$\ln P = A \times V + B$$

Sendo, "P" a pressão aplicada; "V" o volume relativo do pó, isto é, a razão do volume do pó à ser compactado com o volume do compacto obtido, considerando a densidade teórica da cerâmica, no mesmo valor da massa; "A" e "B" são constantes relacionadas ao processo.

BALSHIN<sup>[37]</sup> considerou a constante "A" como um módulo de prensagem", com uma certa analogia a um módulo de elasticidade.

Uma segunda relação desenvolvida por R. W. HECKEL,<sup>[37]</sup> que correlaciona a pressão de compactação com a porosidade do compacto, amplamente utilizada nos dias atuais, é dada pela equação,

$$P = \frac{1}{K} \ln [1 / (1 - \rho_r)] + B$$

Onde,

- "P" é a pressão de compactação aplicada;
- " $\rho_r$ " é a densidade relativa;
- "K" é uma constante relacionada à resistência do material;
- "B" é uma constante associada com o material e com o processo de compactação;

Em experimentos, os resultados obtidos tem se ajustado muito bem, em relação ao comportamento da densidade em função da pressão de compactação, previsto pela equação anteriormente citada.<sup>[37,39]</sup>

Estudos de MORGAN e SANDS,<sup>[37]</sup> e de GREENSPAN<sup>[37]</sup> indicam que a relação linear entre a pressão aplicada e  $\{\ln[1/(1-\rho_r)]\}$  também se aplica para compactos obtidos através da técnica de prensagem isostática.

Outras tentativas de se derivar equações das relações entre densidade/pressão são discutidas por BOCKSTIEGEL e HEWING.<sup>[37]</sup> Segundo esses autores, todas as equações podem ser consideradas empíricas, do que, baseadas nos princípios da mecânica. Contudo, essas equações são úteis para o propósito, de interrelacionar a densidade com a pressão de compactação.<sup>[37]</sup>

#### 4.2.4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O estudo do comportamento dos pós de hidroxiapatita (obtidos através do método de síntese II, com as condições de precipitação modificadas) no processo de compactação foi realizado com o objetivo de se efetuar um controle, mais rigoroso, das condições de processamento a serem utilizadas, visando, com isso, diminuir o tamanho e, possivelmente, a existência de defeitos estruturais (por exemplo, micro-trincas e trincas, vazios, etc), aumentando, conseqüentemente, a confiabilidade e reproducibilidade das propriedades mecânicas do material estudado.

O processo de compactação para a obtenção dos compactos cerâmicos "verdes" foi realizado utilizando uma matriz cilíndrica, confeccionada em aço-ferramenta H13, com camisa flutuante, para prensagem uniaxial a seco, com cavidade cilíndrica e diâmetro nominal de 24,0 mm. (Figura 4.2)

Este dispositivo de compactação foi desenvolvido com o objetivo de minimizar a variação da distribuição de densidade aparente total (onde o volume considerado inclui os poros e o espaço ocupado), através da dupla ação dos pistões de compactação (duplo efeito), conforme já foi mencionado.

Para obter homogeneidade na prensagem, minimizando os efeitos do atrito estático e/ou dinâmico, resultante do contato dos pós nas paredes da matriz, durante o decorrer da compactação, e durante a etapa da ejeção do compacto; a matriz foi recoberta internamente com um filme de "Nujol", para exercer a função de lubrificante. Este filme de "Nujol" é volatilizado durante os primeiros estágios da sinterização, não afetando e/ou interferindo no produto final. Como observação pode-se citar que antes da utilização do "Nujol", tentou-se utilizar outros materiais como lubrificantes; grafite em pó, parafina e amido, mas o melhor desempenho foi obtido com o filme de "Nujol".

O ensaio de compactação foi realizado numa máquina universal de teste de materiais, modelo MTS - 810. No sistema montado conforme pode ser visualizado na figura 4.3, tomou-se o cuidado de descontar a deformação elástica total do sistema de medida (máquina mais matriz).

Para o estudo do comportamento dos pós de hidroxiapatita durante o processo de compactação, foi monitorado o deslocamento do pistão superior da matriz, em função da carga de prensagem aplicada, com uma velocidade do punção superior de 1mm/minuto.

A figura 4.4 mostra a curva de compactação, carga em função do deslocamento, para uma das amostras estudadas.

Para a realização deste ensaio, uma série de parâmetros foram cuidadosamente controlados durante a compactação, para que o compacto resultante não apresentasse falhas e/ou fraturas, que resultem em falhas no sinterizado final. Dentre esses parâmetros controlados, os principais foram: a massa do compacto, a qual está relacionada com o volume e, conseqüentemente, com a densidade, e o valor da pressão máxima de compactação, relacionada com a resistência mecânica ao manuseio e com a porosidade adequada.

A partir da obtenção da curva experimental, carga aplicada em função do deslocamento (Figura 4.4), foi traçado um gráfico relacionando a pressão aplicada (P) e a densidade relativa ( $\rho_r$ ), definida como a razão entre a densidade à verde do compacto e a densidade teórica do pó, através da relação de "Balshin",

$$\ln P = A \times \rho_r + B$$

"A" e "B" são constantes relacionadas com o processo de compactação.

Essa curva de densificação, representada na Figura 4.5, mostra duas regiões lineares intercaladas por um ponto de inflexão. Este ponto de inflexão pode indicar o final do primeiro estágio do processo de compactação, caracterizado pelo início das fraturas nas partículas do pó.

Nesta avaliação é possível subdividir o comportamento do pó de hidroxiapatita durante o processo de compactação em 2 estágios, em função da pressão aplicada,

⇒ **Estágio Inicial** ==> início do processo de compactação, caracterizado pelo escorregamento e rearranjo das partículas do pó (empacotamento).

⇒ **Estágio Final** ==> caracterizado pelo início das fraturas das partículas do pó.

O comportamento do pó de hidroxiapatita, ilustrado pela Figura 4.5, é característico de pós cerâmicos durante o processo de compactação. Para pressões abaixo do ponto de inflexão, a compactação é controlada pelo processo de rearranjo e acomodação das partículas e pela fricção partícula/partícula e partícula/parede da matriz. Para pressões acima do ponto de inflexão, as forças de interação partícula-partícula nos pontos de contato se tornam suficiente para fraturá-las, resultando em forte amarramento mecânico entre elas.

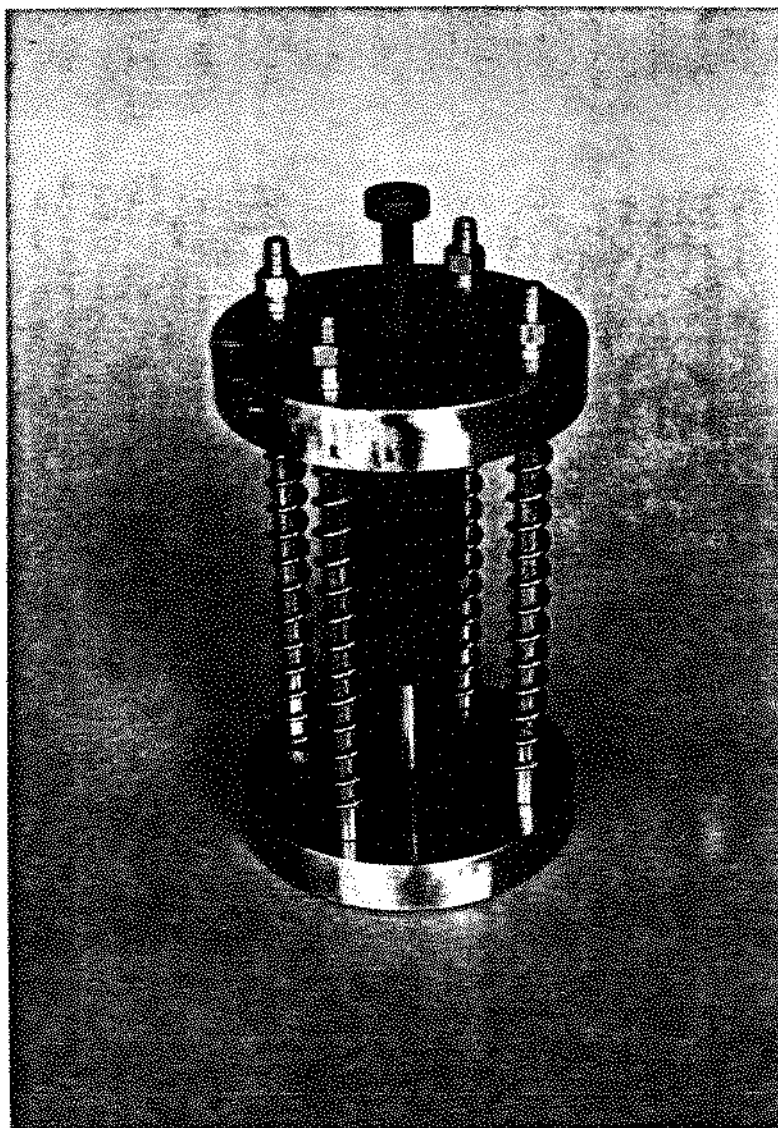


Figura 4.2 - Na foto pode-se observar o dispositivo de compactação utilizado neste trabalho.

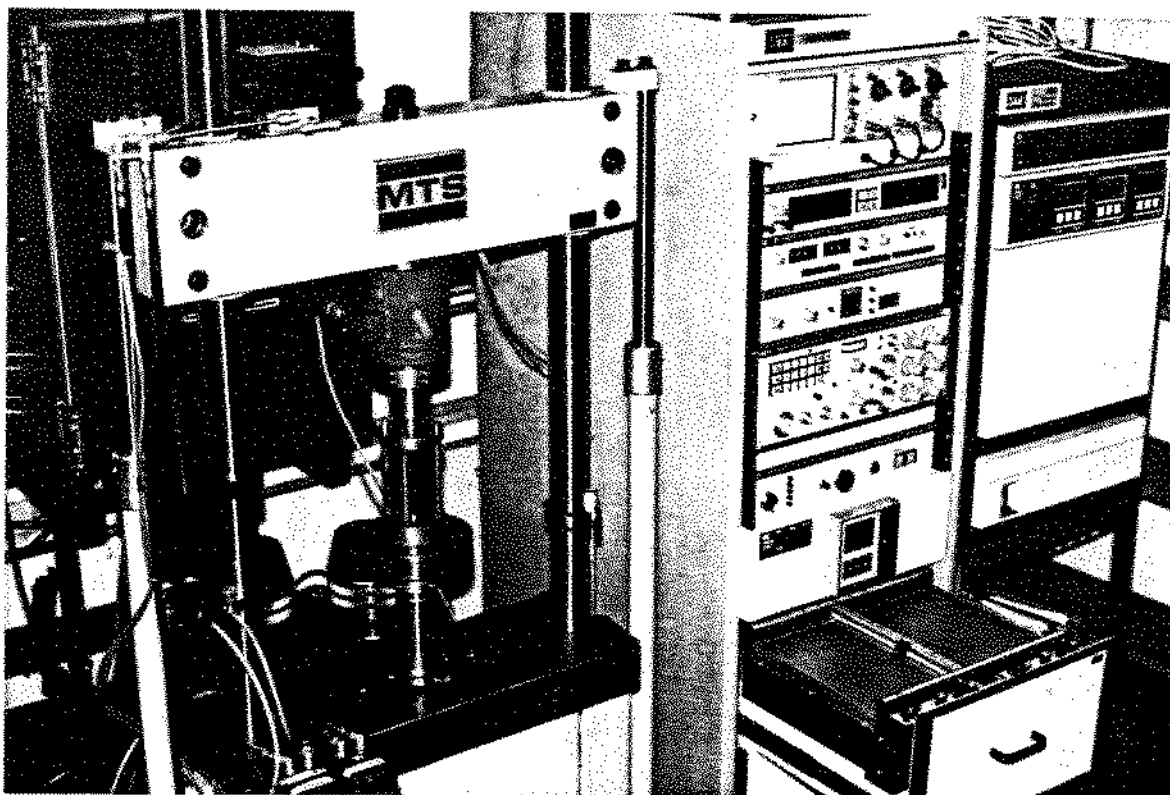


Figura 4.3 - A foto mostra a Máquina Universal de Testes de Materiais (MTS-810) com a respectiva montagem do sistema de compactação.

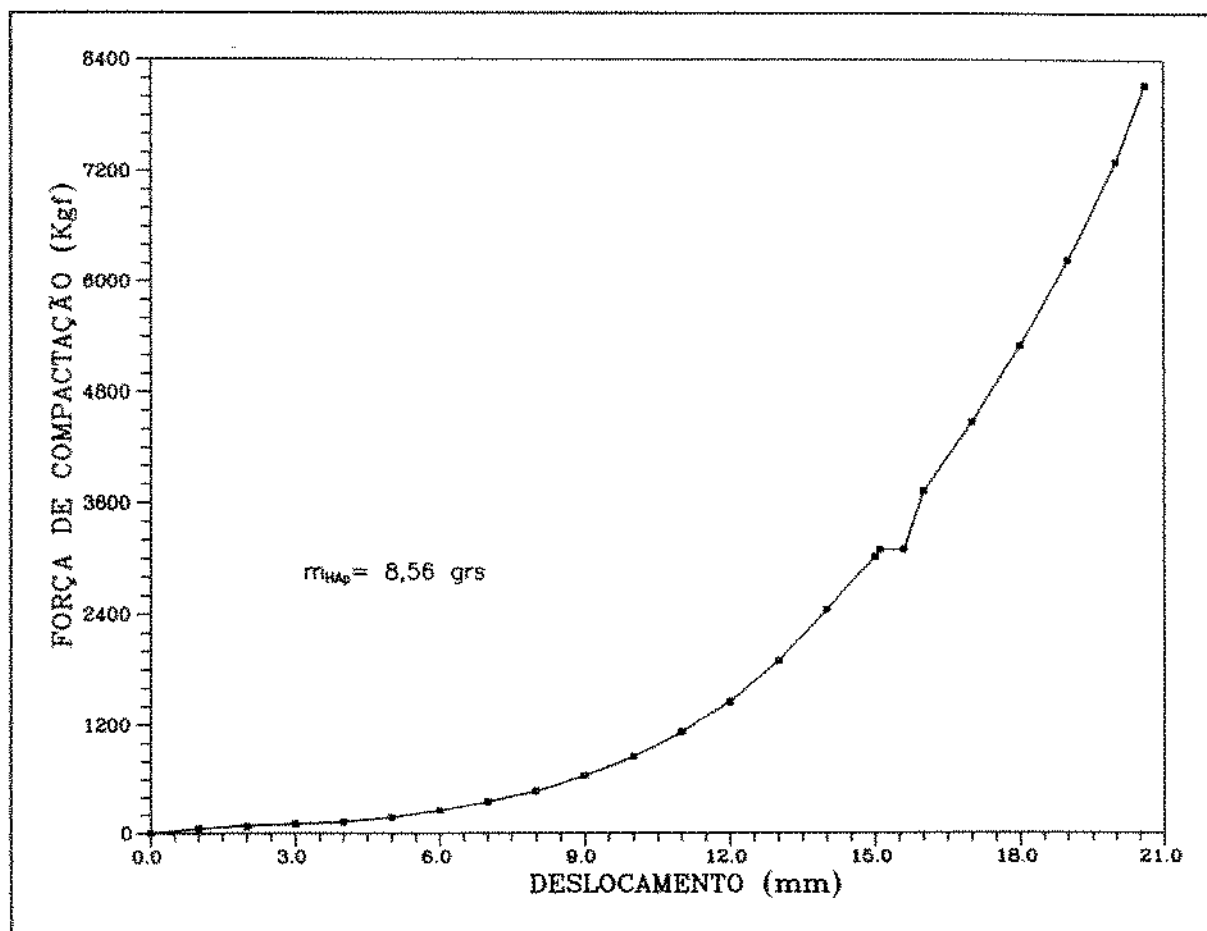


Figura 4.4 - Curva de compactação com controle de deslocamento.

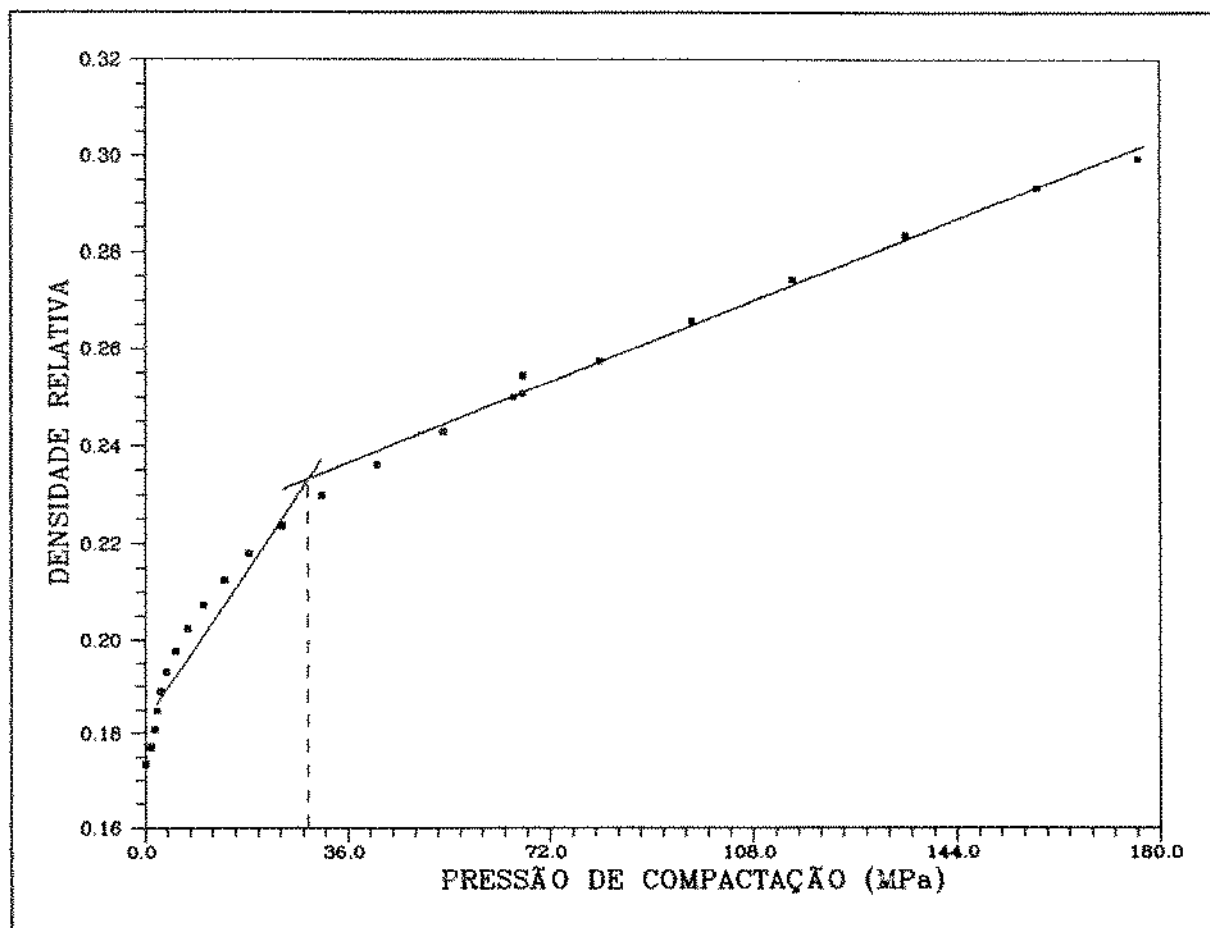


Figura 4.5 - Curva de densificação dos compactos cerâmicos "verdes".

#### 4.2.4.1. RESULTADOS

A partir dos gráficos obtidos neste estudo ficou comprovado que as partículas do pó de hidroxiapatita, obtidas segundo o método de síntese II, com as condições de precipitação modificadas, começam a fraturar para pressões acima de aproximadamente 29 MPa.

Uma vez que um dos objetivos deste trabalho é obter cerâmicas de hidroxiapatita densas, em princípio, a pressão de compactação a ser aplicada deveria ser superior a aproximadamente 29 MPa. Entretanto, devido ao acabamento da superfície interna da matriz utilizada ser muito rugoso, foi observado que para pressões da ordem de 100 MPa, os compactos cerâmicos "verdes" apresentaram baixa resistência mecânica ao manuseio, quando não ocorria fratura durante o estágio de ejeção da matriz.

Portanto, devido a esses problemas e baseando-se nas figuras 4.4 e 4.5; chega-se a conclusão que para pressões entre 100 MPa e 150 MPa, a densidade relativa varia muito pouco, com isso, tomou-se a decisão de aplicar pressão de 150 MPa para a compactação das amostras posteriores, as quais vieram a fornecer bons resultados eliminando praticamente o problema da ocorrência frequente de fratura na etapa de ejeção dos compactos.

Esses problemas provavelmente também seriam solucionados, através do emprego de matrizes mais adequadas, ou seja, um melhor acabamento superficial interno reduzindo a rugosidade e, talvez a utilização de lubrificantes mais eficientes.

Tentou-se obter compactos cerâmicos "verdes" sem falhas e/ou fraturas, com os pós obtidos do método de síntese II original (sem modificações), considerando os mesmos limites de pressão de compactação citados anteriormente. Nesta situação, 88% das amostras fraturaram na etapa de ejeção, portanto, pode-se afirmar que as características encontradas nesses pós, ou seja, uma ampla distribuição granulométrica, um tamanho de partícula elevado, forma totalmente irregular, dureza acentuada, foram totalmente negativas para o processo de compactação, não permitindo a obtenção de compactos cerâmicos íntegros.

#### 4.3. SECAGEM

A secagem se constitui num processo essencial, intermediário entre a compactação e a sinterização.

Um compacto cerâmico "verde" geralmente contém em seu interior, pequenas quantidades de líquidos (água residual) e/ou lubrificantes e/ou ligantes, que devem ser eliminados, para evitar que, no processo de sinterização, ocorram fraturas e/ou distorções estruturais.

