

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E MORFOLÓGICA DOS FOSFATOS DE
CÁLCIO - CPP, HAp e TeCP**

Sara Verusca de Oliveira

**Campina Grande
Março/2009**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E MORFOLÓGICA DOS FOSFATOS DE
CÁLCIO - CPP, HAp e TeCP**

Sara Verusca de Oliveira

Dissertação apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Ciência e Engenharia
de Materiais como requisito à obtenção do
título de **MESTRE EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

Orientador: Prof. Dr. Marcus Vinícius Lia Fook

Co-orientador: Prof. Dr. Marcelo Jorge Cavalcante de Sá

Agência Financiadora: CAPES

Campina Grande

Março/2009



FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFSCG

O48c
2009

Oliveira, Sara Verusca de.

Caracterização química e morfológica dos fosfatos de cálcio – CPP, HAp e TeCP / Sara Verusca de Oliveira. – Campina Grande, 2009.
108 f.: il.

Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia..

Referências.

Orientador: Prof. Dr. Marcus Vinícius Lia Fook.

1. Biocerâmica. 2. Difração de Raios - X. 3. Biomaterial. 4. Biocompatibilidade. I. Título.

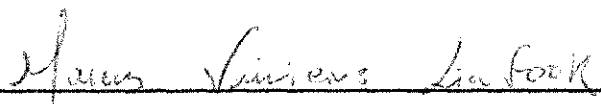
CDU – 661.635.41(043)

**CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E MORFOLÓGICA DOS FOSFATOS DE
CÁLCIO - CPP, HA_p E TeCP**

Sara Verusca de Oliveira

Dissertação aprovada em 06 de março de 2009, pela banca examinadora
constituída dos seguintes membros:

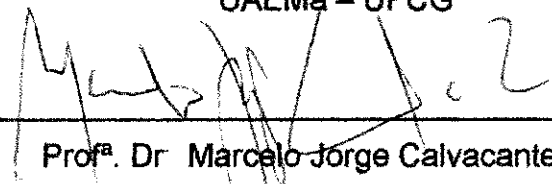
Banca Examinadora:



Prof. Dr. Marcus Vinícius Lia Fook

Orientador


UAEMa – UFCG



Prof. Dr. Marcelo Jorge Calvacante de Sá

Co-orientador

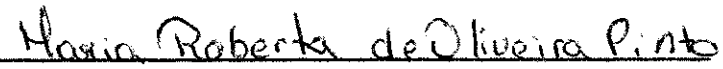
UFCG



Prof. Dr. Lucina Rocha Sousa

Examinadora Externa

DCFS/CCA - UFPB



Prof. Dr. Maria Roberta de Oliveira Pinto

Examinadora Externa

DEQ - UEPB

DEDICATÓRIA

A todos que direta, ou indiretamente colaboraram para a concretização e desenvolvimento deste trabalho.

“Quando você quer alguma coisa, todo o universo conspira para que você realize o seu desejo.”

O Alquimista, Paulo Coelho.

SÚMULA CURRICULAR

1 DADOS PESSOAIS

Nome: Sara Verusca de Oliveira

Nome em citações Bibliográficas: Oliveira, S. V.

Filiação: Antônio Cesário de Oliveira e Maria Walderes Cesário de Oliveira

Nascimento: 19/06/1975, Caruaru/PE - Brasil

Endereço residencial: Rua José Amaro Guimarães, 80, Bairro Novo

Cep: 58450-000; Boqueirão, PB – Brasil

Telefones: (083) 9304-5487

9926-0244

8817-9454

Endereço eletrônico: saraveruscadeoliveira@yahoo.com.br

2 FORMAÇÃO ACADÊMICA/TITULAÇÃO

2.1 Mestre em Ciências e Engenharia de Materiais

Área de Concentração: Biomateriais

Instituição: Universidade Federal da Paraíba/UEPB

Data de conclusão: Março de 2009.

2.2 Especialista no Ensino de Química

Instituição: Universidade Estadual da Paraíba/UEPB

Data de conclusão: Maio de 2006.