Este processo de secagem se não for bem conduzido pode provocar defeitos nos materiais cerâmicos, que geralmente ocorrem devido a uma possível contração volumétrica brusca.<sup>[35]</sup>

Todas as amostras do material estudado foram secas em estufa, numa temperatura de  $\approx 150^{\circ}\text{C}$ , por 8 à 10 horas. Para evitar problemas, efetuou-se um aquecimento e posterior resfriamento bem lentos.

#### 4.4. SINTERIZAÇÃO

##### 4.4.1. INTRODUÇÃO

A sinterização é um fenômeno que ocorre tanto com metais como com materiais cerâmicos, podendo ser caracterizado como um processo metalúrgico e cerâmico.

O desenvolvimento teórico das etapas do processo de sinterização datam das décadas de 40 e 50. Essas teorias que descrevem a sinterização, hoje conhecidas, são fenomenológicas e/ou empíricas.

A pureza da superfície dos compactos cerâmicos, além de estar relacionada com a técnica de obtenção dos pós e com a pureza química destes, também pode ser alcançada e melhorada durante o desenvolvimento do processo de sinterização. Em relação à afirmação anterior, quanto maior a temperatura e o tempo de sinterização, mais pura será a superfície por efeito da evaporação das impurezas durante o processo.

Em relação à formação dos contornos de grão e o crescimento dos pescoços interpartículas, pode-se afirmar que estes ocorrem por mecanismos de transporte de massa, normalmente processos difusionais atômicos, ativados por energia térmica, como já foi mencionado, preenchendo a região de contato interpartículas (poros) até cessar o processo.<sup>[40]</sup>

As interações existentes entre os parâmetros geométricos dos pós, tais como: forma, tamanho, distribuição granulométrica, superfície específica das partículas, densidade à verde; e os parâmetros termodinâmicos, como a temperatura e o tempo de sinterização; são simultâneas durante todo o decorrer do processo de sinterização, porém num grau de complexidade elevado, que ainda não permitiu a elaboração de uma teoria definitiva e consistente do fenômeno. Esse desenvolvimento permitiria o estabelecimento das

condições ideais para o processo de sinterização, para cada tipo de material.

No processo de sinterização podem ser utilizados vários tipos de fornos, podendo ser intermitentes ou contínuos; utilizando como elemento de aquecimento, resistência elétrica. O processo de sinterização realiza-se ao ar, ou em atmosfera controlada, ou no vácuo.<sup>[35]</sup>

O processo de sinterização dependendo das fases envolvidas, pode-se basicamente subdividir em 3 tipos:

- 1) Sinterização Sólida ou Convencional;
- 2) Sinterização em Presença de Fase Líquida;
- 3) Sinterização Ativada;

Devido ao fato que a sinterização sólida ou convencional foi o processo executado neste trabalho, será dada uma ênfase especial nos fundamentos teóricos.

#### 4.4.2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

##### 4.4.2.1. SINTERIZAÇÃO SÓLIDA<sup>[41]</sup>

De acordo com KINGERY <sup>[40]</sup>, os compactos cerâmicos "verdes" são constituídos, estruturalmente, de grãos individuais, sendo que, entre esses grãos existem vazios (poros) representando de 25 à 60% do volume total da cerâmica, dependendo do material utilizado e do método de processamento adotado. Para um melhor desempenho deste material, ou seja, a otimização de suas propriedades, tais como:

resistência mecânica e condutividade térmica; é necessário minimizar a porosidade existente, através do processo da sinterização; que transfere material de uma parte da estrutura para outra, preenchendo os vazios (poros) existentes.

A difusão atômica é o mecanismo principal, responsável pelo transporte de matéria durante o processo de sinterização, em materiais cristalinos.<sup>[42]</sup>

Com o decorrer da sinterização, ocorrem nos materiais, algumas mudanças estruturais, as quais podem ser divididas em:<sup>[40,41]</sup>

- 1) Alterações nas formas e dimensões dos grãos;
- 2) Alterações na forma do poro;
- 3) Alterações das dimensões dos poros;

As alterações que ocorrem com a porosidade, durante o processo de sinterização sólida, podem ser divididas em 3 estágios:

I) Estágio Inicial → se caracteriza pela formação de contatos intergranulares, que se iniciou no processo de compactação, em seguida pela formação e crescimento de pescoços até o ponto onde eles começam a interferirem-se. Esta formação é a parte mais importante da sinterização.

II) Estágio Intermediário → se caracteriza pelo início da densificação do compacto, com uma contração sensível e, pela diminuição dos diâmetros dos poros interligados.

III) Estágio Final → se caracteriza pelo isolamento dos poros e a eliminação gradual da porosidade.

A figura 4.6 ilustra a sequência de estágios, considerando um caso particular da sinterização de 4 partículas esféricas.

Num sistema de partículas, a razão entre a área superficial e o volume (ou o peso), depende fundamentalmente da forma, da granulometria, da distribuição granulométrica e da rugosidade superficial das partículas. Portanto, a energia livre superficial total do sistema de partículas é maior, comparando-se com o valor da energia referente a um número menor de partículas, ou a um bloco sólido de igual volume, considerando-se em todas as situações o mesmo material. Dessas considerações pode-se considerar que a força motriz do processo de sinterização é a energia superficial do material, que tem sua origem na redução de área superficial específica, a qual produz como consequência uma minimização da energia livre superficial total do sistema de partículas, portanto, podemos supor que, quanto menor o tamanho das partículas, maior será a eficiência do processo de sinterização, consequentemente maior será a densificação do material.

Esta é uma das razões principais porque a tecnologia de obtenção de cerâmicas avançadas se baseia e depende da utilização de pós com partículas finas.

O fenômeno da contração volumétrica que ocorre simultaneamente com o processo de sinterização, é controlado principalmente, por 3 fatores interligados:

- 1) Temperatura de Sinterização;
- 2) Tempo de Sinterização;
- 3) Porosidade inicial dos compactos;

Quando ocorre contração desigual e/ou empenamento no compacto sinterizado, esta heterogeneidade é consequência de uma variação na densidade do compacto cerâmico "verde".

Outras possíveis causas para a ocorrência de desigualdades na contração dos compactos, são:<sup>[35]</sup>

- 1) Distribuição heterogênea da temperatura no material cerâmico;
- 2) Tempos de sinterização diferentes para pontos distintos do material cerâmico;
- 3) Contração anisotrópica devido a orientação preferencial dos grãos;

Segundo, VAN VLACK<sup>[35]</sup> durante o processo de sinterização pode ocorrer também expansão volumétrica, atribuído à:

- 1) Mudança de fase no material, de uma fase mais densa para uma fase menos densa;
- 2) Liberação de gases, com a produção de bolhas;

Os parâmetros relacionados ao pó, tais como: a forma, o tamanho, a distribuição granulométrica e a área superficial específica das partículas; bem como a pressão de compactação, fixando o tempo e a temperatura, tem forte influência no processo de sinterização.

Portanto, existe uma gama de parâmetros relacionados com o material, que devem ser bem conhecidos e controlados, para que o processo de sinterização seja também controlado e descrito em função desses parâmetros.

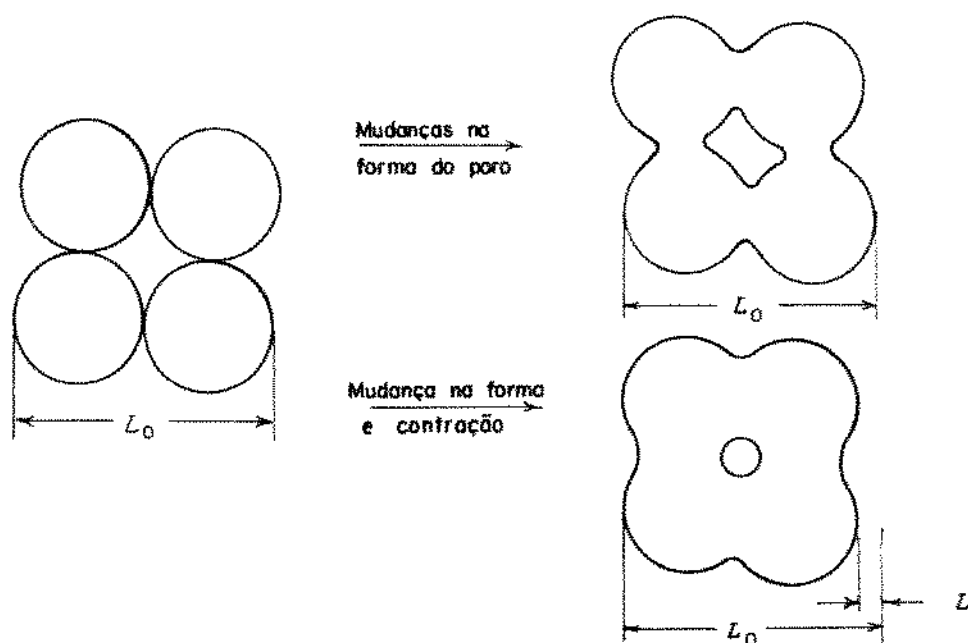


Figura 4.6 - As mudanças na forma dos poros não exigem necessariamente uma contração.<sup>[40]</sup>

#### 4.4.2.2. SINTERIZAÇÃO EM PRESENÇA DE FASE LÍQUIDA

Quando a temperatura de sinterização é equivalente ao ponto de fusão de um dos componentes que constituem o compacto cerâmico, ocorre a formação de uma fase líquida na sinterização e, a tendência do líquido formado é cobrir as partículas sólidas provocando um rearranjo dessas partículas, com o qual se consegue um empacotamento máximo, ou seja, um máximo de densificação.<sup>[43]</sup>

#### 4.4.2.3. SINTERIZAÇÃO ATIVADA

Através da utilização de um agente ativador do processo de sinterização, ocorre uma modificação nas propriedades superficiais das partículas do pó, o qual resulta num acréscimo da força motora, provocado pelo aumento da tensão superficial e/ou da área superficial.

Por meio da ativação consegue-se um rebaixamento sensível da temperatura de sinterização, se comparada com a temperatura necessária ao processo de sinterização sólida convencional.<sup>[61]</sup>

#### 4.4.3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Inicialmente, foi realizada uma avaliação experimental com o objetivo de revelar e, com isso, adotar as melhores condições relacionadas ao processo de sinterização, para a obtenção de compactos cerâmicos densos. Esta avaliação iniciou-se fixando o

tempo de sinterização em 3,5 horas (condição utilizada em alguns trabalhos publicados [4,32], onde foram obtidos os melhores resultados em termos de propriedades mecânicas da hidroxiapatita), e mantendo a temperatura de sinterização em 1100°C, 1200°C e 1250°C. Os compactos cerâmicos "verdes" utilizados nesta análise foram obtidos do mesmo pó (originado do método de síntese II, com as condições de precipitação modificadas), portanto, apresentando as mesmas características e, adotando as mesmas condições no processo de compactação. As sinterizações foram realizadas seguindo as mesmas condições de aquecimento e resfriamento.

Os resultados obtidos (vide tabela 4.1) em termos de densidade aparente, micro-dureza Vickers e contração volumétrica dos compactos cerâmicos sinterizados, mostraram que a maior densificação foi alcançada no compacto sinterizado à 1250°C, portanto, em todos os processos de sinterização subseqüentes foi adotado esta temperatura.

A seguir, o processo de sinterização é descrito com mais detalhes.

O processo de sinterização dos compactos de hidroxiapatita foi realizado em dois ciclos térmicos. No primeiro ciclo os compactos foram aquecidos, muito lentamente, até a temperatura de 600°C, permanecendo nessa temperatura por 30 minutos, para uma completa homogeneização e estabilização da temperatura em todos os pontos do material. Após, iniciou o segundo ciclo, ou seja, deu-se continuidade ao aquecimento até a temperatura de 1250°C, permanecendo nesta por um período de 3,5 horas. A taxa de

aquecimento neste segundo ciclo também foi muito lenta.

A sinterização das amostras cerâmicas foi realizada sem controle da atmosfera (ao ar), num forno com aquecimento por resistência elétrica.

Na figura 4.7 pode-se observar exemplos de compactos sinterizados, obtidos para serem utilizados como corpos-de-prova em ceramografia.

A figura 4.8 mostra o diagrama de equilíbrio de fase de biocerâmicas de fosfato de cálcio, que vem comprovar as condições de sinterização adotadas neste trabalho.

Tabela 4.1 - Resultados médios obtidos do processo sinterização, variando a temperatura e mantendo constante o tempo de sinterização em 3,5 horas (essas análises foram realizadas em 3 amostras para cada faixa de temperatura).

| Temperatura<br>de<br>Sinterização | % Densidade<br>Teórica | Micro-dureza<br>Vickers | Contração<br>Volumétrica<br>(Geométrica) |
|-----------------------------------|------------------------|-------------------------|------------------------------------------|
| 1100°C                            | 82,57%                 | 491,6 HV                | 39,9%                                    |
| 1200°C                            | 91,88%                 | 507,2 HV                | 43,5%                                    |
| 1250°C                            | 96,31%                 | 524,5 HV                | 45,4%                                    |

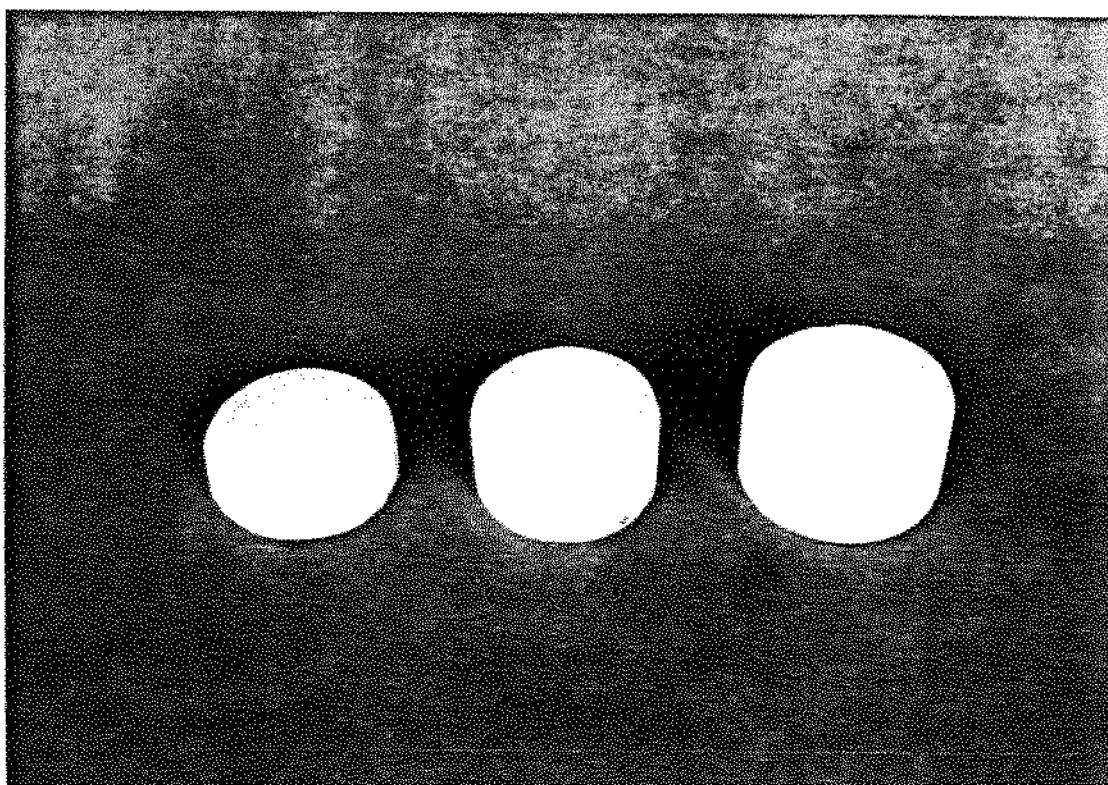


Figura 4.7 - Na foto pode-se observar alguns exemplos de compactos sinterizados para serem utilizados em Ceramografia.

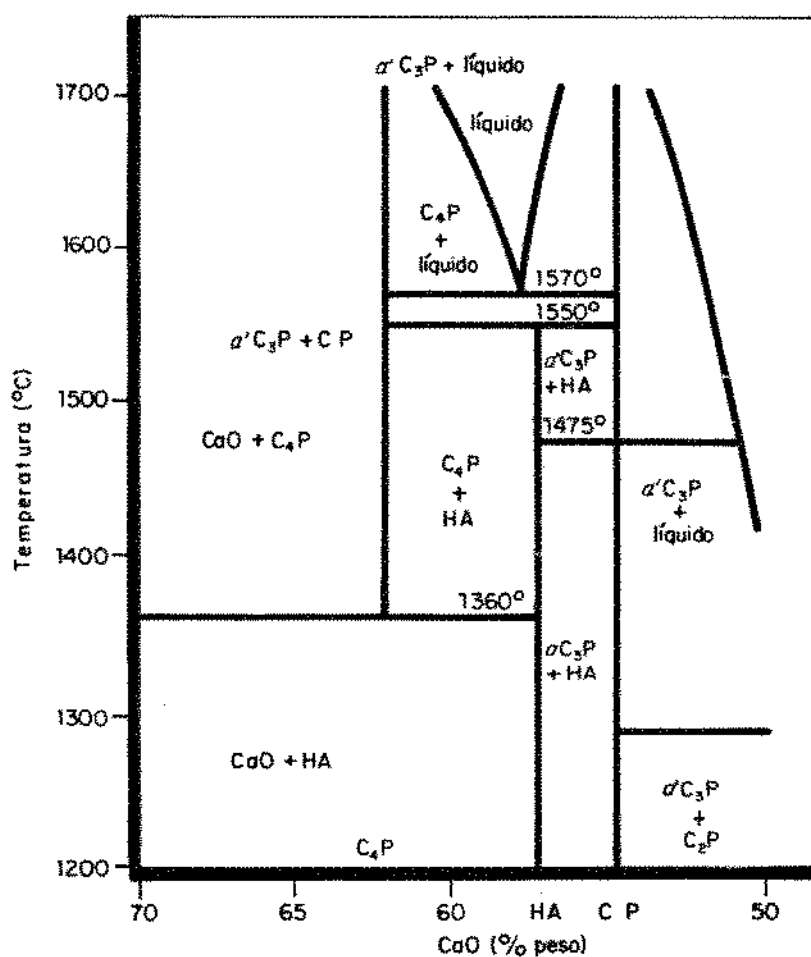


Figura 4.8 - Diagrama Parcial de Equilíbrio de Fases de Fosfato de Cálcio, com 500 mmHg de pressão parcial de água.<sup>[14]</sup>

## CAPÍTULO 5

### MÉTODOS UTILIZADOS NA CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS E DOS COMPACTOS CERÂMICOS DE HIDROXIAPATITA

#### 5.1. CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS

##### 5.1.1. INTRODUÇÃO

A caracterização física e química de pós envolve uma série de medições, através de técnicas específicas, para a completa determinação dos parâmetros associados ao pó. Esses parâmetros revelados irão fornecer informações importantes sobre o comportamento dos pós, nos processos de compactação e sinterização.

Dentre esses parâmetros, inerentes ao pó, podemos citar:

- 1) Composição química, pureza química e a presença ou não de fases;
- 2) Forma, tamanho e distribuição granulométrica;
- 3) Área superficial específica;
- 4) Estado de aglomeração e reatividade superficial;
- 5) Estrutura cristalina das partículas do pó;
- 6) Densidade aparente;
- 7) Compressibilidade ou densificação;

Para realizar esta caracterização completa dos pós são utilizadas várias técnicas, tais como: análise química por via úmida, difração de raios-x, microscopia ótica de transmissão, microscopia eletrônica de transmissão e varredura, espalhamento de luz, técnicas de sedimentação, e medidas de área específica (área superficial por unidade de massa).

De uma maneira geral essas técnicas são específicas para uma determinada faixa de granulometria. Alguns exemplos são ilustrados na tabela à seguir:

| Técnica de Caracterização | Faixa Granulométrica      |
|---------------------------|---------------------------|
| Ensaio de Peneira         | 100000 - 10 $\mu\text{m}$ |
| Microscopia Ótica         | 50 - 0,25 $\mu\text{m}$   |
| Sedimentação Gravimétrica | 20 - 1 $\mu\text{m}$      |
| Sedimentação Centrífuga   | 5 - 0,05 $\mu\text{m}$    |
| Microscopia Eletrônica    | 1 - 0,05 $\mu\text{m}$    |

#### 5.1.2. ENSAIO DE PENEIRA

A primeira técnica geralmente a ser utilizada para o processo de caracterização de um pó, é o "Ensaio de Peneira".

Essa técnica fornece uma classificação, que se baseia em domínios de tamanho relacionados com a abertura da malha da peneira Tyler (número "Mesh") ao maior diâmetro das partículas da fração que passa através da última peneira. A tabela 5.1 relaciona os valores do número "Mesh" (malha) com a dimensão linear em "pol".

Tabela 5.1 - Relação das Peneiras Tyler (as aberturas de duas peneiras sucessivas variam pelo fator  $\sqrt{2}$ ).<sup>(4)</sup>

| "Mesh" | Abertura (pol) | "Mesh" | Abertura (pol) |
|--------|----------------|--------|----------------|
| --     | 1,050          | 20     | 0,0328         |
| --     | 0,742          | 28     | 0,0232         |
| --     | 0,525          | 35     | 0,0164         |
| --     | 0,371          | 48     | 0,0116         |
| 3      | 0,263          | 65     | 0,0082         |
| 4      | 0,185          | 100    | 0,0058         |
| 6      | 0,131          | 150    | 0,0041         |
| 8      | 0,093          | 200    | 0,0029         |
| 10     | 0,065          | 270    | 0,0021         |
| 14     | 0,046          | 400    | 0,0015         |

#### 5.1.2.1. RESULTADOS

No ensaio foi utilizado um jogo de 5 peneiras, que forneceu o seguinte resultado:

- Peneira 100 Mesh  $\Rightarrow$  48,11%
- Peneira 150 Mesh  $\Rightarrow$  14,35%
- Peneira 270 Mesh  $\Rightarrow$  27,71%
- Peneira 325 Mesh  $\Rightarrow$  7,91%
- Peneira 400 Mesh  $\Rightarrow$  1,93%

#### 5.1.3. ANÁLISE QUÍMICA POR VIA ÚMIDA PARA A DETERMINAÇÃO DA RAZÃO Ca/P DA HIDROXIAPATITA

Os resultados da análise química se constituem num dos fatores mais importante para a caracterização de um material.

A hidroxiapatita pode ser encontrada, apresentando uma série de composições, que podem ser caracterizadas pela razão Ca/P. A hidroxiapatita estequiométrica,  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ , apresenta uma razão Ca/P igual a 1,67, enquanto que, hidroxiapatitas deficientes em cálcio podem apresentar razões Ca/P tão baixas quanto 1,5.<sup>[45]</sup>

A análise química por via úmida da hidroxiapatita sintetizada foi realizada com o objetivo de se determinar a razão molar Ca/P, que determina a pureza química do material e, também comprovar se o controle estequiométrico adotado no processo de síntese foi eficiente.

A determinação do teor de cálcio foi realizado por titulação direta com EDTA (titulação de complexação).<sup>[46,47]</sup>

O fosfato foi determinado alcalimetricamente como fosfomolibdato de amônio.<sup>[48]</sup>

#### 5.1.3.1. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

##### 5.1.3.1.1. SEPARAÇÃO DOS ÍONS CÁLCIO E FOSFATO DA HIDROXIAPATITA

Inicialmente, 1,0 grama de hidroxiapatita foi dissolvida em uma solução preparada pela adição de 5 ml de ácido nítrico concentrado em 50 ml de água. A esta solução, adicionou-se 12 ml de nitrato de amônio à 8% e aqueceu a 50°C e, em seguida, adicionou-se molibdato de amônio à 3%, até que não se observasse mais a formação de precipitado. O volume gasto de molibdato de amônio foi de  $\approx$  75 ml.

Filtrou-se o precipitado que foi lavado com uma solução contendo volumes iguais de nitrato de amônio a 1% e ácido nítrico a 20%.

O precipitado formado é o fosfomolibdato de amônio; que foi utilizado posteriormente na análise do teor de fósforo.

O filtrado foi diluído a 225 ml e utilizado na determinação do cálcio.

#### 5.1.3.1.2. ANÁLISE COMPLEXOMÉTRICA DO TEOR DE CÁLCIO

25 ml do filtrado contendo íons cálcio foi diluído a 50 ml com água destilada e depois neutralizado com pastilhas de hidróxido de sódio.

Adicionou-se 2 ml de solução tampão ( $\text{NH}_4\text{OH}/\text{NH}_4\text{Cl}$  (pH 10)), 1 ml de complexo Mg-EDTA e 3 gotas de uma solução de indicador negro de Eriocromo.

Titulou-se a solução de cálcio com uma solução padrão de EDTA 0,01 M, até obter uma coloração azul clara. Anotou-se o volume de EDTA gasto e determinou-se a massa de cálcio presente em solução, levando-se em conta que o número de moles de cálcio é igual ao de EDTA.

#### 5.1.3.1.3. DETERMINAÇÃO ALCALIMÉTRICA DO TEOR DE FÓSFORO

O precipitado fosfomolibdato de amônio formado a partir de 1,0 grama de hidroxiapatita, foi dissolvido em solução de hidróxido de sódio 1 M, suficiente para dar com fenolftaleína cor vermelha, persistente após agitação.

Rapidamente, a solução foi titulada de volta à cor incolor com ácido clorídrico 0,1 M. O volume de ácido consumido foi anotado e a massa de fósforo calculada, levando-se em conta que cada mililitro de base 1 M é equivalente a 1,347 mg de fósforo.

#### 5.1.3.1.4. RESULTADOS

Obteve-se como resultado destas análises quantitativas realizada no material estudado, um valor aproximado da razão Ca/P de 1,69, o que está de acordo com o valor teórico.

Este resultado vem comprovar a pureza química da hidroxiapatita obtida e, a eficiência do método de síntese por via úmida, desenvolvido, no controle estequiométrico do material.

#### 5.1.4. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

##### 5.1.4.1. INTRODUÇÃO<sup>[49,50]</sup>

O método do pó foi inventado independentemente em 1916 por DEBYE e SCHERRER na Alemanha e em 1917 por HULL nos Estados Unidos para se estudar a estrutura cristalina dos materiais.

Esse método é um dos mais utilizados, fornecendo informações estruturais, tais como: orientação dos planos cristalinos, parâmetros de rede e determinação de fases, sobre a amostra que está sendo estudada.

Basicamente, esse método envolve a difração de um feixe de raios-x monocromático por pequenos cristais ou por um pó bem fino. Cada partícula do pó é um pequeno cristal, ou um agrupamento de cristais menores, orientados aleatoriamente em relação ao feixe incidente. Alguns cristais poderão ao acaso estarem

convenientemente orientados de forma que quaisquer planos que façam parte do arranjo cristalino do material, possam refletir o feixe incidente.

O feixe monocromático é obtido através do uso de um filtro e, geralmente, se usa as linhas  $K\alpha_1$  e  $K\alpha_2$ .

Esse método é muito utilizado na área de metalurgia, para se estudar ligas polifásicas, produtos de corrosão, refratários, rochas, etc. Além disso, apresenta a vantagem de não destruir e nem necessitar de um preparo especial do material à ser estudado.

#### 5.1.4.2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

Se um feixe de raios-x com uma dada frequência incidir sobre um átomo isolado, elétrons deste átomo serão excitados e vibrarão com a frequência do feixe incidente. Estes elétrons vibrando emitirão raios-x em todas as direções com a mesma frequência do feixe incidente. Em outras palavras, o átomo isolado espalha o feixe incidente de raios-x em todas as direções. Por outro lado, quando os átomos estão regularmente espaçados em um reticulado cristalino e a radiação incidente tem comprimento de onda da ordem deste espaçamento, ocorrerá interferência construtiva em certas direções e interferência destrutiva em outras.

Para os planos cristalinos serem capazes de refletir o feixe incidente, isto é, a interferência construtiva, devemos ter a condição de Bragg satisfeita, isto é,<sup>[27]</sup>

$$n\lambda = 2d \sin\theta$$

Onde:  $n$  = número inteiro (1,2,3,...);

$\lambda$  = comprimento de onda do raio-x;

$d$  = espaçamento entre planos cristalinos;

$\theta$  = ângulo de incidência;

#### 5.1.4.3. RESULTADOS

O difratograma de raios-x do material estudado, obtido do método de síntese II modificado, revela a presença da hidroxiapatita, não sendo detectado por essa técnica a presença de nenhum outro pico, que pudesse ser associado a impurezas do material ou a uma outra fase.

Em relação ao material obtido do método de síntese II original, o difratograma obtido revela além da hidroxiapatita a presença da fase  $\alpha$ -tricálcio fosfato.

Na figura 5.1 é apresentado uma cópia da ficha JCPDS para a hidroxiapatita e nas duas páginas seguintes (figuras 5.2 e 5.3) estão os difratogramas obtidos para amostras em pó de hidroxiapatita.

## POWDER DIFFRACTION FILE INORGANIC

Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS)

1972

9 - 432 MAJOR CORRECTION

|                                                                                                                        |       |                  |      |        |       |                  |             |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|------------------|------|--------|-------|------------------|-------------|
| d Å                                                                                                                    | 2.81  | 2.78             | 2.72 | 8.17   |       |                  |             |
| I/I <sub>1</sub>                                                                                                       | 100   | 60               | 60   | 11     |       |                  |             |
| <div>Ca<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(OH)</div> <div>Calcium Hydroxide Orthophosphate (Hydroxyapatite)</div> |       |                  |      |        |       |                  |             |
| <div>Rad. Cu Kα<sub>1</sub> λ 1.5405 Sys. Hexagonal</div> <div>Ref. DEWOLFF, Techn. Phys. Dienst, Delft, Holland</div> |       |                  |      |        |       |                  |             |
| 2θ                                                                                                                     | d Å   | I/I <sub>1</sub> | hkl  | 2θ     | d Å   | I/I <sub>1</sub> | hkl         |
| 10.82°                                                                                                                 | 8.17  | 12               | 100  | 44.37° | 2.040 | 2                | 400         |
| 16.84°                                                                                                                 | 5.26  | 6                | 101  | 45.30° | 2.000 | 6                | 203         |
| 18.78°                                                                                                                 | 4.72  | 4                | 110  | 46.71° | 1.943 | 30               | 222         |
| 21.82°                                                                                                                 | 4.07  | 10               | 200  | 48.10° | 1.890 | 16               | 312         |
| 22.90°                                                                                                                 | 3.88  | 10               | 111  | 48.62° | 1.871 | 6                | 320         |
| 25.35°                                                                                                                 | 3.51  | 2                | 201  | 49.47° | 1.841 | 40               | 213         |
| 25.88°                                                                                                                 | 3.44  | 40               | 002  | 50.49° | 1.806 | 20               | 321         |
| 28.13°                                                                                                                 | 3.17  | 12               | 102  | 51.28° | 1.780 | 12               | 410         |
| 28.96°                                                                                                                 | 3.08  | 18               | 210  | 52.10° | 1.754 | 16               | 402,<br>303 |
| 31.77°                                                                                                                 | 2.814 | 100              | 211  | 53.14° | 1.722 | 20               | 004,<br>411 |
| 32.19°                                                                                                                 | 2.778 | 60               | 112  | 54.44° | 1.684 | 4                | 104         |
| 32.90°                                                                                                                 | 2.720 | 60               | 300  | 55.88° | 1.644 | 10               | 322,<br>223 |
| 34.05°                                                                                                                 | 2.631 | 25               | 202  | 57.13° | 1.611 | 8                | 313         |

| $2\theta$ | d Å   | I/I <sub>1</sub> | hkl | $2\theta$ | d Å   | I/I <sub>1</sub> | hkl         |
|-----------|-------|------------------|-----|-----------|-------|------------------|-------------|
| 35.48°    | 2.528 | 6                | 301 | 58.07°    | 1.587 | 4                | 501,<br>204 |
| 39.20°    | 2.296 | 8                | 212 | 59.94°    | 1.542 | 6                | 420         |
| 39.82°    | 2.262 | 20               | 310 | 60.45°    | 1.530 | 6                | 331         |
| 40.45°    | 2.228 | 2                | 221 | 61.66°    | 1.503 | 10               | 214,<br>421 |
| 42.03°    | 2.148 | 10               | 311 | 63.01°    | 1.474 | 12               | 502         |
| 42.32°    | 2.134 | 4                | 302 | 63.44°    | 1.465 | 4                | 510         |
| 43.80°    | 2.065 | 8                | 113 | --        | --    | --               | --          |

(Continuação da ficha 9 - 432)

Figura 5.1 - Cópia da Ficha JCPDS 9-432 para a Hidroxiapatita.

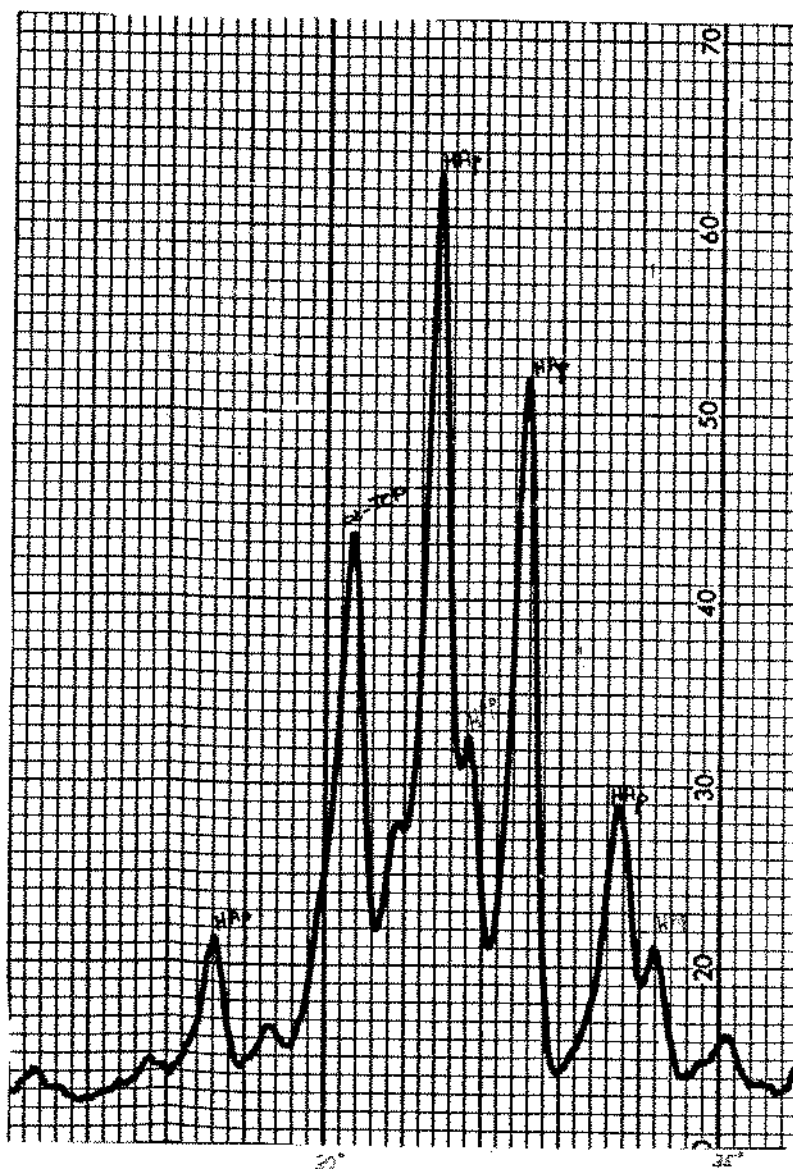


Figura 5.2 - Difratoograma da amostra em pó da hidroxiapatita obtida pelo método de síntese II sem modificações na condições de precipitação.

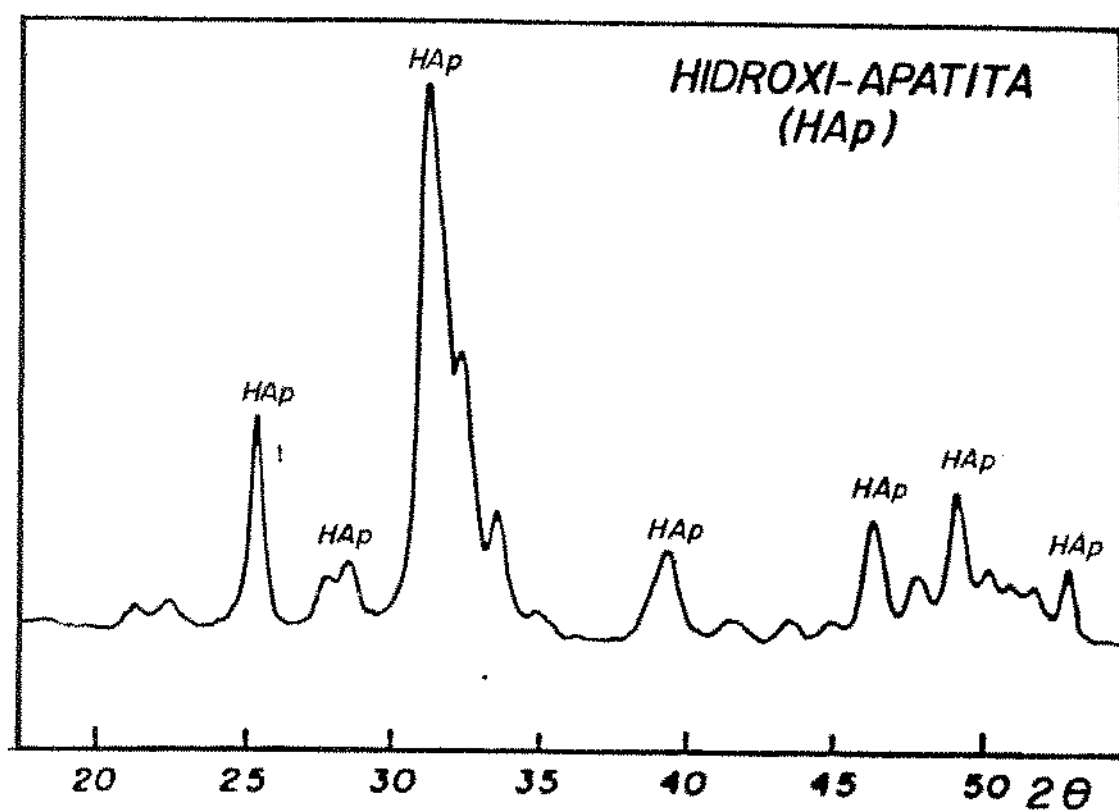


Figura 5.3 - Difratoograma da amostra em pó da hidroxiapatita obtida pelo método de síntese II modificado.

#### 5.1.5. MÉTODO "BET" <sup>[52]</sup>

A área específica (área superficial por unidade de massa) é uma medida da área superficial média de um grande número de partículas. Esta medida é de muita utilidade porque está frequentemente relacionada com várias características cinéticas e geométricas. Quando se trata de atividade química, catálise, fricção, adsorção, contaminação, compactação e sinterização, a superfície específica fornece informações importantes sobre o comportamento dos pós.

O método mais aplicado para esta medida é o Método BET, devido aos seus autores; BRUNAUER, EMMETT e TELLER, em 1938. A medida é realizada a partir da quantidade de gás adsorvida na superfície do pó. <sup>[53]</sup>

Conforme esse método, o volume de uma monocamada de moléculas de nitrogênio gasoso, na temperatura de nitrogênio líquido ou oxigênio líquido, adsorvida pela superfície do material é obtido a partir da isoterma de adsorção [gráficos da quantidade de gás adsorvido versus a razão da pressão de gás aplicada pela pressão de saturação (pressão relativa) em uma dada temperatura]. Uma correção deve ser feita devido ao comportamento não ideal do gás de nitrogênio em baixas temperaturas, no tubo da amostra. <sup>[54]</sup>

#### 5.1.5.1. RESULTADOS

O resultado médio da área superficial das partículas de hidroxiapatita obtidas pelo método de síntese II modificado, foi de  $30,15 \pm 0,03 \text{ m}^2/\text{g}$ .

#### 5.1.6. PICNOMETRIA

A picnometria é uma técnica destinada à determinação da densidade real e do volume, de pós, grânulos, materiais porosos e objetos sólidos de forma regular ou irregular. Estas medições são realizadas através do princípio de deslocamento de um gás, que penetra nos defeitos da estrutura dos materiais, tais como: poros, vazios, trincas, etc; utilizando o equipamento "Picnômetro Multivolume".

O hélio é o gás mais frequentemente utilizado, devido principalmente ao fato de possuir átomo de tamanho bem reduzido, capacitando à penetrar em quaisquer tipos e dimensões de poros.<sup>[62]</sup>

##### 5.1.6.1. RESULTADOS

A análise por picnometria a hélio de amostras do pó obtido pelo método de síntese II, com as condições de precipitação modificadas, forneceu um valor médio para a densidade real do pó de hidroxiapatita de  $2,151 \text{ g/cm}^3$ .

#### 5.1.7. MÉTODO DE SEDIMENTAÇÃO

A distribuição granulométrica dos pós é uma das características importantes à ser avaliada, pelo fato de exercer uma forte influência nos processos de compactação e sinterização.

No caso do pó ser constituído de grãos de tamanho uniforme, cerca de metade do volume do pó amontado no interior de uma matriz, é ocupado pelos grãos e a outra metade pelos espaços intergranulares (poros), diminuindo sensivelmente o grau de empacotamento do material. Para se aumentar este grau de empacotamento, adiciona-se grãos menores. Estes, preencherão primeiro os poros e depois contribuirão para o aumento do volume.

Em geral, pode-se dizer que pós constituídos de grãos de diversos tamanhos é mais denso, do que pós com grãos de tamanho uniforme.

A análise do tamanho das partículas finas (0,1 à 300 $\mu$ m) pode ser realizada a partir das taxas de velocidade diferentes com que as partículas sedimentam num meio líquido. Sendo que, as partículas maiores sedimentarão mais rápido que as menores.

Com o método de sedimentação o sedígrafo analisa a taxa de sedimentação das partículas usando a absorção de raios-x.

##### 5.1.7.1. RESULTADOS

Os ensaios da distribuição granulométrica dos pós de hidroxiapatita foi realizado através do equipamento "Sedigraph 5100

v2.03" da Micromeritics.

Os resultados obtidos estão listados na tabela 5.2 e nas figuras 5.4 e 5.5.