2.3 Graduada em Química

Instituição: Universidade Estadual da Paraíba/UEPB

Data de conclusão: Março de 2005

3 EXPERIÊNCIA PROFISSIONAL

3.1 Professora da disciplina de Ciências

Instituição: Escola Raimundo Hermes

Período: Fevereiro de 1999 até Novembro de 2006.

3.2 Professora da disciplina de Química

Instituição: Escola Estadual de Ensino Fundamental e Médio Conselheiro José Braz do Rêgo

Período: Março de 2001 até Março de 2008.

3.3 Professora da disciplina de Química

Instituição: Escola Estadual de Ensino Fundamental e Médio Félix Araújo

Período: Fevereiro de 2004 até Dezembro de 2005.

4 PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1 ARAÚJO, E. P.; ARAÚJO, E. M.; FOOK, M.V.L.; BARBOSA, R.; e OLIVEIRA, S.V.; POST-CONSUMPTION DECOLORATION OIL APPLICATION AS BIOFUEL USING BRAZILIAN CLAY.

Apresentado no TMS 2009.

Período: 15 a 19 de Fevereiro de 2009.

San Francisco, California, USA.

4.2 OLIVEIRA, S.V.; MEDEIROS, K.M.; LIMA, R. S. C.; ARAÚJO, E. P.; e FOOK, M.V.L.; CARACTERIZAÇÃO DE BIOCERÂMICAS DE FOSFATO DE CÁLCIO PARA APLICAÇÕES COMO BIOMATERIAIS.

Apresentado no 18º CBECIMat – Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais.

Período: 24 a 28 de Novembro de 2008.

Porto de Galinhas, PE, Brasil.

4.3 OLIVEIRA, S.V.; MEDEIROS, K.M.; LIMA, R. S. C.; ARAÚJO, E. P.; RAMOS, S. O. e FOOK, M.V.L.; ESTUDO DE BIOCERÂMICAS EM FORMA DE PÓ PARA APLICAÇÕES CLÍNICAS.

Apresentado no 18º CBECIMat – Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais.

Período: 24 a 28 de Novembro de 2008.

Porto de Galinhas, PE, Brasil.

4.4 ARAÚJO, E. P.; OLIVEIRA, S.V.; MEDEIROS, K. M.; ARAÚJO, E. M.; e FOOK, M. V. L.; CARACTERIZAÇÃO DE ARGILAS DA PARAÍBA UTILIZADAS PARA CLAREAMENTO DE ÓLEOS DE FRITURA USADOS PARA APLICAÇÃO COMO BIOCOMBUSTÍVEL.

Apresentado no 18º CBECIMat – Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais.

Período: 24 a 28 de Novembro de 2008.

Porto de Galinhas, PE, Brasil.

4.5 ARAÚJO, E. P.; OLIVEIRA, S.V.; MEDEIROS, K. M.; ARAÚJO, E. M.; e FOOK, M. V. L.; TRATAMENTO DE ÓLEOS PÓS-CONSUMO A PARTIR DE ARGILAS DA PARAÍBA PARA APLICAÇÃO COMO BIOCOMBUSTÍVEL.

Apresentado no 18º CBECIMat – Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais.

Período: 24 a 28 de Novembro de 2008.

Porto de Galinhas, PE, Brasil.

4.6 OLIVEIRA, S.V.; FOOK, M. V. L.; ARAÚJO, E. P.; FOOK, A. C. B. M; LIMA, R. S. C.; e BARBOSA, W. P.F.; COMPARISON OF CALCIUM CPP, HAp AND TeCP PHOSPHATES, OBTAINED BY DIRECT REACTION.

Apresentado no 21st International Symposium of Ceramics in Medicine.

Período: 21 a 24 de Outubro de 2008.

Búzios, RJ, Brasil.

4.7 OLIVEIRA, S.V.; ARAÚJO, E. P.; BRAGA, C. R. C.; BARBOSA, R. C.; e FOOK, M. V. L.; ANALYSES BY FTIR THE TCP FOR USE WITH A BIOMATERIAL.

Apresentado no 21st International Symposium of Ceramics in Medicine.

Período: 21 a 24 de Outubro de 2008.

Búzios, RJ, Brasil.

4.8 LIMA, R. S. C.; FOOK, M. V. L.; FIDÉLES, T. B.; FOOK, A. C. B. M.; OLIVEIRA, S. V.; e BARBOSA, W. P. F.; CHARACTERIZATION OF THE SNAIL'S CARAPACE COLLECTED AT COAST OF BRAZILIAN'S STATE OF PARAÍBA.

Apresentado no 21st International Symposium of Ceramics in Medicine.

Período: 21 a 24 de Outubro de 2008.

Búzios, RJ, Brasil.

4.9 OLIVEIRA, S.V.; MEDEIROS, K.M.; ARAÚJO, E. P.; e FOOK, M. V. L.; DIFRAÇÃO DE RAIOS-X DO FOSFATO TRICÁLCIO ABSORVÍVEL UTILIZADO NA SUBSTITUIÇÃO DE TECIDOS ÓSSEOS.

Apresentado no V Encontro Regional de Educação em Ciências e Tecnologia do CCT/UEPB.

Período: 20 a 23 de Outubro de 2008.

Campina Grande, PB, Brasil.

4.10 ARAÚJO, E. P.; OLIVEIRA, S.V.; MEDEIROS, K.M.; e ARAÚJO, E. M.; ANÁLISE POR DRX, VISCOSIMETRIA E TEOR DE ACIDEZ DE ÓLEO PÓS - CONSUMO TRATADO COM ARGILA DA PARAÍBA PARA USO COMO BIODISEL.

Apresentado no V Encontro Regional de Educação em Ciências e Tecnologia do CCT/UEPB.

Período: 20 a 23 de Outubro de 2008.

Campina Grande, PB, Brasil.

4.11 BEZERRA, F. A.; OLIVEIRA, S.V.; LIMA, M. A. A.; e FOOK, M. V. L.;
UMA INVESTIGAÇÃO ESTATÍSTICA SOBRE O EDUCADOR DO ENSINO
FUNDAMENTAL I NA CIDADE DE BOQUEIRÃO.

Apresentado no V Encontro Regional de Educação em Ciências e Tecnologia
do CCT/UEPB.

Período: 20 a 23 de Outubro de 2008.

Campina Grande, PB, Brasil.

4.12 ARAÚJO, E. P.; ARAÚJO, E. M.; FOOK, M. V. L.; MEDEIROS, K.M.;
OLIVEIRA, S.V.; MEDEIROS, K.M.; e SILVA, D. F.; COMPARATIVE
ANALYSIS OF OIL POST CONSUMPTION DEALT WITH CLAYS OF THE
PARAÍBA/BRAZIL FOR APPLICATION AS BIOFUEL.

Apresentado no VII Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa Em
Materiais.

Período: 28 de Setembro a 02 de Outubro de 2008.

Guarúja, SP, Brasil.

4.13 ARAÚJO, E. P.; OLIVEIRA, S.V.; RAMOS, S. O.; ARAÚJO, E. M.; e
FOOK, M. V. L.; THERMAL ANALYSIS OF FRIED FOOD OILS TREATED
WITH BRAZILIAN CLAYS FOR APPLICATION AS BIOFUEL.

Apresentado no 14th International Congress on Thermal Analysis and
Calorimetry. VI Brazilian Congress on Thermal Analysis and Calorimetry.

Período: 14 a 18 de Setembro de 2008.

São Pedro, SP, Brasil.

4.14 OLIVEIRA, S.V ; ARAÚJO, E. P.; RAMOS, S. O.; LIMA, R. S. C.;
ARAÚJO, E. M.; e FOOK, M. V. L.; THERMAL ANALYSIS OF APATITE CPP,
Hap E TeCP.

Apresentado no 14th International Congress on Thermal Analysis and
Calorimetry. VI Brazilian Congress on Thermal Analysis and Calorimetry.

Período: 14 a 18 de Setembro de 2008.

São Pedro, SP, Brasil.

4.15 ARAÚJO, E. P.; ARAÚJO, E. M.; OLIVEIRA, S. V.; RAMOS, S. O. e SOUZA, J.; HEPATITE A NO MUNICÍPIO DE CAMPINA GRANDE – PB: INCIDÊNCIA DE CASOS NO PERÍODO DE 2001 A 2006.

Apresentado Na II Mostra Científica da ANPG.

Período: 12 de Julho de 2008.