Tabela 5.2 - Relação do diâmetro das partículas do pó com a distribuição de massa em porcentagem.

| Diâmetro ( $\mu\text{m}$ ) | Massa Cumulativa (%) | Intervalo em massa (%) |
|----------------------------|----------------------|------------------------|
| 300,0                      | 100,5                | -0,5                   |
| 250,0                      | 100,3                | 0,2                    |
| 200,0                      | 100,0                | 0,3                    |
| 150,0                      | 99,6                 | 0,4                    |
| 100,0                      | 98,8                 | 0,9                    |
| 80,0                       | 98,6                 | 0,2                    |
| 60,0                       | 98,8                 | -0,3                   |
| 50,0                       | 99,3                 | -0,4                   |
| 40,0                       | 99,6                 | -0,3                   |
| 30,0                       | 99,3                 | 0,3                    |
| 25,0                       | 99,1                 | 0,2                    |
| 20,0                       | 99,0                 | 0,1                    |
| 15,0                       | 98,8                 | 0,3                    |
| 10,0                       | 99,0                 | -0,2                   |
| 8,0                        | 99,1                 | -0,1                   |
| 6,0                        | 98,5                 | 0,6                    |
| 5,0                        | 98,1                 | 0,3                    |
| 4,0                        | 96,3                 | 1,9                    |
| 3,0                        | 78,6                 | 17,6                   |
| 2,0                        | 25,6                 | 53,0                   |
| 1,5                        | 6,9                  | 18,7                   |
| 1,0                        | 2,9                  | 4,0                    |

|                                                   |     |     |
|---------------------------------------------------|-----|-----|
| 0,8                                               | 2,2 | 0,7 |
| 0,6                                               | 1,4 | 0,8 |
| 0,5                                               | 0,8 | 0,7 |
| Diâmetro médio das partículas= 2,41 $\mu$ m (50%) |     |     |

(Continuação da Tabela 5.2)

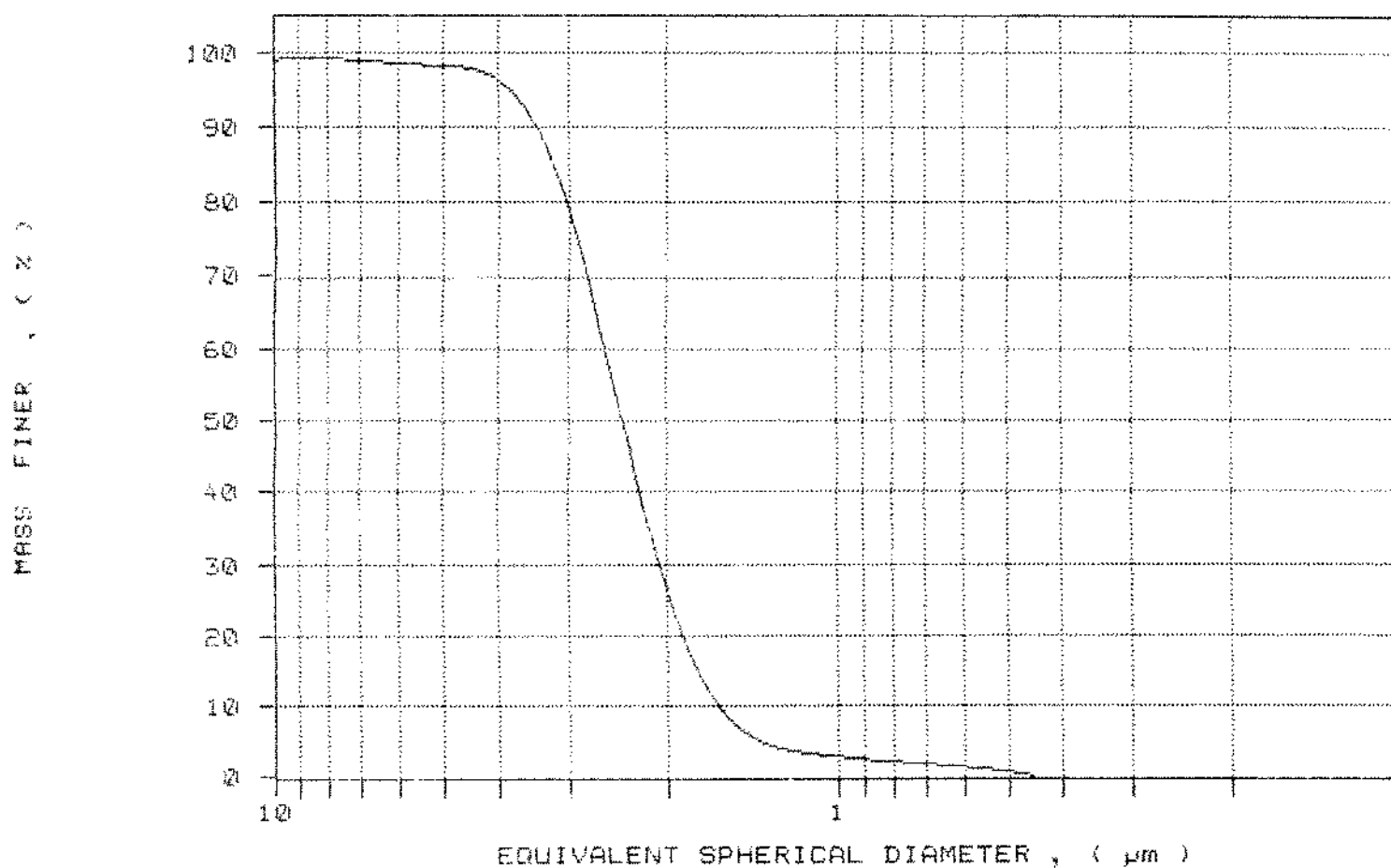


Figura 5.4 - Gráfico da massa cumulativa em porcentagem versus o diâmetro das partículas.

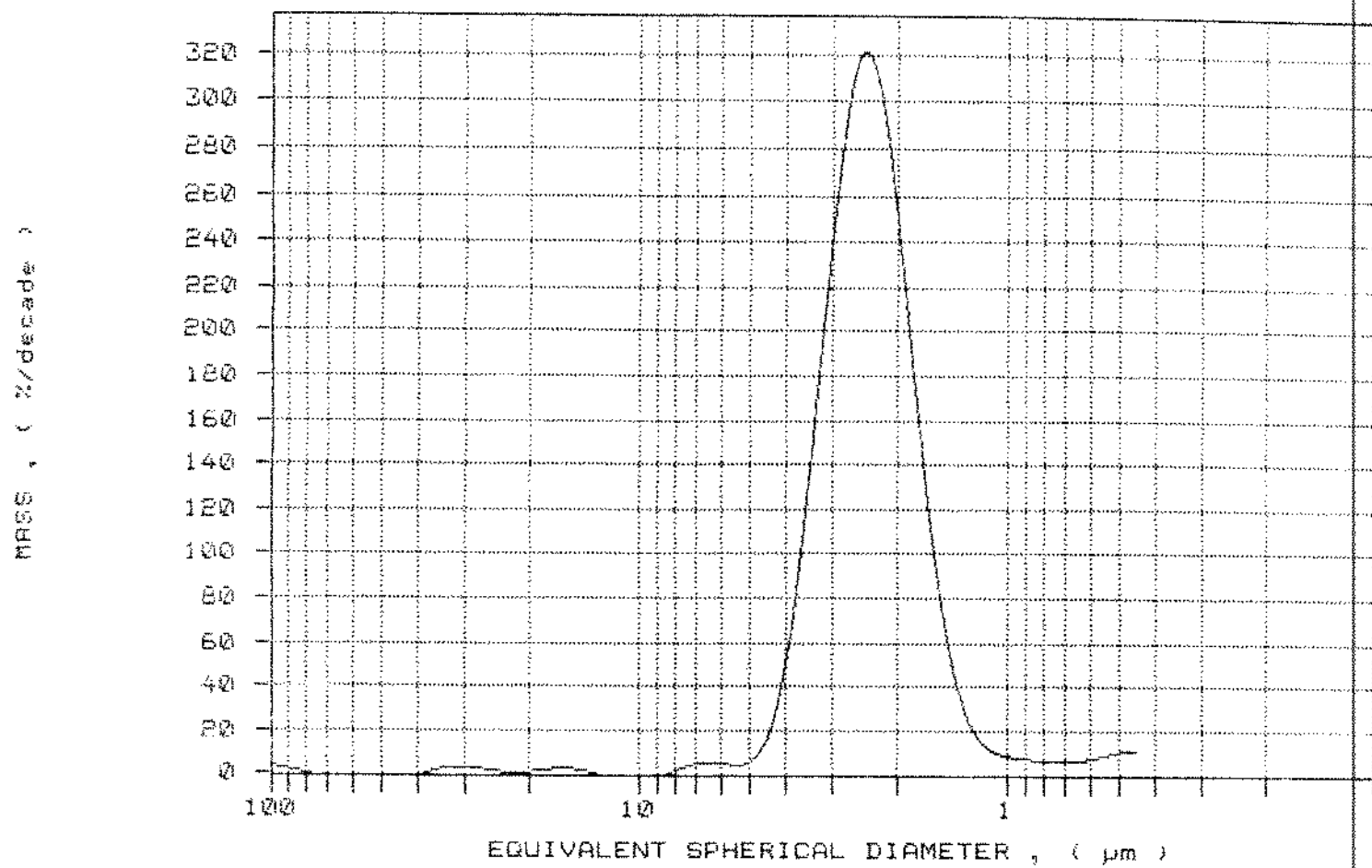


Figura 5.5 - Gráfico de população da massa versus o diâmetro.

#### 5.1.8. MICROSCOPIA ÓTICA DE REFLEXÃO

Foram obtidas diversas fotos das partículas dos pós de hidroxiapatita em microscópio ótico. Para a obtenção dessas fotos as amostras foram previamente preparadas em suportes apropriados.

A seguir, são apresentadas as fotos obtidas de algumas amostras de pós.

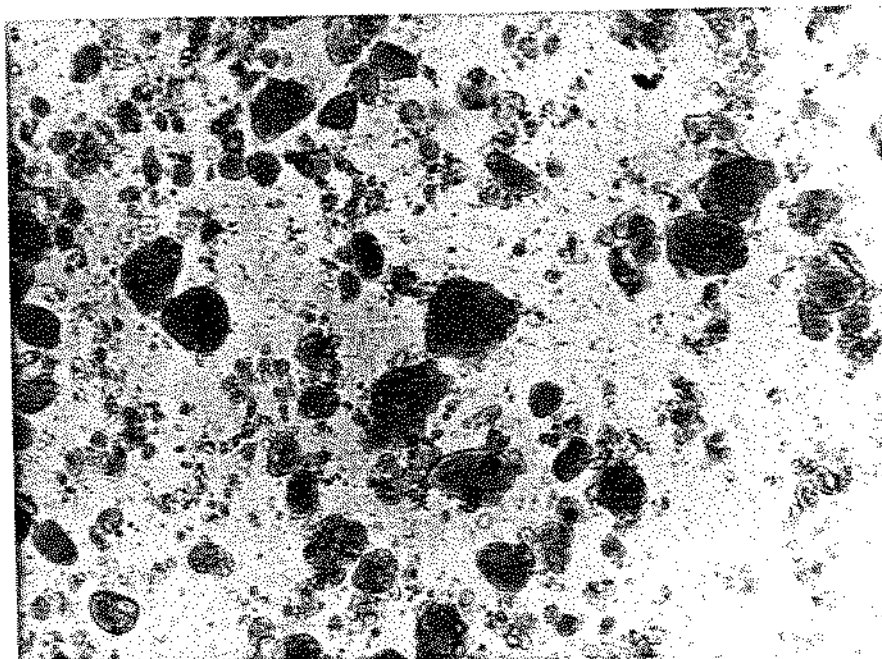
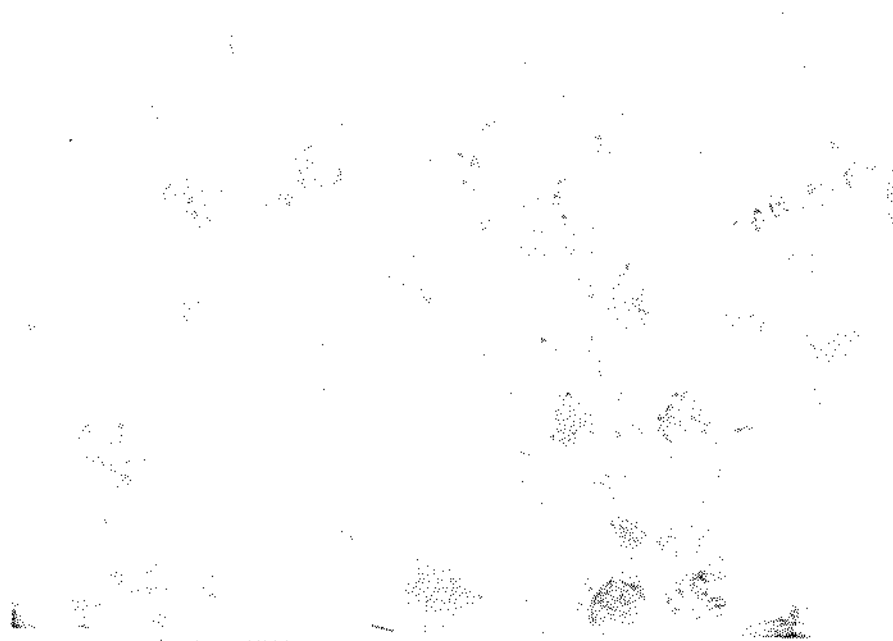


Figura 5.6 = Aumento de 300X → Foto das partículas de hidroxiapatita sintética, obtidas segundo o método II, com as condições de precipitação modificadas.



Aumento de 300X

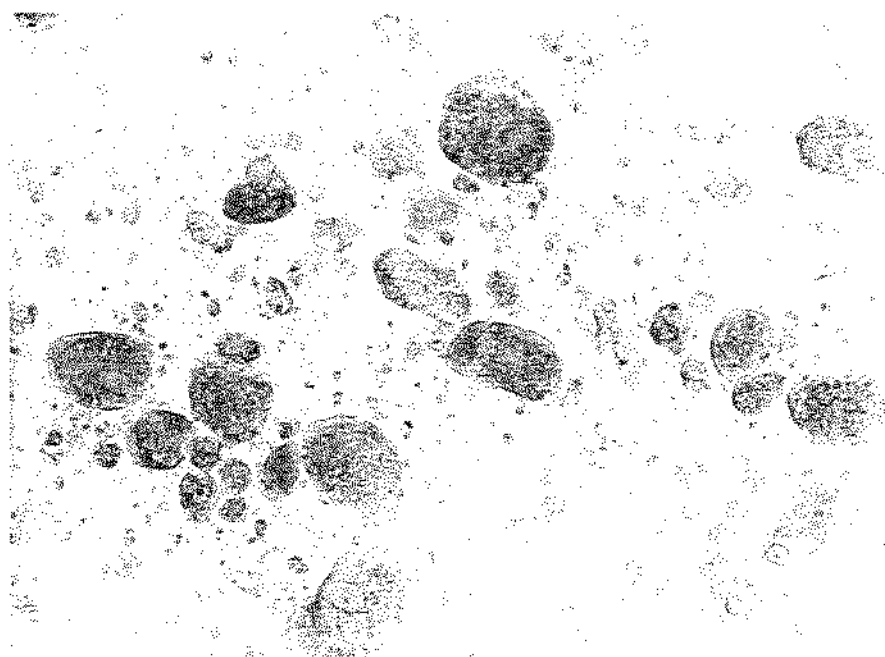
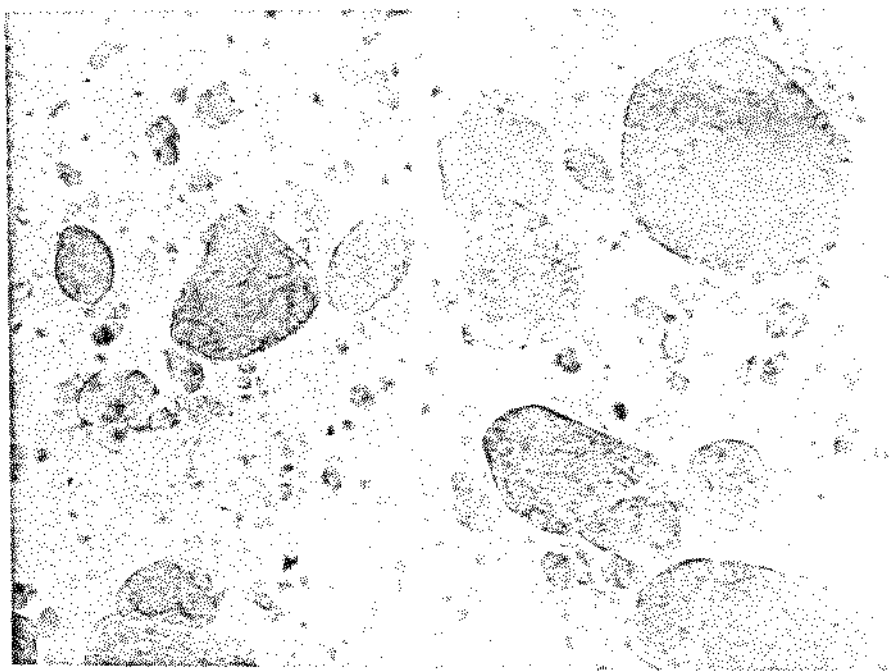


Figura 5.7 = Aumento de 500X = Fotos das partículas de hidroxiapatita, obtidas conforme mencionado na figura 5.6.



Aumento de 650X

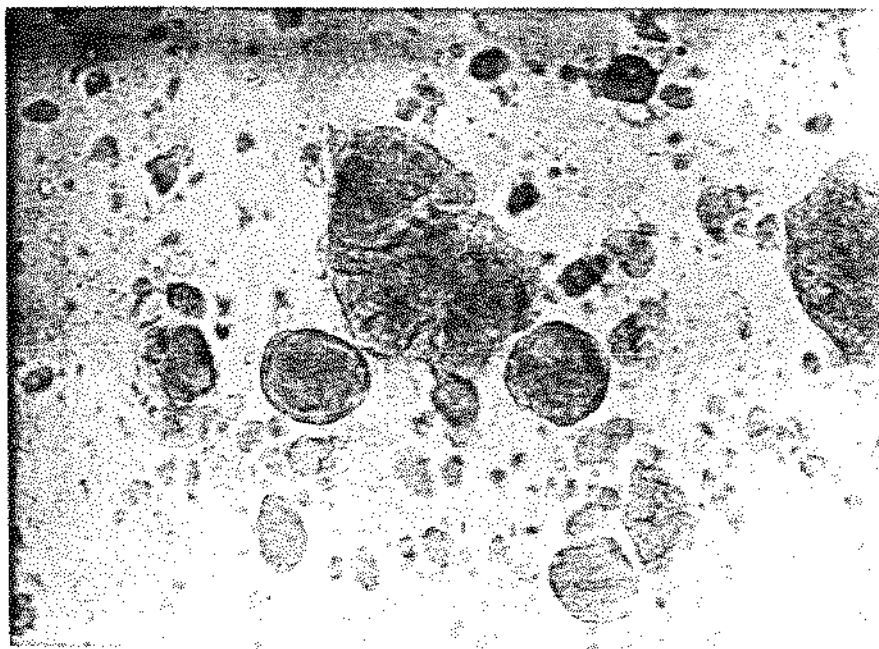


Figura 5.8 = Aumento de 650X → Fotos de detalhes da morfologia das partículas de hidroxiapatita, obtidas pelo método mencionado na figura 5.6.

#### 5.1.9. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

A seguir são apresentadas fotos de amostras de pós de hidroxiapatita obtidas por MEV. Essas amostras foram previamente metalizadas com uma fina camada de ouro, para torná-las condutora.



Figura 5.9 = Aumento de 100X  $\Rightarrow$  Grãos de hidroxiapatita obtidos de corais marinhos, pelo método de troca hidrotérmica.



Figura 5.10  $\equiv$  Aumento de 1000X  $\Rightarrow$  Detalhe de um grão de hidroxiapatita obtido de corais marinhos.

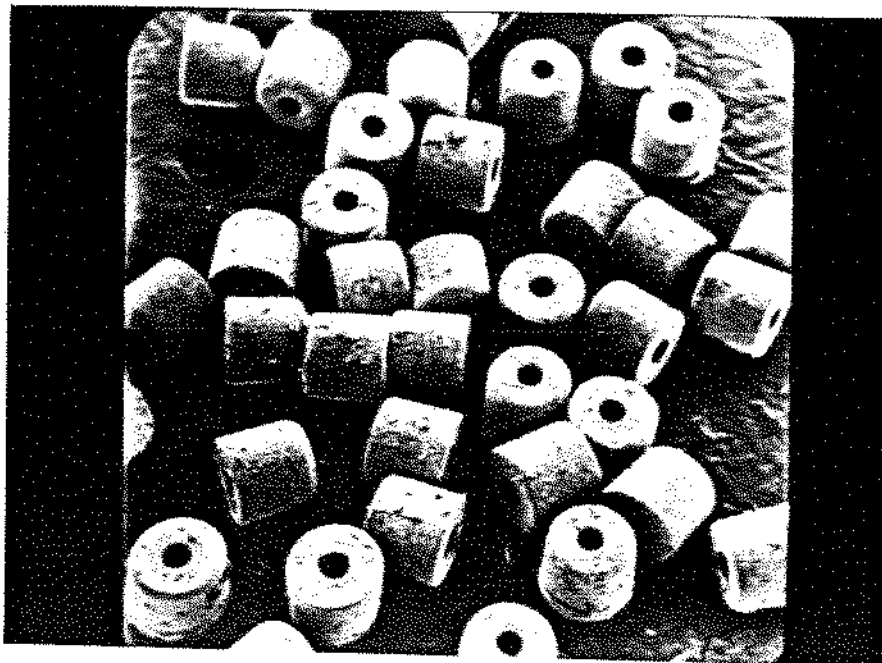


Figura 5.11  $\equiv$  Aumento 100X  $\Rightarrow$  Hidroxiapatita sintética conformada para uso odontológico.



Figura 5.12  $\equiv$  Aumento de 100X  $\Rightarrow$  Grânulos de hidroxiapatita sinterizada para uso odontológico.



Figura 5.13  $\equiv$  Aumento de 80X  $\Rightarrow$  Grãos de hidroxiapatita sintética obtidos pelo método de síntese II, sem nenhuma modificação das condições de precipitação.



Figura 5.14 = Aumento de 200X = Grãos de hidroxiapatita sintética, obtidos com as mesmas considerações da foto anterior, apresentando arestas pontiagudas, com um tamanho elevado, com uma grande dispersão granulométrica.