Campinas, SP, Brasil.

4.16 FOOK, A. C. B. M.; BEZERRA, D. C.; OLIVEIRA, S. V.; COSTA, R. C.; FIDÉLES, T. B.; e APARECIDA, A. H. e FOOK, M. V. L.; DESENVOLVIMENTO DE BIOCERÂMICAS POROSAS DE FOSFATO DE CÁLCIO.

Apresentado no 5º Congresso Latino Americano de Órgãos Artificiais e Biomateriais.

Período: 22 a 25 de junho de 2008.

Ouro Preto, Minas Gerais, Brasil.

4.17 ARAÚJO, P. E. R.; MEDEIROS, K.M.; OLIVEIRA, S.V.; FOOK, M. V. L. e LIRA, H. L.; PREPARAÇÃO E PROCESSAMENTO DE HIDROXIAPATITA POR COLAGEM E FITA.

Apresentado no 52º Congresso Brasileiro de Cerâmica.

Período: 08 a 11 de Junho de 2008

Florianópolis, SC, Brasil.

4.18 RAMOS, S. O.; SILVA, A. R. V.; CALDAS, R. K. B.; OLIVEIRA, S.V.; e MACEDO, R.S.; MISTURA DE ARGILAS DO CARIRI PARAIBANO USADA NA FORMULAÇÃO DE MASSA CERÂMICA PARA USO NA FABRICAÇÃO DE PRODUTOS CERÂMICOS: CARACTERÍSTICAS FÍSICAS E MINERALÓGICAS.

Apresentado no 52º Congresso Brasileiro de Cerâmica.

Período: 08 a 11 de Junho de 2008.

Florianópolis, SC, Brasil.

4.19 FOOK, M. V. L.; OLIVEIRA, S. V.; PAZ, R. A.; AZEVEDO, V. V. C.; e BEZERRA, D. C.; CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA DO POLIETILENO EXPOSTO A RADIAÇÃO SOLAR NO PERÍODO DE 180 DIAS.

Apresentado no 1º Simpósio Nordestino Sobre Resíduos Sólidos Gestão e Tecnologias de Reciclagem.

Período: 22 a 24 de março de 2007.

Campina Grande, PB, Brasil.

4.20 FOOK, M. V. L.; OLIVEIRA, S. V.; PAZ, R. A.; AZEVEDO, V. V. C.; e BEZERRA, D. C.; CARACTERIZAÇÃO POR DSC DO POLIETILENO EXPOSTO A RADIAÇÃO SOLAR NO PERÍODO DE 180 DIAS.

Apresentado no 1º Simpósio Nordestino Sobre Resíduos Sólidos Gestão e Tecnologias de Reciclagem.

Período: 22 a 24 de março de 2007.

Campina Grande, PB, Brasil.

4.21 OLIVEIRA, S. V.; PAZ, R. A.; MAIA, A. S.; MOTIVOS QUE LEVAM OS PROFESSORES DO ENSINO MÉDIO A UMA ESPECIALIZAÇÃO NO ENSINO DE QUÍMICA DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DA PARAÍBA.

Apresentado no XXV Encontro Nacional dos Estudantes de Química.

Período: 29 de janeiro à 03 de fevereiro.

Campina Grande, PB, Brasil.

4.22 OLIVEIRA, S. V.; PAZ, R. A.; NOBRÉGA, J. A.; SITUAÇÃO DO ENSINO DE QUÍMICA ORGÂNICA NA PARTE HIBRIDIZAÇÃO E ISOMERIA ÓPTICA EM BOQUEIRÃO.

Apresentado no XXV Encontro Nacional dos Estudantes de Química.

Período: 29 de janeiro à 03 de fevereiro.

Campina Grande, PB, Brasil.

4.23 PAZ, R. A.; OLIVEIRA, S. V.; MAIA, A. S.; COMPARAÇÃO ENTRE A EVASÃO E REPETÊNCIA DOS ALUNOS DE LICENCIATURA EM QUÍMICA DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DA PARAÍBA TURMAS 1997.2, 2002.1 E 2002.2 TURNO: NOITE.

Apresentado no **XXV** Encontro Nacional dos Estudantes de Química.

Período: 29 de janeiro à 03 de fevereiro.

Campina Grande, PB, Brasil.

4.24 PAZ, R. A.; OLIVEIRA, S. V.; ALMEIDA, R. V.; A EVASÃO E REPETÊNCIA DOS ALUNOS DO CURSO DE LICENCIATURA EM QUÍMICA DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DA PARAÍBA – TURMA 1997.2.

Apresentado no **XXV** Encontro Nacional dos Estudantes de Química.

Período: 29 de janeiro à 03 de fevereiro.

Campina Grande, PB, Brasil.

5 PARTICIPAÇÃO EM EVENTOS

5.1 18º CBECIMat – Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais.

Período: 24 a 28 de Novembro de 2008.

Porto de Galinhas, PE, Brasil.

5.2 21st International Symposium of Ceramics in Medicine.

Período: 21 a 24 de Outubro de 2008.

Búzios, RJ, Brasil.

5.3 V Encontro Regional de Educação em Ciências e Tecnologia do CCT/UEPB.

Período: 20 a 23 de Outubro de 2008.

Campina Grande, PB, Brasil.

5.4 1º Simpósio Nordestino Sobre Resíduos Sólidos Gestão e Tecnologias de Reciclagem.

Período: 22 a 24 de março de 2007.

Campina Grande, PB, Brasil.

5.5 XXV Encontro Nacional dos Estudantes de Química.

Período: 29 de janeiro a 03 de fevereiro.

Campina Grande, PB, Brasil.

5.6 XXXIII Congresso Brasileiro de Ensino em Engenharia.

Período: 12 a 15 de setembro de 2008.

Campina Grande, PB, Brasil.

6 CURSOS E MINI-CURSOS

6.1 Participação no mini-curso: Identificação de Compostos Orgânicos através da Espectrometria de Massa.

Período: 4 horas de duração (2008).

Campina Grande, PB, Brasil.

6.2 Participação no mini-curso: Difração de Raios-X.

Período: 4 horas de duração (2008).

Campina Grande, PB, Brasil.

6.3 Participação no mini-curso: Teoria e Aplicação de Espectroscopia Raman e Infravermelho.

Período: 8 horas de duração (2008).

Campina Grande, PB, Brasil.

6.4 Participação no curso: Segurança de Poço

Período: 30/jun a 02/jul (2008).

Campina Grande, PB, Brasil.

6.5 Participação no curso: Fluidos de Perfuração de Poços Petrolíferos, Funções, Tipos, Propriedades e sua Importância na Solução de Problemas.

Período: 23 a 29 de maio (2008).

Campina Grande, PB, Brasil.

6.6 Participação no treinamento: Espectrometria de Fluorescência de Raios-X.

Período: 14 a 16 de abril (2008).

Campina Grande, PB, Brasil.

6.7 Participação no curso: Capacitação em Metodologia.

Período: 07 a 08 de fevereiro (2008).

Boqueirão, PB, Brasil.

6.8 Participação no mini-curso: Atividades de Ensino de Química Via Softwares Educativos e Sítios da web.

Período: 8 horas de duração (2006).

Campina Grande, PB, Brasil.

6.9 Participação no treinamento: Educação Pública de Qualidade.

Período: 20 horas de duração (2005).

Boqueirão, PB, Brasil.

6.10 Participação no Curso de Extensão: Formação Continuada em Ciências e Matemática.

Período: Agosto de 2003 a Fevereiro de 2004.

João Pessoa, PB, Brasil.

7 ARTIGOS ACEITOS PARA PUBLICAÇÃO EM 2009

7.1 Titulo: CHARACTERIZATION OF THE SNAIL'S CARAPACE COLLECTED AT COAST OF BRAZILIAN'S STATE OF PARAÍBA.

Revista: Key Engineering Materials Vols. 396-398

No Site: [www. Scientific.net](http://www.Scientific.net).

7.2 Titulo: COMPARISON OF CALCIUM CPP, HAp AND TeCP PHOSPHATES, OBTAINED BY DIRECT REACTION.

Revista: Key Engineering Materials Vols. 396-398

No Site: [www. Scientific.net](http://www.Scientific.net).