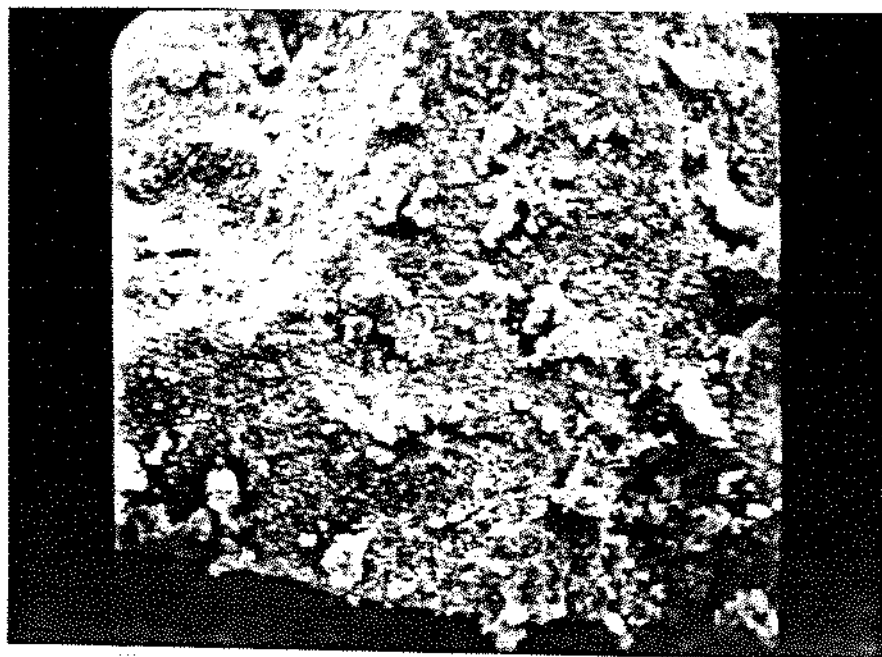


Figura 5.15 = Aumento de 600X = Detalhes da superfície de um grão de hidroxiapatita sintetizado segundo o método II original.

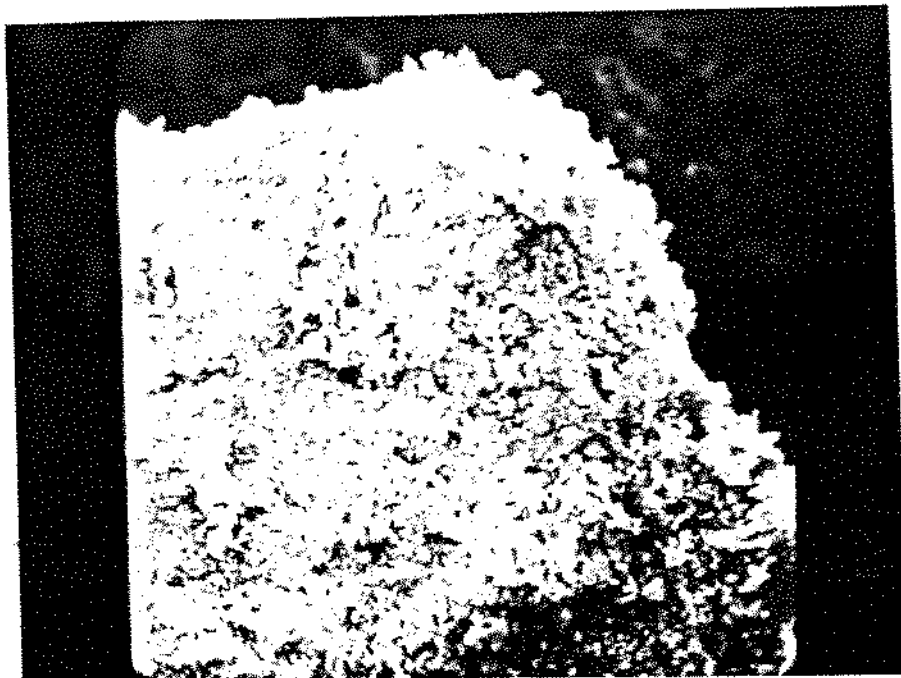


Figura 5.16 = Aumento de 600X  $\Rightarrow$  Superfície de um outro grão de hidroxiapatita, com as mesmas observações da foto anterior.



Figura 5.17 = Aumento de 2500X  $\Rightarrow$  Apresenta uma outra região da superfície de um grão de hidroxiapatita, o mesmo da foto anterior.

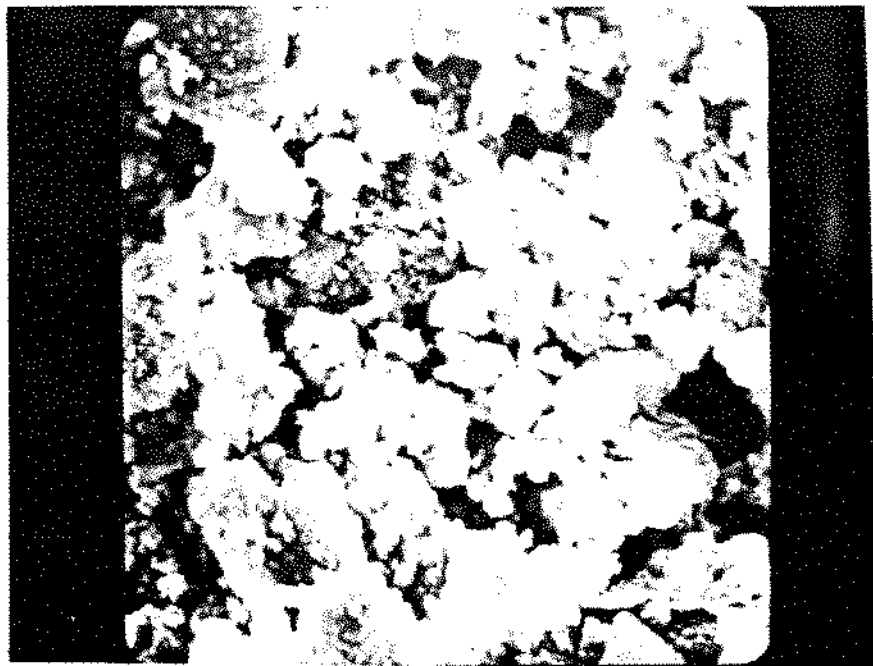


Figura 5.18 = Aumento de 1000X = Partículas de hidroxiapatita sintética, obtidas pelo método de síntese II, no estágio inicial de desenvolvimento.

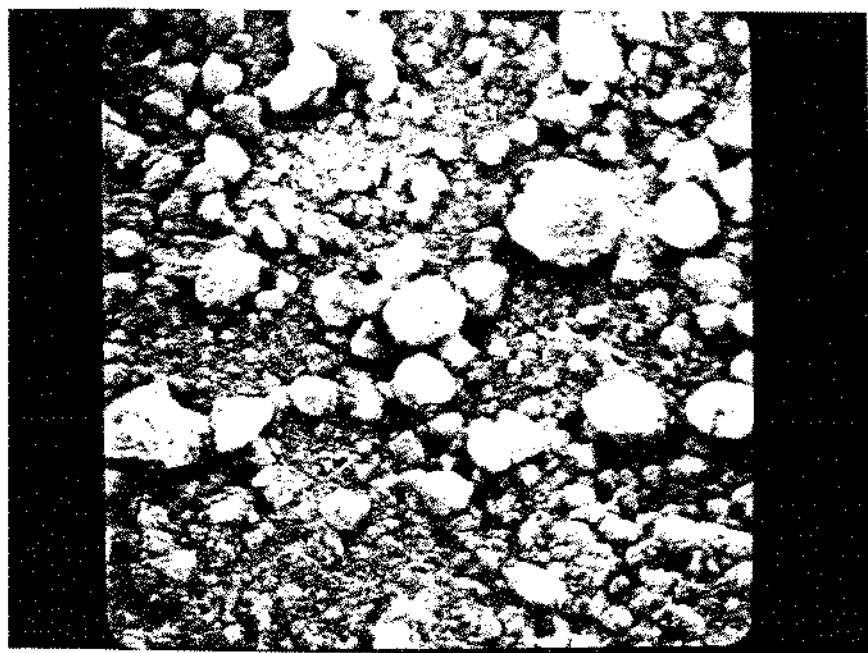


Figura 5.19 = Aumento de 1000X = Partículas de hidroxiapatita sintética, obtidas pelo método de síntese II, com as condições de precipitação modificadas.

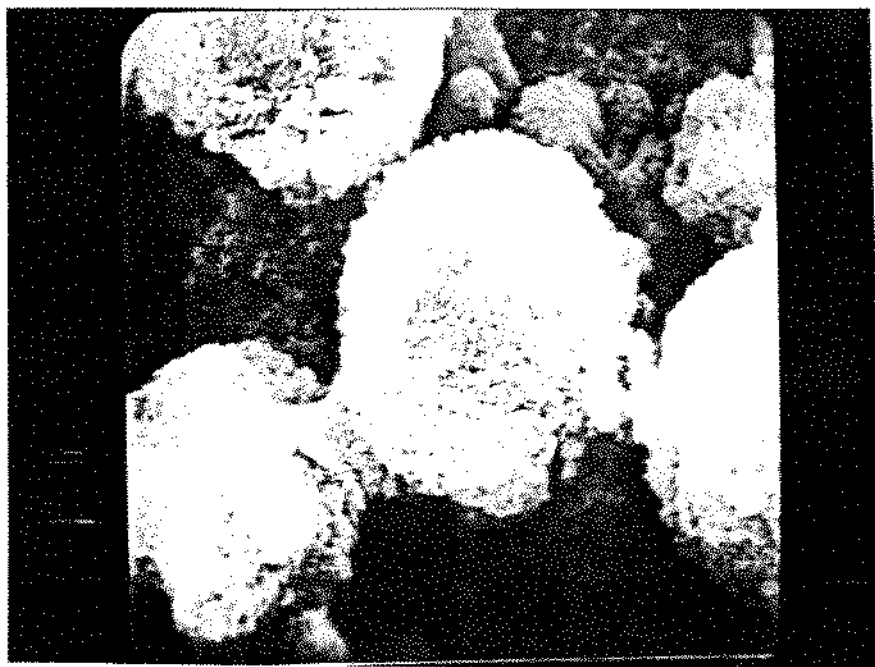


Figura 5.20 = Aumento de 3600X → A foto apresenta partículas de hidroxiapatita, obtidas como mencionado na figura 5.19.

É possível observar que a superfície dessas partículas é porosa.

## 5.2. CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS CERÂMICAS SINTERIZADAS

### 5.2.1. INTRODUÇÃO

A observação e a interpretação de uma microestrutura constituem-se em tarefas corriqueiras, possuindo uma longa história, comum as áreas da geologia, metalurgia e cerâmica. No período de 1910 a 1930 surgiram as principais análises básicas em microestruturas cerâmicas.

Analisando uma microestrutura cerâmica pode-se determinar as seguintes características:<sup>(55)</sup>

- 1) A identificação e o número de fases presentes;
- 2) Defeitos estruturais, tais como: porosidade, trincas, vazios, inclusões, etc;
- 3) A quantidade relativa de cada fase presente;
- 4) As características de cada fase presente, tais como: tamanho, forma e orientação;

Em relação as propriedades das cerâmicas pode-se dizer que, não somente a composição e a estrutura das fases presentes na microestrutura tem uma forte influência nestas propriedades, mas também a distribuição dessas fases. A microestrutura resultante depende das técnicas utilizadas no processamento cerâmico, dos pós utilizados, do crescimento de grãos, das relações de equilíbrio de fases, da cinética de mudanças de fases e, principalmente da sinterização.

Uma característica quase sempre presente em cerâmicas obtidas por compactação de pós e sinterização é a porosidade. A porosidade pode ser caracterizada pela fração em volume de poros presentes e suas dimensões, forma e distribuição, comparando com outras características. A quantidade de porosidade pode variar de 0% à mais do que 90% do volume total. Muitas propriedades, por exemplo: condutividade térmica e elétrica, são fortemente dependentes da forma dos poros e sua distribuição.

Muitas técnicas diferentes foram desenvolvidas, para o estudo da microestrutura, baseando-se em métodos óticos.

Em seções finas de espessura de 0,015 a 0,03 mm utiliza-se microscopia de luz transmitida e, em seções que foram previamente polidas, utiliza-se microscopia de luz refletida.

Na preparação de amostras para microscopia de luz transmitida, o material é cortado numa fatia fina, polida de um lado, reforçando este lado e, em seguida o outro lado é lixado e polido, para se obter uma seção com espessura bem uniforme.

Este método é vantajoso na determinação das propriedades óticas de cada fase presente na microestrutura e, assim pode-se identificar essas fases. Como desvantagem pode-se citar, primeiro, que as amostras são muito difíceis de preparar, e, segundo, os grãos individuais em muitos materiais cerâmicos de granulação fina são menores em tamanho do que a espessura da seção, que pode levar a uma interpretação errônea, por parte de técnicos com pouca experiência. Em geral, para a melhor utilização da técnica é necessário um certo tempo de experiência.

Seções polidas são geralmente preparadas pela montagem da amostra cortada em "bakelite" ou resina acrílica e, então, lixada e polida numa face plana, utilizando uma série de lixas abrasivas seguido pelo uso de pós abrasivos sob rebolos de tecido. Assim, a superfície polida pode ser observada diretamente com luz refletida num microscópio metalúrgico, para distinguir a matriz, dos poros e, em algumas cerâmicas para distinguir diferenças em relevo ou a refletividade entre as fases diferentes.

Normalmente, no entanto, diferenças de fases são melhores distinguidas depois que a microestrutura sofrer um ataque químico.

Quando a amostra é submetida a um reagente químico, algumas fases são mais rapidamente atacadas do que outras; contornos de grão e de subgrão são normalmente dissolvidos mais rapidamente, resultando na microestrutura diferenças em relevo e rugosidade na superfície, permitindo efetuar uma distinção entre as fases presentes.

O método de luz refletida apresenta as seguintes vantagens:

- As amostras utilizadas são relativamente fáceis de preparar;
- Os resultados obtidos são simples de interpretar, particularmente por um principiante;

Como desvantagem pode-se citar:

- As fases presentes não podem ser identificadas através de suas propriedades óticas, mas podem ser distinguidas e muitas vezes identificadas, pelo ataque químico de suas características;

Foram desenvolvidos, ao longo do tempo, ataques químicos apropriados para cada uma das classes de cerâmicas.<sup>[40]</sup>

Muitas outras técnicas são utilizadas para a determinação da distribuição das fases, morfologia e, características em materiais cerâmicos. Não existe nenhum método de caracterização que seja melhor do que outro, pois cada método varia de amostra para amostra, portanto, não se pode generalizar, porque uma técnica completa uma outra.

### 5.2.2. DETERMINAÇÃO DA DENSIDADE PELO PRINCÍPIO DE ARQUIMEDES

Esta é uma técnica básica de caracterização de materiais.

Pode-se definir a propriedade densidade, como sendo a massa por unidade de volume, e segundo o princípio de Arquimedes; "todo corpo sólido mergulhado em um fluido fica submetido a ação de uma força vertical, orientada de baixo para cima, de módulo igual ao peso do fluido deslocado". Aplicando-se este princípio, a densidade aparente de sólidos irregulares, pode ser medida através da imersão destes sólidos na água.<sup>[56]</sup> Este método pode fornecer a densidade da amostra com grande precisão, utilizando-se uma balança analítica e tomando os devidos cuidados experimentais.

Essa análise fornece os valores da densidade aparente, que segundo VAN VLACK<sup>[55]</sup>, é a massa por volume aparente, ou seja, inclui o material e os poros fechados.

Conforme mencionado anteriormente, a densidade dos materiais cerâmicos está relacionada com o processo de sinterização, pois quanto maior for a temperatura e o tempo de sinterização, maior será a contração volumétrica (e teoricamente a densidade).

#### 5.2.2.1. RESULTADOS

As medições de densidade dos compactos cerâmicos sinterizados foram realizadas sempre em temperaturas entre 20°C e 24°C.

Foram obtidos os seguintes valores para as densidades aparentes dos compactos cerâmicos sinterizados, conforme mostra a tabela 5.3.

Tabela 5.3 - Temperatura de sinterização relacionada com a densidade aparente, para algumas amostras sinterizadas.

| Amostra<br>N° | Temperatura de<br>Sinterização | Densidade<br>Aparente   | % Densidade<br>Teórica |
|---------------|--------------------------------|-------------------------|------------------------|
| 01            | 1100 °C                        | 2,621 g/cm <sup>3</sup> | 83,0482%               |
| 02            | 1100 °C                        | 2,547g/cm <sup>3</sup>  | 80,7034%               |
| 03            | 1200 °C                        | 2,878g/cm <sup>3</sup>  | 91,1914%               |
| 04            | 1200 °C                        | 2,985g/cm <sup>3</sup>  | 94,5817%               |
| 05            | 1250 °C                        | 3,027 g/cm <sup>3</sup> | 95,9125%               |
| 06            | 1250 °C                        | 3,116 g/cm <sup>3</sup> | 98,7326%               |
| 07            | 1250 °C                        | 3,090 g/cm <sup>3</sup> | 97,9087%               |
| 08            | 1250 °C                        | 3,085 g/cm <sup>3</sup> | 97,7503%               |
| 09            | 1250 °C                        | 3,081 g/cm <sup>3</sup> | 97,6236%               |
| 10            | 1250 °C                        | 3,097 g/cm <sup>3</sup> | 98,1305%               |
| 11            | 1250 °C                        | 3,032 g/cm <sup>3</sup> | 96,0710%               |

| Amostra<br>N°                                 | Temperatura de<br>Sinterização | Densidade<br>Aparente   | % Densidade<br>Teórica |
|-----------------------------------------------|--------------------------------|-------------------------|------------------------|
| 12                                            | 1250°C                         | 3,073 g/cm <sup>3</sup> | 97,3701%               |
| 13                                            | 1250°C                         | 3,053 g/cm <sup>3</sup> | 96,7364%               |
| Tempo de Sinterização = 3.5 horas (constante) |                                |                         |                        |

(Continuação da Tabela 5.3)

Dos resultados obtidos, pode-se observar que as densidades medidas variaram de amostra para amostra, isto, pode ser devido ao processamento cerâmico.

Os resultados mostraram que com o aumento da temperatura de sinterização, ocorreu um aumento sensível na densidade das amostras sinterizadas, encontrando um valor máximo de 3,116 g/cm<sup>3</sup> correspondendo à 98,73% da densidade teórica da hidroxiapatita, numa temperatura de 1250°C. O valor relativamente baixo da densidade (2,547 g/cm<sup>3</sup> = 80,70%), encontrado na amostra 02, sinterizada numa temperatura de 1100°C, claramente reflete a existência na microestrutura de poros, microporos, indicando que o processo de sinterização não se completou.

Na amostra 06, onde encontrou o maior valor da densidade, pode-se constatar através da análise microestrutural, que esta amostra apresenta uma estrutura bem homogênea, livre de poros, indicando que o processo de sinterização se completou nesta

temperatura. Essas constatações serão posteriormente, mostradas nas micrografias.

Finalmente, todos os resultados encontrados estão de acordo com os resultados, citados nas referências [4,26,32,33].

### 5.2.3. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Comparando-se os difratogramas obtidos para o material estudado com os dados da ficha JCPDS (figura 5.1), pôde-se notar que os valores dos ângulos de difração praticamente coincidem.

Portanto, é possível concluir que o material obtido apresenta estrutura cristalina muito semelhante a da hidroxiapatita teórica (ficha JCPDS - figura 5.1).

Outra informação importante pode ser obtida dos difratogramas do material estudado, ou seja, identificando os outros picos surgidos, não associados a hidroxiapatita. Dessa forma, identificou-se também a presença do  $\alpha$ -TCP nas amostras sinterizadas.

A seguir, são mostrados uma cópia da ficha JCPDS para o  $\alpha$ -tricálcio fosfato e os difratogramas obtidos para algumas amostras de hidroxiapatita sinterizadas.