AGRADECIMENTOS

A todos aqueles que tornaram este trabalho possível, quer diretamente através do apoio técnico e intelectual, quer indiretamente pelo carinho e amizade. Àqueles cujos nomes não estão impressos neste agradecimento, mas que merecem minha estima gratidão, por menos que tenham feito.

À Universidade Federal de Campina Grande – UFCG e ao Programa de Pós-graduação em Ciências e Engenharia de Materiais pela realização do presente trabalho.

Ao Prof. Dr. Marcus Vinicius Lia Fook, pelos inúmeros fatores que sempre me fizeram admirá-lo. Por sua contribuição no desenvolvimento da pesquisa e orientação vocacional, por não medir esforços em oferecer todas as condições necessárias à realização do presente trabalho.

Aos amigos adquiridos durante o convívio de laboratório: Keila Machado, Daniela Andrade, Sileide, Sueila, Renata Barbosa, Rene, Amanda Melissa, Priscila e a Romualdo que me auxiliaram no desenvolvimento da pesquisa.

A todos os amigos do Grupo de Biomateriais da UFCG que trabalham sob a orientação do Prof. Marcus Vinicius e que dividiram vários bons (e, às vezes maus também) momentos comigo. Ao Thiago Fidéles, ao casal João e Rose, Felipe, Eva, Waldênia, Glória, Vieira, Rosemberg, Ana Carolina Fook pela sua boa vontade, e em especial à Patrícia Araújo, Rosemary Lima e a Carla Ramalho, com quem aprendi muito mais do que pude ensinar.

Aos amigos que sempre estiveram presentes mesmo distantes, fazendo-me sorrir a cada encontro, a cada reencontro, a cada e-mail, a cada telefonema recebido ...

À Profª. Drª. Lucina Rocha Sousa, a minha gratidão pelo inestimável auxílio.

Aos meus familiares pelo apoio irrestrito e paciência.

À CAPES pela bolsa de estudo concedida.

E, sobretudo, agradeço a Deus por esta oportunidade.

RESUMO

CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E MORFOLÓGICA DOS FOSFATOS DE CÁLCIO - CPP, HAp e TeCP

SARA VERUSCA DE OLIVEIRA

Orientador: Prof. Dr. Marcus Vinícius Lia Fook

Co-orientador: Prof. Dr. Marcelo Jorge Cavalcante de Sá

Palavras-chave: biocerâmica, difração de raios-X, biomaterial e biocompatibilidade.

Os fosfatos de cálcio são biocerâmicas constituídas por diferentes composições e amplamente investigadas para substituição óssea devido à semelhança com a fase mineral do tecido ósseo. No meio biológico os fosfatos de cálcio são encontradas em ossos e dentes de seres vertebrados e possuem relação Ca/P que variam de 0,5 a 2,0. As proporções desses elementos determinam as propriedades dos fosfatos de cálcio. No processo de obtenção dos fosfatos de cálcio a determinação da proporção entre os íons Ca^{2+} e PO_4^{3-} por reações químicas constitui um aspecto relevante. Nesta pesquisa, foi observada a influência das diferentes concentrações molares das soluções de hidróxido de cálcio e ácido fosfórico na obtenção e formação de fases dos fosfatos de cálcio com relação Ca/P 1,0, 1,67 e 2,0. Para a obtenção destes fosfatos de cálcio foram preparadas soluções ácidas de H_3PO_4 e básicas de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, em três concentrações diferentes, 1 molar, 3 molar e 5 molar. As reações foram realizadas utilizando as soluções de mesma concentração, adicionando-se volumes que respeitassem a relação cálcio e fósforo correspondente ao fosfato de cálcio que se deseja obter, pirofosfato de cálcio, relação Ca/P 1,0 ($\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$), hidroxiapatita, relação Ca/P 1,67 ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) e fosfato tetracálcio, relação Ca/P 2,0 ($\text{Ca}_4\text{O}(\text{PO}_4)_2$), respectivamente. O material foi obtido em forma de pó, sendo uma parte separada para ser caracterizada sem tratamento térmico, e a outra

condicionada a um tratamento térmico de 900 °C durante duas horas sem controle atmosférico. As amostras foram caracterizadas por difração de raios-X, espectroscopia de infravermelho, microscopia eletrônica de varredura e microanálise por raios-X. Os resultados obtidos por FTIR revelaram a incorporação de íons HPO_4^{2-} , PO_4^{3-} e CO_3^{2-} , durante a síntese dos fosfatos de cálcio condicionado ou não a tratamento térmico com exceção das amostras preparadas com Ca/P 1,0 que não foram submetidas a tratamento térmico. A difração de raios-X apresentou combinação de fases para algumas amostras que foram submetidas a tratamento térmico e outras se apresentaram em uma única fase conhecida como hidroxiapatita, devido à temperatura que foi condicionado o material cerâmico. As amostras que não foram condicionadas a tratamento térmico também apresentaram combinações de fases com exceção da amostra preparada com Ca/P 1,67 a 1 molar. Verificou-se que o aumento da molaridade nas soluções de partida não influencia na obtenção dos pós cerâmicos que foram preparados com Ca/P 1,0 e 2,0, mas para os preparados com Ca/P 1,67 o aumento da concentração induz uma nova fase resultando numa combinação de fases, tanto para os pós cerâmico que não foram condicionados ao tratamento térmico, quanto para os que foram submetidos ao tratamento térmico. As micrografias obtidas eram características de materiais cerâmicos, conhecidos por fosfato de cálcio. A microanálise por raios-X confirma a presença dos elementos Ca, P e O em todas as amostras estudadas nesta pesquisa.

ABSTRACT

CHEMICAL AND MORPHOLOGY CHARACTERIZATION OF CALCIUM PHOSPHATES - CPP, HAP AND TeCP

SARA VERUSCA DE OLIVEIRA

Supervisors: Prof. Dr. Marcus Vinícius Lia Fook

Prof. Dr. Marcelo Jorge Cavalcante de Sá

Keywords: bioceramic, X-ray diffraction, biomaterial

The calcium phosphates bioceramics are made of different compositions and widely investigated for bone replacement due to the similarity with the mineral phase of bone tissue. Amid the biological calcium phosphate are found in bones and teeth of vertebrates beings and have respectively Ca/P ratio ranging from 0.5 to 2.0. The proportions of these elements determine the properties of calcium phosphates and is an important aspect in determining the ratio between the ions Ca^{2+} and PO_4^{3-} in the process of obtaining calcium phosphates by chemical reactions. In this research, we observed the influence of different molar concentration of calcium hydroxide and phosphoric acid solutions obtaining and training phases of calcium phosphate in relation Ca/P 1.0, 1.67 and 2.0. To obtain these calcium phosphate solutions were prepared acidic and basic solutions of H_3PO_4 and $\text{Ca}(\text{OH})_2$, in three different concentrations, 1 molar, 3 molar and 5 molar. The reactions were performed using the same concentration of solutions, adding up volumes that respected the relationship for the calcium and phosphorus, appropriated to the calcium phosphate that you want to obtain calcium pyrophosphate, relation Ca/P 1.0 ($\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$), hydroxyapatite, relation Ca/P 1.67 ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) and tetracalcium phosphate, relation Ca/P 2.0 ($\text{Ca}_4\text{O}(\text{PO}_4)_2$), respectively. The from material was obtained in powder form, and heat treatefat of 900 °C for two hours. The samples were characterized by X-ray diffraction, infrared spectroscopy of, scanning electron microscopy. The material obtained in

powder form, a part was separated to be characterized without heat treatment, and the other was subject to heat treatment at 900 ° C for two hours. The samples were characterized by X-ray diffraction, infrared spectroscopy, scanning electron microscopy and X-ray microanalysis. The results obtained by FTIR revealed the incorporation of ions HPO_4^{2-} , PO_4^{3-} and CO_3^{2-} , during the synthesis of calcium phosphates or no conditioning heat treatment except for samples prepared with Ca/P 1.0 which was not subjected to heat treatment. The X-ray diffraction showed some combination of phases for samples that were subjected to heat treatment and others were presented in a single phase known as hydroxyapatite, which was due to temperature conditioning the ceramic material. The samples were not subjected to heat treatment also showed combinations of phases except the sample prepared with Ca/P from 1.67 to 1 molar. It was found that increasing the molarity of the solutions do not influence starting to obtain the ceramic powders that were prepared with Ca/P 1.0 and 2.0, but for those prepared with Ca/P 1.67 increased concentration induces a new phase resulting in a combination of steps, both for the ceramic powder that was not the conditioning heat treatment, and for those subjected to heat treatment. The micrographs were obtained characteristics of ceramic materials, known as calcium phosphate. The x-ray microanalysis confirmed the presence of the elements Ca, P and O in all samples studied in this research.