POWDER DIFFRACTION FILE INORGANIC

Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS)

1972

9 - 348 MAJOR CORRECTION

|                                                                                                      |      |                  |         |       |       |                  |         |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|------------------|---------|-------|-------|------------------|---------|
| d Å                                                                                                  | 2.91 | 2.62             | 3.91    | 12.3  |       |                  |         |
| I/I <sub>1</sub>                                                                                     | 100  | 50               | 40      | 4     |       |                  |         |
| α-Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (ALPHA CALCIUM ORTHOPHOSPHATE) = Sys. Orthorhombic |      |                  |         |       |       |                  |         |
| 2θ                                                                                                   | d Å  | I/I <sub>1</sub> | hkl     | 2θ    | d Å   | I/I <sub>1</sub> | hkl     |
| 7.18                                                                                                 | 12.3 | 4                | 110     | 25.80 | 3.45  | 6                | 060     |
| 12.10                                                                                                | 7.31 | 25               | 111     | 26.59 | 3.35  | 8                | 312     |
| 12.97                                                                                                | 6.82 | 4                | 021     | 26.75 | 3.33  | 4                | 421     |
| 14.07                                                                                                | 6.29 | 10               | 130     | 28.31 | 3.15  | 4                | 260     |
| 14.46                                                                                                | 6.12 | 4                | 220     | 28.59 | 3.12  | 4                | 242     |
| 15.18                                                                                                | 5.83 | 10               | 201     | 29.06 | 3.07  | 4                | 440     |
| 17.10                                                                                                | 5.18 | 12               | 131,040 | 29.26 | 3.05  | 4                | 332     |
| 19.49                                                                                                | 4.55 | 4                | 002     | 29.65 | 3.01  | 20               | 510     |
| 20.49                                                                                                | 4.33 | 4                | 311     | 30.30 | 2.947 | 20               | 113     |
| 20.74                                                                                                | 4.28 | 2                | 240,112 | 30.60 | 2.919 | 35               | 402,023 |
| 21.29                                                                                                | 4.17 | 2                | 022     | 30.75 | 2.905 | 100              | 441,170 |
| 22.20                                                                                                | 4.00 | 20               | 150     | 31.25 | 2.860 | 30               | 511     |
| 22.72                                                                                                | 3.91 | 40               | 202     | 31.75 | 2.816 | 2                | 203,422 |
| 22.90                                                                                                | 3.88 | 40               | 241     | 32.10 | 2.786 | 12               | 530     |
| 23.33                                                                                                | 3.81 | 8                | 400     | 32.33 | 2.767 | 4                | 171     |
| 23.83                                                                                                | 3.73 | 4                | 331     | 32.73 | 2.734 | < 1              | 133     |
| 24.10                                                                                                | 3.69 | 40               | 132     | 33.60 | 2.665 | 4                | 531     |
| 24.30                                                                                                | 3.66 | 18               | 151,222 | 34.18 | 2.621 | 50               | 043,352 |
| 25.35                                                                                                | 3.51 | 4                | 401     | 34.60 | 2.590 | 30               | 080     |

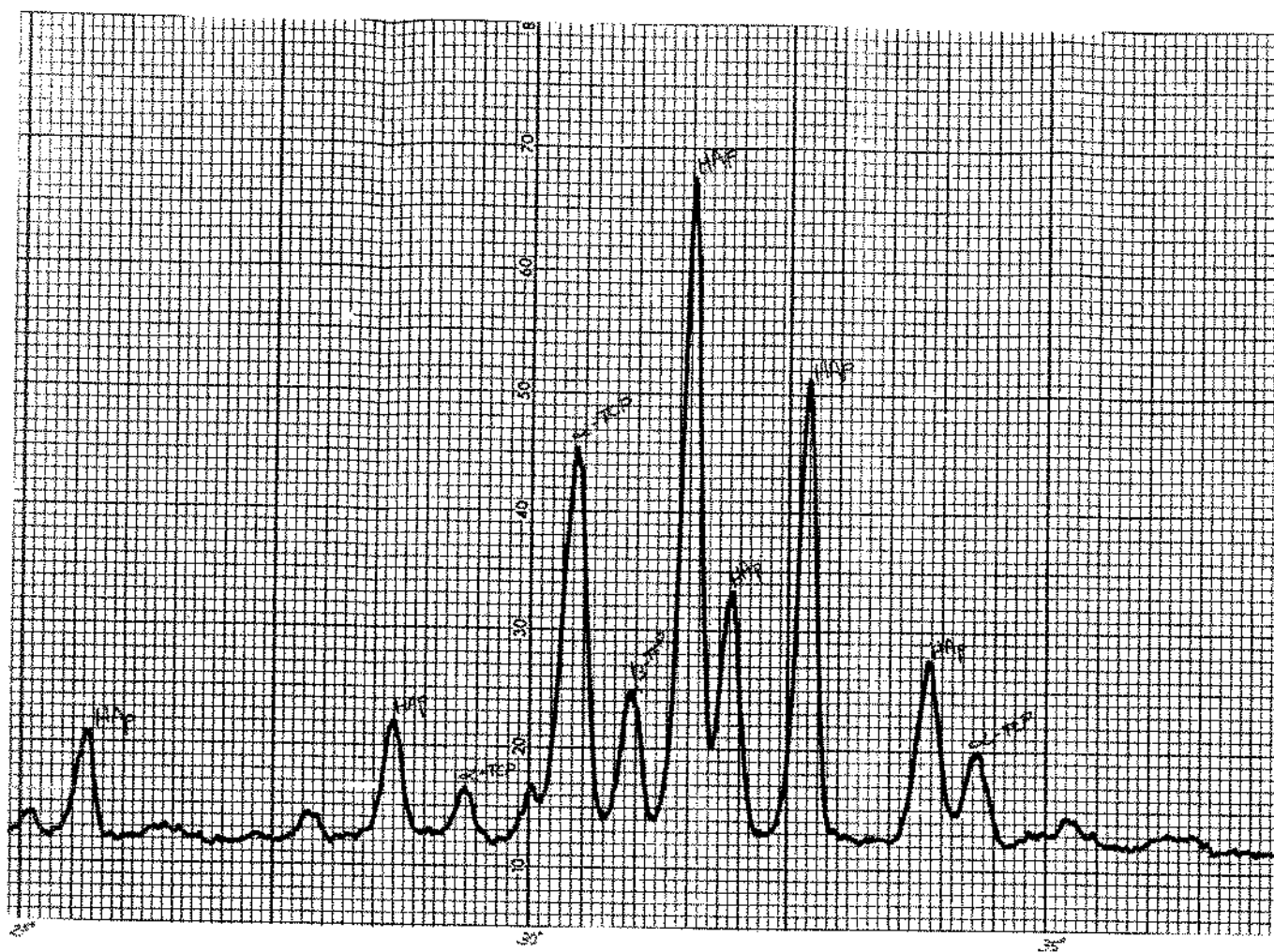


Figura 5.21 - Difratograma de uma das amostras estudadas, sinterizada a 1250°C.

#### 5.2.4. ENSAIO DE MICRO-DUREZA VICKERS

A dureza é uma das medidas quantitativas mais utilizadas, em razão, da facilidade e rapidez com que a medida pode ser realizada.

O ensaio de dureza permite prever se um determinado material sofrerá deformação permanente ou não, quando em utilização.

As escalas de micro-dureza Vickers e Knoop são geralmente as mais utilizadas na análise microestrutural. Elas diferem entre si quanto à geometria do penetrador.

O dispositivo necessário para se medir a micro-dureza Vickers, opera em conjunto com um microscópio ótico de reflexão.

A escala de micro-dureza Vickers consiste na impressão em micro-regiões de interesse em materiais polifásicos, e posterior medição das diagonais da base da marca de indentação, causada pela penetração de uma pirâmide (confeccionada de diamante), sob ação de uma força pré estabelecida.<sup>[51,55]</sup>

##### 5.2.4.1. RESULTADOS

No ensaio de micro-dureza Vickers foram utilizadas 6 amostras cilíndricas sinterizadas, com diâmetro médio de 18,7 mm, que previamente foram preparadas, através de técnicas de "Ceramografia", ou seja, lixamento e polimento, com pasta de diamante de 6  $\mu\text{m}$ , 3  $\mu\text{m}$ , 1  $\mu\text{m}$  e, 0,25  $\mu\text{m}$ .

As amostras sinterizadas apresentaram uma densidade média de  $\approx 97\%$  da densidade teórica da hidroxiapatita.

Foi adotado no ensaio, o procedimento de se avaliar a dureza da matriz e da fase dispersa, com uma freqüência de 10 indentações, em três amostras. Nas outras três amostras o procedimento adotado foi de se avaliar a dureza aleatoriamente, com uma freqüência de 10 indentações.

Os resultados obtidos estão listados na tabela 5.5, e nas figuras 5.22 e 5.23.

A tabela 5.4 mostra dados de micro-dureza Vickers para alguns materiais, para comparação com os resultados obtidos.

**Tabela 5.4 - Valores médios de micro-dureza Vickers de alguns materiais.** <sup>[33,57]</sup>

| Material         | Micro-dureza |
|------------------|--------------|
| Hidroxiapatita   | 387/458 HV   |
| Esmalte Dentário | 427 HV       |
| Sílica Fundida   | 530 HV       |
| Apatita Natural  | 417 HV       |

Tabela 5.5 - Valores médios de micro-dureza Vickers para as amostras cerâmicas sinterizadas.

| Amostra<br>N° | Micro-Dureza Vickers (HV) |           |           |           |
|---------------|---------------------------|-----------|-----------|-----------|
|               | Matriz                    |           | Fase      |           |
|               | Carga 20g                 | Carga 40g | Carga 20g | Carga 40g |
| 01            | 579,5                     | 493,5     | 457,8     | 409,7     |
| 02            | 584,6                     | 501,9     | 470,1     | 415,8     |
| 03            | 531,9                     | 490,3     | 452,8     | 405,3     |

| Amostra<br>N° | Carga de Indentação = 65g |                  |                 |                  |
|---------------|---------------------------|------------------|-----------------|------------------|
|               | Dureza<br>Máxima          | Dureza<br>Mínima | Dureza<br>Média | Desvio<br>Padrão |
| 04            | 592,1                     | 486,5            | 531,7           | 20,7             |
| 05            | 528,6                     | 407,4            | 475,1           | 41,1             |
| 06            | 589,4                     | 470,8            | 522,9           | 30,8             |

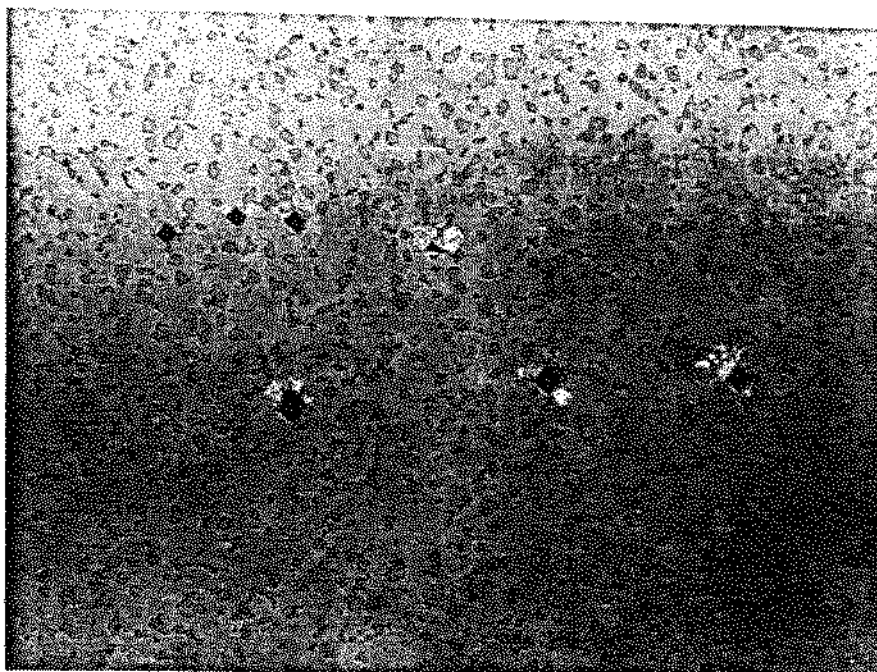


Figura 5.22  $\equiv$  Aumento de 500X  $\Rightarrow$  Micrografia da amostra cerâmica sinterizada ( $\approx 98\%$  da densidade teórica), aonde pode-se observar a microestrutura e as marcas de indentação Vickers.

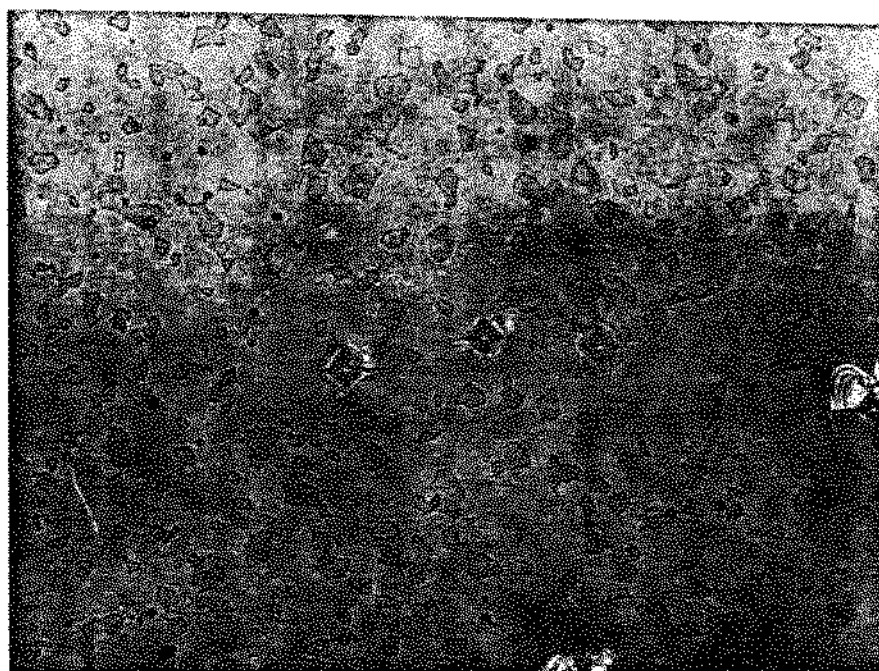


Figura 5.23 = Aumento de 650X → Pode-se observar as marcas de indentações de micro-dureza Vickers, na matriz e na fase. Há o detalhe de uma indentação, localizada no canto direito da micrografia, onde se observa a ocorrência de lascamento na matriz cerâmica.

## 5.2.5. ANÁLISE DA MICROESTRUTURA

### 5.2.5.1. INTRODUÇÃO

A microestrutura dos materiais cristalinos é constituída de defeitos, tais como: vazios, trincas, contornos de grãos, contornos de subgrãos, contornos de macla, falhas de empilhamento, discordâncias, defeitos puntiformes e de constituintes microestruturais, tais como: fases e inclusões. O conhecimento da estrutura, composição, quantidade, tamanho, morfologia, relações de orientação e distribuição destes constituintes, assim como da natureza, densidade e distribuição dos defeitos, são de extrema valia para o entendimento e, às vezes, até para a previsão das propriedades finais dos materiais.<sup>[51]</sup>

### 5.2.5.2. PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

O procedimento adotado na preparação das amostras cerâmicas para a análise microestrutural, está de acordo com as referências

[58,59].

Algumas amostras foram cortadas com disco de corte diamantado (diamond cutoff wheel), de forma a se observar a microestrutura em superfícies internas, paralelas à direção de compactação.

Para facilitar o lixamento e polimento, estas amostras foram embutidas em resina acrílica.

Posteriormente, as amostras foram lixadas (polimento grosso), com lixas d'água de carbeto de silício, com grana 220, 320, 400 e 600. A seguir, foram polidas (polimento fino), através de pasta de diamante com granulometria de 6  $\mu\text{m}$ , 3  $\mu\text{m}$ , 1  $\mu\text{m}$  e 0,25  $\mu\text{m}$ . A figura 5.24 mostra exemplos dos corpos de prova preparados, que foram utilizados no ensaio de micro-dureza Vickers e no estudo da microestrutura.

#### 5.2.5.3. TÉCNICAS DE OBSERVAÇÃO POR ATAQUE QUÍMICO

Através do emprego de técnicas de ataque químico seletivo, ou não, é possível revelar importantes dados acerca da microestrutura do material, ou seja, características estruturais.

Essas características estruturais são reveladas, após um ataque químico preferencial de uma ou mais características por um reagente químico, principalmente quando existe uma variação na composição química nas fases presentes no material.<sup>[59]</sup>

##### 5.2.5.3.1. CONDIÇÕES DE ATAQUE QUÍMICO

Foram testados no decorrer do trabalho, diversos reagentes para ataque químico, citados na literatura para a hidroxiapatita.<sup>[4,26,28,32,33]</sup>

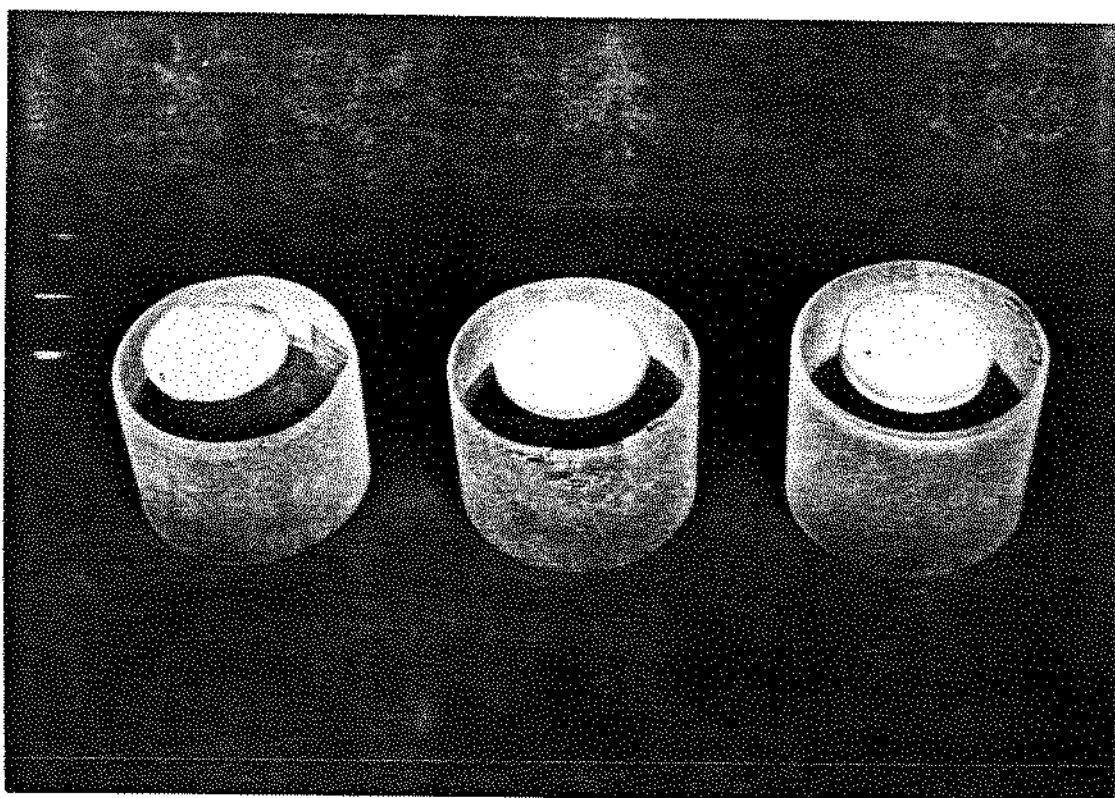


Figura 5.24 - Na foto pode-se observar alguns exemplos de corpos-de-prova para a Ceramografia.

Todos os reagentes químicos são soluções aquosas que contém em sua composição, algum tipo de ácido.

O reagente mais adequado, que melhor revelou a microestrutura da hidroxiapatita foi:

- solução aquosa de ácido láctico a 0,10M.

Os ataques químicos por imersão, sempre foram feitos a temperatura ambiente, ou seja, entre 20°C a 28°C.

O tempo de ataque químico foi ao redor de 2 minutos, em todas as amostras.

#### 5.2.5.4. MICROSCOPIA ÓTICA DE REFLEXÃO

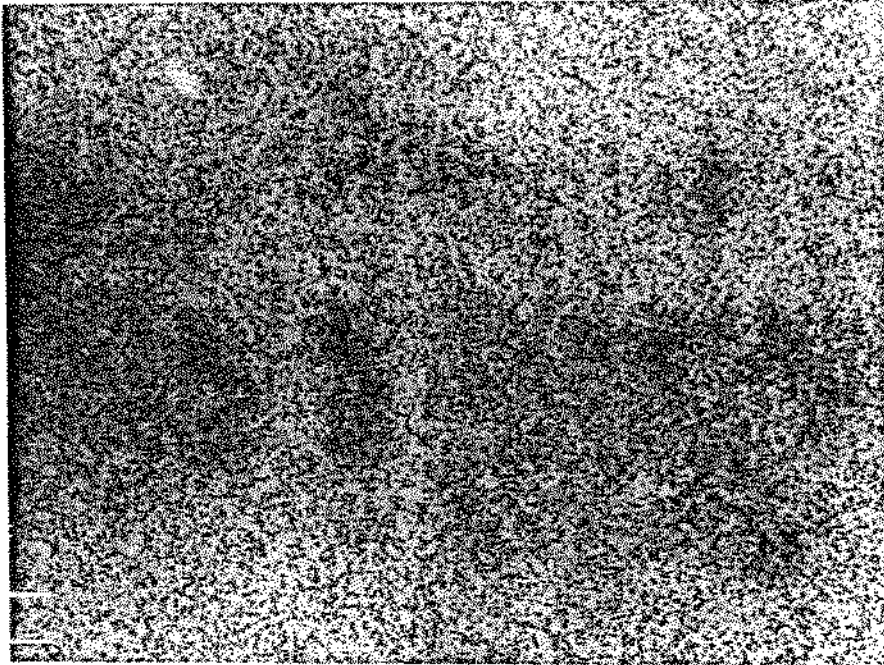
Técnicas convencionais de microscopia ótica permitem observar distribuição de poros em amostras cerâmicas e, em alguns casos, também de fases, por meio de diferença de contraste em campo claro.

A resolução num microscópio ótico é limitada pelo comprimento de onda da luz utilizada e, na prática a microscopia ótica é limitada a uma magnificação de cerca de 1000 X.<sup>[40]</sup>

No decorrer do trabalho foram obtidas diversas fotos da microestrutura da hidroxiapatita em microscópio ótico de reflexão (microscópio metalográfico NEOPHOT 32, da Carl Zeiss).

A seguir, são mostrados os resultados obtidos através das micrografias representadas nas figuras 5.25, 5.26, 5.27, 5.28 e 5.29.

Para a obtenção dessas fotos utilizou-se contraste por interferência.



Aumento de 150X

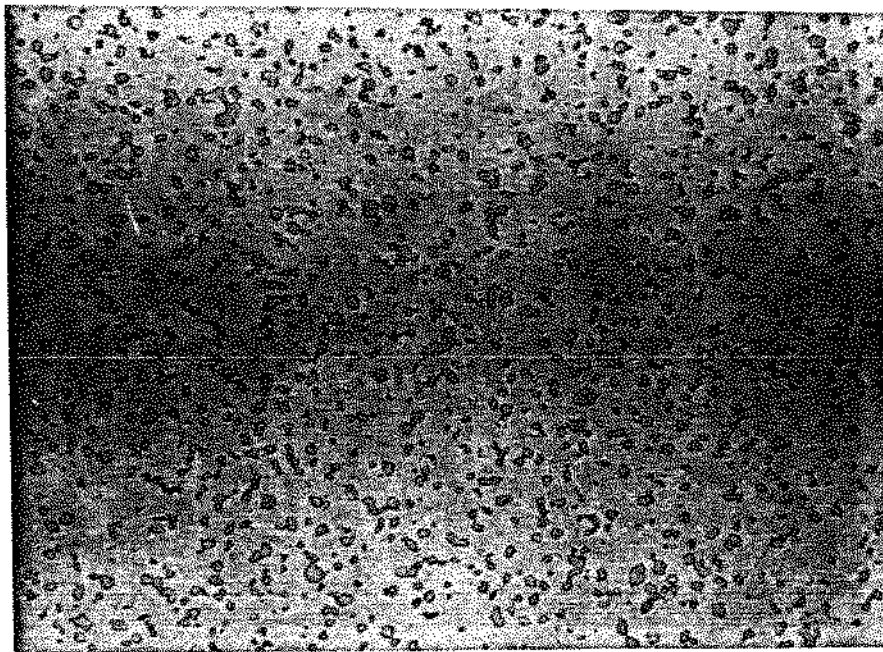


Figura 5.25 = Aumento de 500X → Micrografias de uma amostra cerâmica sinterizada a 1250°C por 3,5 horas.

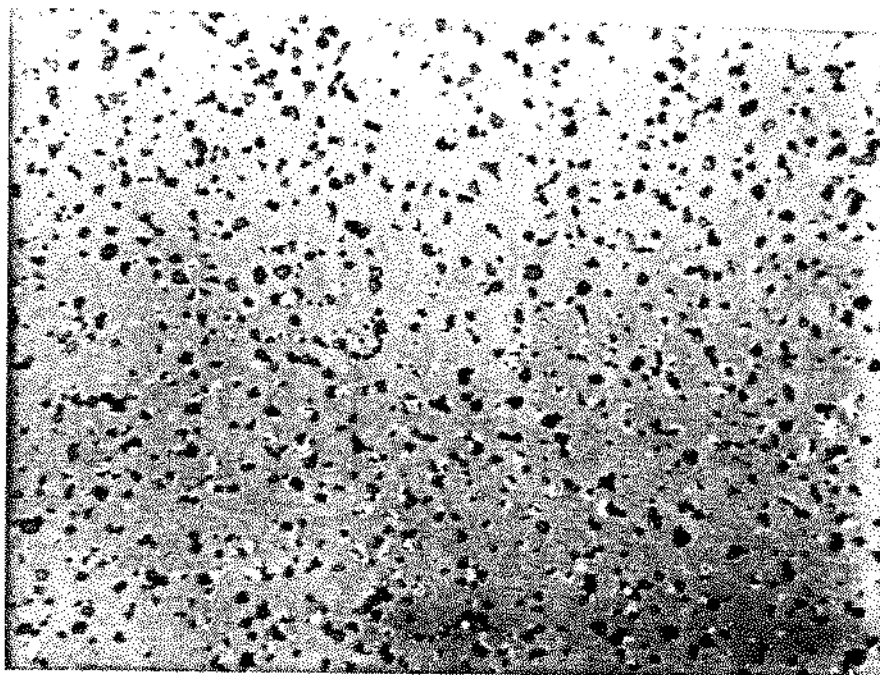


Figura 5.26  $\equiv$  Aumento de 500X  $\Rightarrow$  Apresenta uma região característica (representativa) da microestrutura de uma amostra que sofreu ataque químico com uma solução aquosa de cloreto de amônio (a 10%), por 5 min. Pode-se observar que somente as fases segregadas foram atacadas, não revelando os contornos de grão.

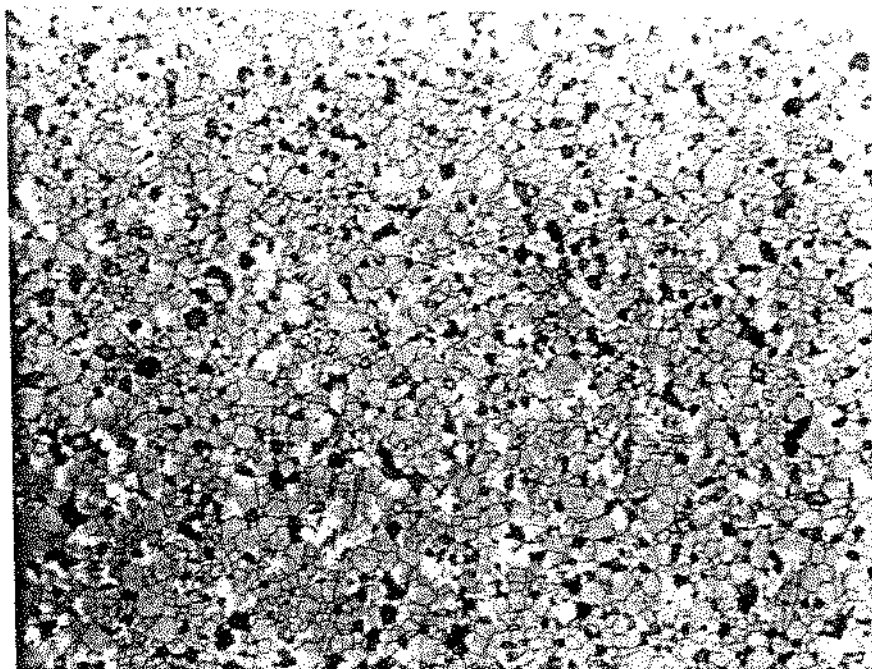


Figura 5.27 = Aumento 500X → Essa foto apresenta uma região característica (representativa) da microestrutura de uma amostra cerâmica sinterizada a 1250°C por 3,5 horas, que sofreu ataque químico com uma solução aquosa de ácido láctico a 0,10M por 2 minutos.

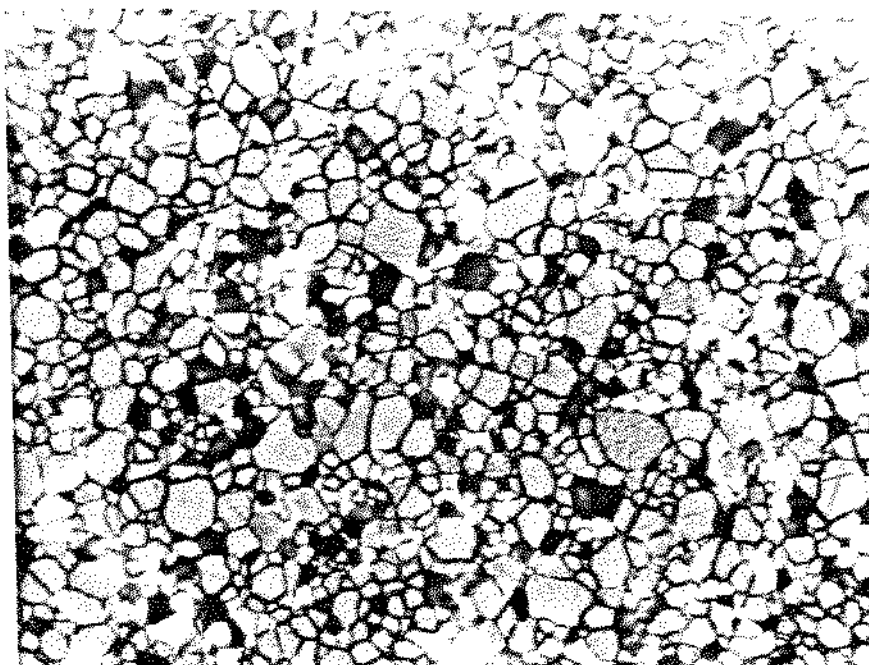


Figura 5.28  $\equiv$  Aumento de 1000X  $\rightarrow$  Essa foto representa uma região da microestrutura da cerâmica sinterizada e atacada, conforme as condições apresentadas na figura 5.27.

É possível notar que alguns grãos apresentam uma textura superficial. Esta ocorrência depende do plano cristalográfico que está sendo visualizado.

#### 5.2.5.5. MEDIÇÕES DE ALGUNS PARÂMETROS BÁSICOS DA MICROESTRUTURA

Ao se observar uma microestrutura no microscópio ótico tem se uma descrição qualitativa dos diferentes microconstituintes e dos defeitos presentes. Como já foi citado anteriormente, as propriedades dos materiais dependem de sua microestrutura, podendo-se citar como exemplos: as influências do tamanho de grão e da dispersão de uma segunda fase sobre as propriedades mecânicas.

Utilizando-se das amostras cerâmicas sinterizadas, que foram lixadas, polidas e atacadas quimicamente, foi possível determinar quantitativamente alguns parâmetros da microestrutura do material.

As medições quantitativas foram sempre realizadas no microscópio ótico Neophot, utilizando acessórios próprios para estas medições.

A determinação do tamanho de grão médio do material foi realizada de duas maneiras distintas.

Primeiro, de acordo com a norma ASTM E 112, por comparação com as fotografias das cartas-padrão da ASTM, impressas num acessório próprio acoplado à ocular do microscópio. Foi constatado que os grãos médios equivalentes do material estudado tem diâmetro variando abaixo de 4  $\mu\text{m}$ .

E, segundo, pelo método da intercepção linear, utilizando linhas-teste de 5 mm de comprimento, ou seja, contando-se as interseções de contornos de grão com as linhas retas.

Foram realizadas uma série de 20 medições, encontrando o valor médio de 3,42  $\mu\text{m}$ .

Foi também determinado a quantidade, tamanho, forma e, distribuição de outro constituinte presente, ou seja, as fases segregadas; para poder caracterizar a microestrutura completamente.

A determinação da porcentagem das fases segregadas foi realizada pelo método da contagem de pontos que interceptam os nós de um reticulado, que é um acessório contendo 256 pontos. Foram realizadas uma série de 20 medições utilizando-se micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura. O resultado médio encontrado foi de 12,6% em volume de fases segregadas.

#### 5.2.5.5.1. ANÁLISE DO TAMANHO DE GRÃO

A maioria dos materiais sólidos inorgânicos de importância prática, são policristalinos. No entanto, o tamanho, a forma e, a orientação dos grãos influencia fortemente as propriedades físicas destes materiais.

O desenvolvimento de um modelo que possa compreender e descrever as reações, que determinam o tamanho dos grãos, se constitui num problema para a Ciência dos Materiais.

A reação que controla o tamanho de grão, é o processo geralmente denominado em Metalurgia, de crescimento de grãos. Esse crescimento ocorre essencialmente em materiais policristalinos monofásicos, porque alguns grãos tendem a crescer a partir de grãos vizinhos, causando um aumento no tamanho de grão médio do material.<sup>[60]</sup>

A figura 5.29 mostra o tamanho dos grãos de algumas amostras relacionado com a densidade aparente. Pode-se observar que o tamanho de grão aumenta com a densidade.

O tamanho de grão (D) é relacionado com a seguinte equação:

$$D=B(t) \exp (-\Delta H / R T)$$

Onde: - B(t) é uma função do tempo "t";

-  $\Delta H$  é a energia de ativação;

- T é a temperatura absoluta;

- R é a constante dos gases;

O valor da energia de ativação foi determinada por JARCHO et al., sendo igual à 56 kcal/mol.<sup>[26]</sup>

Esta energia de ativação é similar a energia necessária para o processo de difusão do oxigênio em muitos óxidos, sendo possível que, a taxa de crescimento de grão em apatitas seja relacionada aos processos difusionais nestas apatitas.<sup>[33]</sup>

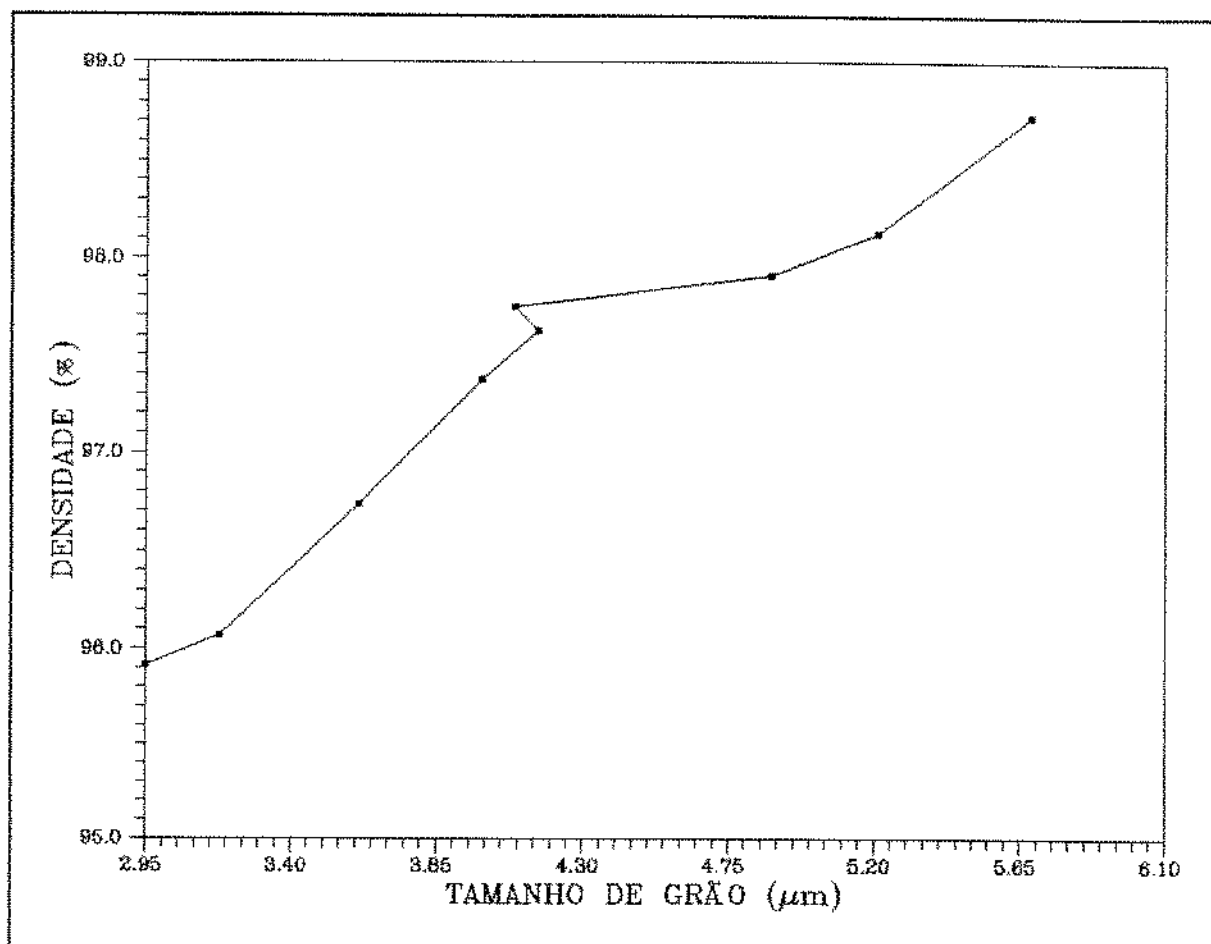


Figura 5.29 - Tamanho de grão versus a densidade aparente, em termos de porcentagem da densidade teórica da hidroxiapatita. Os corpos-de-prova utilizados nessas medições foram sinterizados a 1250°C por 3,5 horas.

#### 5.2.5.6. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

As amostras para microscopia eletrônica, pelo fato de não serem condutoras elétricas, foram previamente metalizadas com uma fina camada de ouro, através do "Sputtering".

Também como na microscopia ótica, foram obtidas diversas fotos da microestrutura do material estudado.

Em geral, pode-se dizer que as micrografias obtidas pela técnica de microscopia eletrônica de varredura, apresentaram excelente profundidade de foco, com uma boa resolução e um bom contraste, possibilitando a visualização de superfícies irregulares, contornos de grão e sub-grão, fases segregadas, etc.

Para uma correta análise e interpretação da microestrutura do material estudado é de grande importância a comparação com diversos trabalhos já publicados na literatura. Entre esses trabalhos pode-se destacar os trabalhos de OSAKA, A.; KIJIMA, T.; JARCHO, M.; ELLIES, L. G.; entre outros. <sup>[26,32,33,57]</sup>

As microestruturas observadas no presente trabalho são bem semelhantes às apresentadas nos trabalhos citados anteriormente.

Posteriormente, foram feitas nas amostras, microanálises por EDS (Energy - Dispersive Spectrometer) operando junto ao microscópio eletrônico de varredura. As microanálises qualitativas foram feitas tanto na fase matriz como nas fases segregadas.

#### 5.2.5.6.1. RESULTADOS

As amostras cerâmicas sinterizadas foram examinadas no microscópio eletrônico de varredura, resultando as micrografias seguintes. Generalizando, as amostras apresentaram um aspecto bem homogêneo, com ausência de cavidades visíveis e de poros, mas com uma quantidade relativamente grande de fases segregadas.

Os resultados das microanálises mostraram a presença dos seguintes elementos: cálcio e fósforo. Esses elementos estavam presentes tanto na fase matriz como nas fases segregadas.

Não foi possível obter uma análise quantitativa que fornecesse resultados confiáveis.

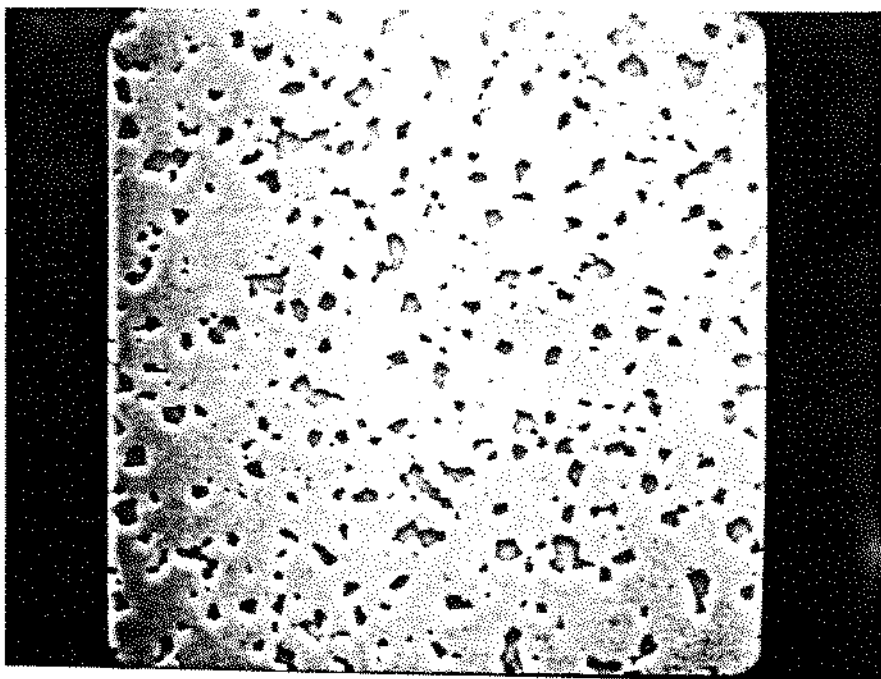


Figura 5.30 = Aumento de 1100X → Microestrutura de uma amostra sinterizada a 1250°C por 3,5 horas, bem homogênea, apresentando somente as fases segregadas.

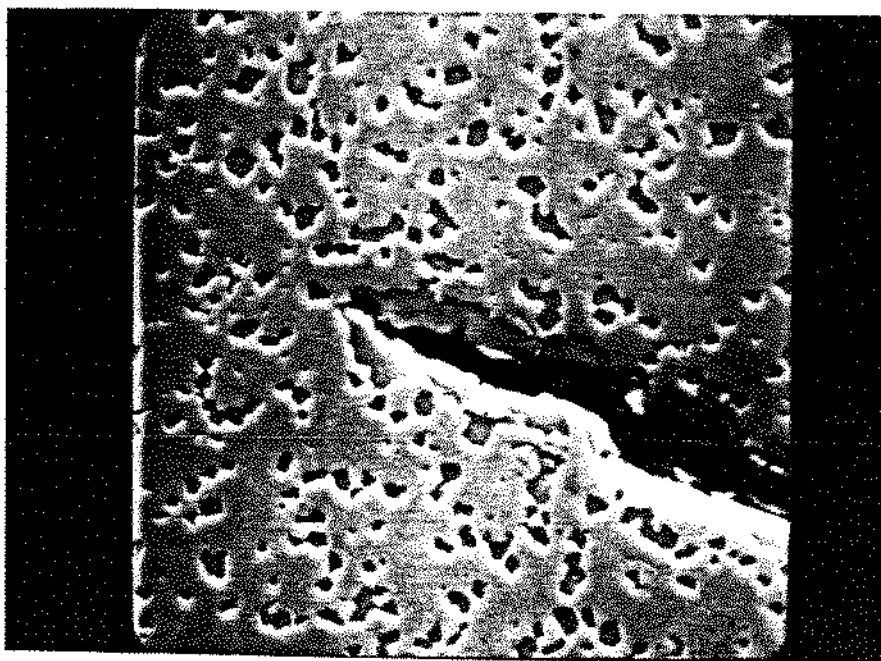


Figura 5.31 = Aumento de 1100X → Apresenta uma região da microestrutura revelando uma ponta de trinca.

É possível notar que a ponta da trinca se constituiu numa região preferencial para a segregação das fases.

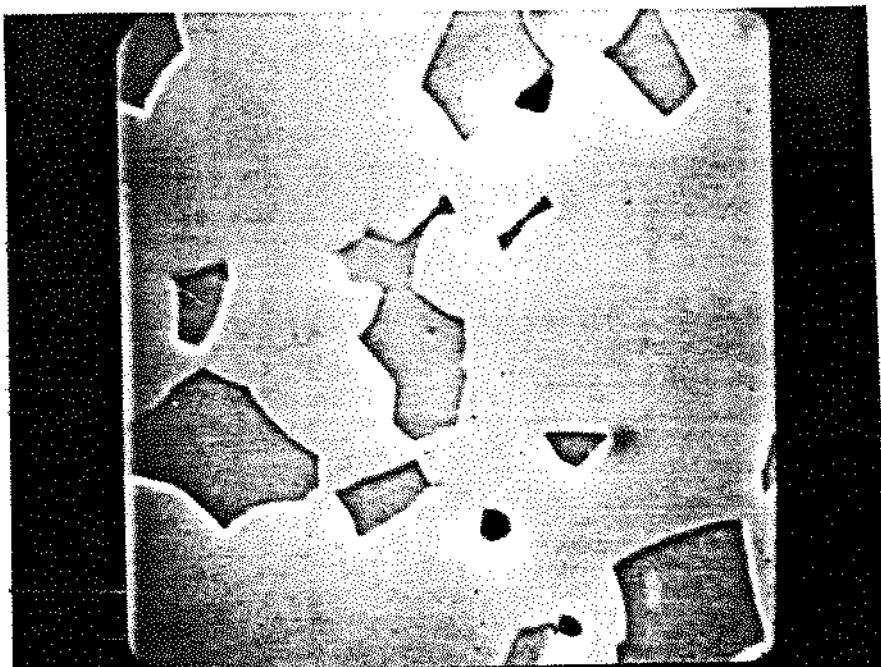


Figura 5.32  $\equiv$  Aumento de 5500X  $\Rightarrow$  Região onde foram realizadas microanálises por EDS.

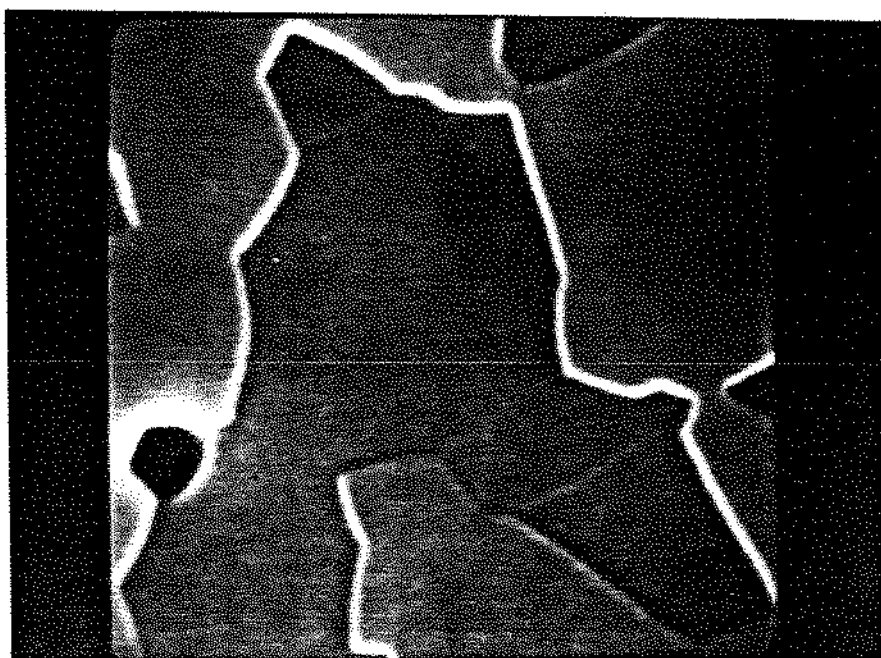


Figura 5.33  $\equiv$  Aumento de 11000X  $\Rightarrow$  Detalhes de uma fase segregada.

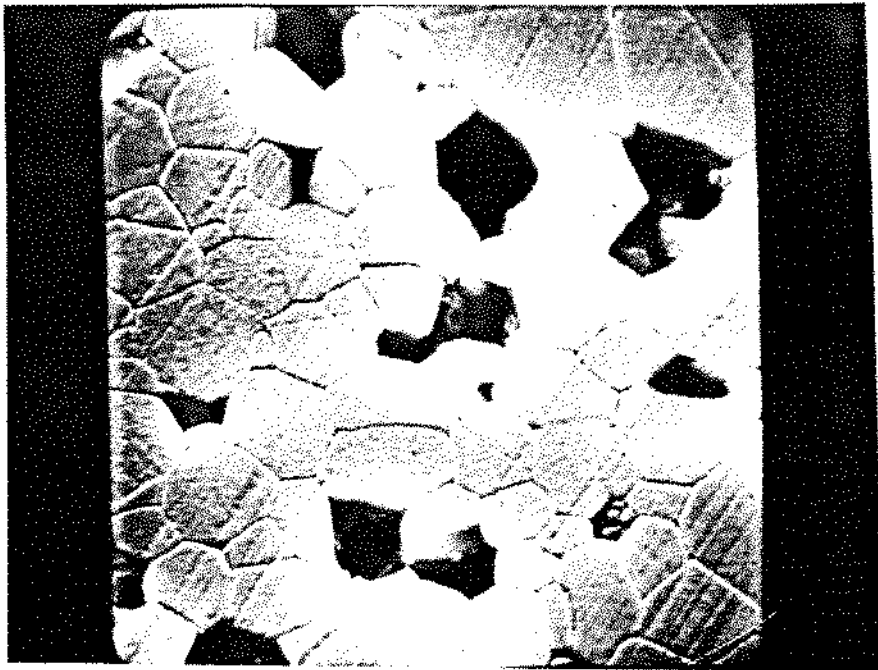


Figura 5.34  $\equiv$  Aumento de 5000X  $\rightarrow$  Microestrutura atacada através de uma solução de ácido láctico por 1,5 min.

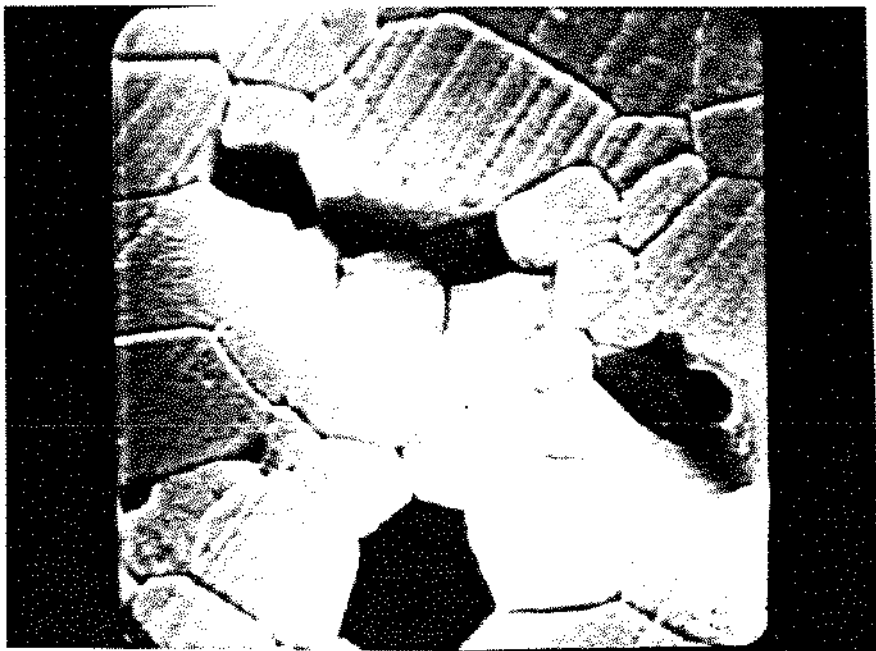


Figura 5.35  $\equiv$  Aumento de 9000X  $\rightarrow$  Apresenta grãos visualizados abaixo da superfície numa região de uma fase que foi atacada quimicamente.



Figura 5.36  $\equiv$  Aumento de 1000X  $\Rightarrow$  Região de fratura intergranular, antes da sinterização.



Figura 5.37  $\equiv$  Aumento de 5000X  $\Rightarrow$  Pode-se observar na região de fratura, um grão equiaxial.

## CAPÍTULO 6

### CONCLUSÕES GERAIS

Neste trabalho tentou-se realizar um estudo abrangente, que se iniciou com o desenvolvimento de um método de síntese, buscando obter pós com parâmetros otimizados, que interligados resultam numa ótima biocompatibilidade e biofuncionalidade do material estudado. Dando continuidade, o estudo baseiou-se no processamento cerâmico desses pós e a caracterização dos mesmos e, dos compactos cerâmicos obtidos.

Este tema de pesquisa abordado neste presente trabalho, é muito vasto e complexo. Portanto, há muitos pontos que foram superficialmente abordados, merecendo um maior aprofundamento.

A introdução deste trabalho de pesquisa apresentou diversas características próprias de biomateriais, bem como detalhes de biocerâmicas. Tentou-se nesta parte inicial descrever de forma resumida tópicos básicos que foram úteis no decorrer deste trabalho, no entanto, as seguintes conclusões podem ser destacadas:

1)O método utilizado e desenvolvido para a síntese da hidroxiapatita, muito embora bastante simples, foi muito adequado para a produção de pós, com características controladas e, com um rendimento satisfatório.

2) Foi possível comprovar, que as modificações introduzidas no método de síntese para a obtenção da hidroxiapatita, foram eficientes no sentido de fornecerem pós sem a presença de agregados.

3) Foi também possível comprovar na parte experimental deste trabalho, todas as dificuldades inerentes ao processamento cerâmico convencional, mencionadas na literatura.

4) A hidroxiapatita obtida em forma de pó pode ser processada, ou seja, compactada e sinterizada, até densidades bem próximas da densidade teórica do material.

5) A microestrutura revelada por ataque químico foi observada e analisada, por microscopia ótica e eletrônica. Desta forma, pôde-se observar os parâmetros básicos da microestrutura, revelando que a cerâmica apesar de ser obtida através de processos convencionais, apresentou uma excelente uniformidade estrutural, ou seja, não foram detectados em grande parte da microestrutura, defeitos estruturais, tais como: vazios, poros e trincas. Este resultado deve ser bem ressaltado, na medida que o material foi totalmente produzido, dentro de condições mínimas, disponíveis na Universidade.

6) Foi observado também, uma grande quantidade de fases segregadas. Porém, isso provavelmente se deve às condições adotadas no processo de sinterização.

7) Com relação às análises por difratometria de raios-x, foi possível verificar que o pó de hidroxiapatita obtido segundo o método de síntese II, com modificações nas condições de precipitação, apresenta estrutura cristalina predominantemente do tipo hexagonal. Os espectros de difração encontrados são bem semelhantes ao da ficha JCPDS 9-432, apresentanda na figura 5.1, porém, com algumas diferenças nas intensidades relativas dos picos.

8) Nas amostras dos pós de hidroxiapatita, obtidos segundo o método original de síntese II, foram detectados por difratometria de raios-x picos associados ao composto  $\alpha$ -tricálcio fosfato.

9) A análise química por via úmida dos pós de hidroxiapatita sintética resultou em uma relação Ca/P igual à 1,69, muito próxima da relação estequiométrica da hidroxiapatita, que apresenta uma relação Ca/P igual à 1,67.

10) Os pós de hidroxiapatita resultantes do método de síntese II, com modificações nas condições de precipitação, apresentaram características favoráveis aos processos de compactação e sinterização, como pôde ser observado nos resultados.

## CAPÍTULO 7

### SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como sugestões aos pesquisadores que venham à trabalhar na continuidade deste trabalho, podemos destacar:

1) Determinar as propriedades mecânicas do material estudado na forma de amostras cerâmicas sinterizadas, através de ensaios de compressão e flexão por 4 pontos.

2) Obter as constantes elásticas do material estudado, utilizando-se do método do pulso eco-ultrassônico e de outros métodos convencionais. Com os resultados obtidos, efetuar uma comparação entre os métodos utilizados.

3) Implementar novas técnicas de processamento, mais eficientes, para se obter a cerâmica, objetivando diminuir o tamanho e a existência de defeitos estruturais, aumento com isso a resistência mecânica.

4) Submeter a hidroxiapatita obtida neste trabalho, na forma de pó e de cerâmicas sinterizadas, em investigações de biocompatibilidade através de ensaios "in vivo" e, em estudos histológicos para a complementação dos resultados obtidos pelas outras técnicas de caracterização, vindo a comprovar todo o potencial relatado pela comunidade médica/científica, na utilização da hidroxiapatita como um biomaterial.

5)Desenvolver um método de síntese, buscando obter um material compósito cerâmico/cerâmico, biocompatível, por exemplo, hidroxiapatita reforçada com zircônia, com o intuito de se aumentar sensivelmente a resistência mecânica, através do aumento da tenacidade à fratura do material compósito.

6)Efetuar um estudo comparativo em relação as propriedades mecânicas da hidroxiapatita e do material compósito.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] - HENCH, L. L., and ETHRIDGE, E. C., "BIOMATERIALS: An Interfacial Approach", New York - Academic Press Inc., 1982.
- [2] - PARK, J. B., "BIOMATERIALS: An Introduction", Plenum Press, New York, 1980.
- [3] - ALBREKTSSON, T. and ALBREKTSSON, B., "Factors that influence the tissue response, Acta Orthopaedica Scandinavica 59, págs. 217-219, 1988.
- [4] - AOKI, H., "Hydroxyapatite of Great Promise for Biomaterials", págs. 107-115, 1988.
- [5] - Revista Cerâmica, ano XXXV, vol. XXXV, n° 238, págs. 5A-12A, 1989.
- [6] - VARELA, J. A., "Cerâmica de Alta Tecnologia no Brasil", Série Brasil Ciência, Coleção 5, págs. 9-11, 1988.
- [7] - "Cerâmica Avançada: Em Busca da Tecnologia Nacional", Anuário Brasileiro de Cerâmica, págs. 73-76, 1989.
- [8] - "Missão Brasileira ao Japão: Um passo a mais na cooperação internacional em cerâmica avançada", Inf. INT, vol. 20, n° 41, pág. 5, 1988.
- [9] - "Cerâmica Avançada: Proposta de Programa para o Desenvolvimento no Brasil", Comissão de Cerâmica Avançada da Associação Brasileira de Cerâmica - ABC, págs. 10-18, Junho, 1990.
- [10] - VEIGA, M. M., e outros, "Estudo do mercado brasileiro de cerâmicas avançadas", Anais do II ENOMAT, págs. 6A-20A, 1989.

- [11] - BORETOS, J. W., "Advances in Bioceramics", Advanced Ceramic Materials, vol. 2, n° 1, págs. 15-30, 1987.
- [12] - GROOT, K. DE, "Degradable Ceramics", Biocompatibility of Clinical Implant Materials, cap. 7, págs. 200-216.
- [13] - DUCHEYNE, P., "Bioceramics: Material Characteristics versus In Vivo Behavior", J. Biomed. Mater. Res.: Applied Biomaterials, vol. 21, págs. 219-233, 1987.
- [14] - HENCH, L. L., "Bioceramics: From Concept to Clinic", J. Am. Ceram. Soc., 74(7), págs. 1487-1510, 1991.
- [15] - HENCH, L. L., "Ceramic Implants for Humans", American Ceramic Society, Advanced Ceramic Materials, vol. 1(4), págs. 306-324, 1986.
- [16] - HOMSY, C. A., "Implant stabilization. Chemical and biomechanical considerations", Orthopedic Clinics of North America, 4(2), págs. 295-311, 1973.
- [17] - GATTI, A. M., et al., "Behaviour of tricalcium phosphate and hydroxyapatite granules in sheep bone defects", Biomaterials, vol. 11, págs. 513-517, September, 1990.
- [18] - ALBREKTSSON, T. & ALBREKTSSON, B., "Osseointegration of bone implants: A review of an alternative mode of fixation", Acta Orthopaedica Scandinavica, 58, págs. 567-577, 1987.
- [19] - LAVERNIA, C., and SCHOENUNG, J. M., "Calcium Phosphate Ceramics as Bone Substitutes", CERAMIC BULLETIN - American Ceramic Society, vol. 70, n° 1, págs. 95-100, 1991.

- [20] - VAN BLITTERSWIJK, C. A., et al., "Bioreactions at the tissue/hydroxyapatite interface", *Biomaterials*, vol. 6, pág. 243, July, 1985.
- [21] - GROOT, K. DE, "Medical Applications of Calciumphosphate Bioceramics", *Biomaterials Research Group, School of Medicine, Leiden University, The Netherlands*, 1991.
- [22] - TAKAHAMA, T., et al., "A New Improved Biodegradable Tracheal Prosthesis Using Hydroxyapatite and Carbon Fiber", *Trans. Am. Soc. Artif. Intern. Organs.*, vol. XXXV, 1989.
- [23] - LANGE, G. L. De, and DONATH, K., "Interface between bone tissue and implants of solid hydroxyapatite or hydroxyapatite-coated titanium", *Biomaterials*, vol. 10, págs. 121-125, March, 1989.
- [24] - PAPATHEOFANIS F. J., "Contribution of hydroxyapatite to the tensile strength of the isobutyl-2-cyanoacrylate-bone bond", *Biomaterials*, vol. 10, págs. 185-186, April, 1989.
- [25] - DACULSI G., and PASSUTI, N., "Effect of the macroporosity for osseous substitution of calcium phosphate ceramics", *Biomaterials*, *BIOMAT 89*, vol. 11, págs. 86-87, 1990.
- [26] - DE WITH, G., et al., "Preparation, microstructure and mechanical properties of dense polycrystalline", *J. of Materials Science*, 16, págs. 1592-1598, 1981.
- [27] - HONDA, T., et al., "Post-composition control of hydroxyapatite in an aqueous medium", *J. of Materials Science: Materials in Medicine*, 1, págs. 114-117, 1990.

- [28] - OSAKA, A., et al., "Calcium apatite prepared from calcium hydroxide and orthophosphoric acid", J. of Materials Science: Materials in Medicine, 2, págs. 51-55, 1991.
- [29] - KLEMENT, R., "Hydroxyapatite", Handbook of Preparative Inorganic Chemistry, vol. 1, 2° ed., págs. 545-546, 1963.
- [30] - PERLOFF, A., and POSNER, A. S., "CRYSTALLINE BASIC CALCIUM ORTHOPHOSPHATE (Hydroxyapatite)", INORGANIC SYNTHESSES, vol. 6, págs. 16-18, 1963.
- [31] - HAYEK, E., and NEWSELY, H., "PENTACALCIUM MONOHYDROXYORTHOPHOSPHATE", Inorganic Syntheses, vol. 7, págs. 63-65, 1963.
- [32] - KIJIMA, T., and TSUTSUMI, M., "Preparation and Thermal Properties of Dense Polycrystalline Oxyhydroxyapatite", J. of The American Ceramic Society, vol. 62, n° 9-10, págs. 455-460, 1979.
- [33] - JARCHO, M., et al., "Hydroxylapatite synthesis and characterization in dense polycrystalline form", J. of Materials Science, 11, págs. 2027-2035, 1976.
- [34] - THURNAUER, H., "Controls Required and Problems Encountered in Production Dry Pressing", CERAMIC FABRICATION PROCESSES, Massachusetts Institute of Technology, págs. 62-64, Massachusetts, 1968.
- [35] - VAN VLACK, L. H., "PROPRIEDADES DOS MATERIAIS CERÂMICOS", Ed. EDGARD BLÜCHER Ltda, págs. 92-100, 211-227, 242- 257; 1973.
- [36] - KINGERY, W. D., "Pressure Forming of Ceramics", CERAMIC FABRICATION PROCESSES, Massachusetts Institute of Technology, págs. 55-61, Massachusetts, 1968.

- [37] - LENEL, F. V., "Powder Metallurgy. Principles and Applications", Metal Powder Industries Federation, págs. 102-116 211-224, 232-239; Princeton, New Jersey, 1980.
- [38] - KINGERY, W. D., "CERAMIC FABRICATION PROCESSES", Massachusetts Institute of Technology, Massachusetts, 1968.
- [39] - HIRSCHHORN, J. S., "Introduction to Powder Metallurgy", American Powder Metallurgy Institute, New York, 1969.
- [40] - KINGERY, W. D., et al., "Introduction to Ceramics", John Wiley & Sons, New York, 1976.
- [41] - COBLE, R. L., "Diffusion Sintering in the Solid State", KINETICS OF HIGH-TEMPERATURE PROCESSES, Massachusetts Institute of Technology and John Wiley & Sons, págs. 147-163, 1959.
- [42] - BURKE, J. E., "Recrystallization and Sintering in Ceramics", CERAMIC FABRICATION PROCESSES, Massachusetts Institute of Technology, págs. 120-131, Massachusetts, 1968.
- [43] - KINGERY, W. D., "Sintering in the Presence of a Liquid Phase", KINETICS OF HIGH-TEMPERATURE PROCESSES, Massachusetts Institute of Technology and John Wiley & Sons, págs. 187-194, 1959.
- [44] - VAN VLACK, L. H., "Princípios de Ciência dos Materiais", Edgard Blucher, cap. 13, págs. 367-368, 1970.
- [45] - BROWN, P. W., and FULMER, M., "Kinetics of Hydroxyapatite Formation at Low Temperature", J. Am. Ceram. Soc., 74 (5), págs. 934-940, 1991.
- [46] - OHICKERUR, N. S., and NARASARAJU, T. S. B., Analyst, vol. 93, pág. 344, 1968.

- [47] - VOGEL, A. L., "TITULAÇÕES DE COMPLEXAÇÃO", *Análise Inorgânica Quantitativa*, págs. 238-241, 1981.
- [48] - KOLTHOFF, I. M., and STENGER, V. A., *Volumetric Analysis*, Interscience Publishers, vol. II, pág. 143, New York.
- [49] - CULLITY, B. D., "Elements of X-Ray Diffraction", Addison Wesley Publishing Company, Inc., caps. 3-5, 1956.
- [50] - NUFFIELD, E. W., "X-Ray Diffraction Methods", John Wiley & Sons, Inc., cap. 5, 1966.
- [51] - PADILHA, A. F., e AMBROZIO, F., "Técnicas de Análise Microestrutural", Hemus, págs. 15, 46-47, 178, 1985.
- [52] - LOWELL, S., and SHIELDS, J. E., "Powder Surface Area and Porosity", Powder Technology Series, Chapman and Hall, págs. 17-18, 217-221, New York, 1984.
- [53] - FERREIRA, R. A. N., et al., "Desenvolvimento de um equipamento para medição de área específica de pós", *Cerâmica*, 36 (246), pág. 139, 1990.
- [54] - ORR Jr., CLYDE, and DALLAVALLE, J. M., "Fine Particle Measurement", The Macmillan Company, New York, 1959.
- [55] - ALLEN, A. W., "Optical Microscopy in Ceramic Engineering", *CERAMIC MICROSTRUCTURES - THEIR ANALYSIS*, págs. 144-145, 157.
- [56] - HUMMEL, D. C. A., et al., "Determinação de densidade de lascas de quartzo", *Cerâmica*, 32 (202), pág. 269, 1986.
- [57] - ELLIES, L. G., et al., "Crystallographic structure and surface morphology of sintered carbonated apatites", *J. of Biomedical Materials Research*, vol. 22, págs. 541-553, 1988.

- [58] - COONS, W. C., "Sample Preparation for Ceramic Microstructural Analysis", CERAMIC MICROSTRUCTURES - THEIR ANALYSIS, págs. 187-206.
- [59] - KEHL, G. L., "The Principles of METALLOGRAPHIC LABORATORY PRACTICE", MCGRAW-HILL BOOK COMPANY, 1949.
- [60] - BURKE, J. E., "Grain Growth in Ceramics", KINETICS OF HIGH-TEMPERATURE PROCESSES, Massachusetts Institute of Technology and John Wiley & Sons, págs. 109-110, 1959.
- [61] - KINGERY, W. D., et al., "KINETICS OF HIGH-TEMPERATURE PROCESSES", Massachusetts Institute of Technology and John Wiley & Sons, 1959.