**PUBLICAÇÕES BASEADAS NOS RESULTADOS DA PESQUISA DESTA
DISSERTAÇÃO**

[1] OLIVEIRA, S.V.; MEDEIROS, K.M.; LIMA, R. S. C.; ARAÚJO, E. P.; e FOOK, M.V.L.; CARACTERIZAÇÃO DE BIOCERÂMICAS DE FOSFATO DE CÁLCIO PARA APLICAÇÕES COMO BIOMATERIAIS. **CBECIMat**. p.10, 2008.

[2] OLIVEIRA, S.V.; MEDEIROS, K.M.; LIMA, R. S. C.; ARAÚJO, E. P.; RAMOS, S. O. e FOOK, M.V.L.; ESTUDO DE BIOCERÂMICAS EM FORMA DE PÓ PARA APLICAÇÕES CLÍNICAS. **CBECIMat**. p.23, 2008.

[3] OLIVEIRA, S.V.; Fook, M. V. L.; Araújo, E. P.; Fook, A. C. B. M; Lima, R. S. C.; e Barbosa, W. P.F.; COMPARISON OF CALCIUM CPP, HA_p AND TeCP PHOSPHATES, OBTAINED BY DIRECT REACTION. **Revista Key Engineering Materials**. v. 396-398. p.557-560, 2009. Disponível no site, <http://www.scientific.net>

[4] Oliveira, S.V.; Araújo, E. P.; Braga, C. R. C.; Barbosa, R. C.; e Fook, M. V. L.; ANALYSES BY FTIR THE TCP FOR USE WITH A BIOMATERIAL. **Bioceramic 21**. 2008.

[5] Oliveira, S.V.; Medeiros, K.M.; Araújo, E. P.; e Fook, M. V. L.; DIFRAÇÃO DE RAIOS-X DO FOSFATO TRICÁLCIO ABSORVÍVEL UTILIZADO NA SUBSTITUIÇÃO DE TECIDOS ÓSSEOS. **V Encontro Regional de Educação em Ciências e Tecnologia do CCT/UEPB**. 2008.

[6] Oliveira, S.V ; Araújo, E. P.; Ramos, S. O.; Lima, R. S. C.; Araújo, E. M.; e Fook, M. V. L.: THERMAL ANALYSIS OF APATITE CPP, Hap E TeCP. **14th International Congress on Thermal Analysis and Calorimetry. VI Brazilian Congress on Thermal Analysis and Calorimetry.** São Pedro, SP, Brasil. 2008.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS.....	i
RESUMO.....	ii
ABSTRACT.....	iv
PUBLICAÇÕES BASEADAS NOS RESULTADOS DA PESQUISA DESTA DISSERTAÇÃO.....	vi
SUMÁRIO.....	viii
ÍNDICE DE TABELAS.....	x
ÍNDICE DE FIGURAS.....	xi
1 INTRODUÇÃO.....	1
1.1 Objetivos.....	2
2 REVISÃO DA LITERATURA.....	3
2.1 Biomateriais.....	3
2.2 Biocerâmicas.....	6
2.2.1 Classificação das biocerâmicas.....	10
2.3 Biocerâmicas e tecidos ósseos.....	14
2.3.1 Remodelação óssea.....	21
2.4 Cerâmicas à base de fosfato de cálcio.....	26
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	45
3.1 Materiais.....	45
3.1.1 Reagentes.....	45
3.1.2 Solvente.....	45
3.2 Métodos.....	45
3.2.1 Preparação das soluções.....	45
3.2.2 Balanceamento Estequiométrico.....	47
3.2.3 Obtenção dos pós de fosfato de cálcio.....	49
3.2.4 Caracterização dos pós CPP, HAp e TeCP.....	50
3.2.4.1 Difração de raios-X.....	51
3.2.4.2 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier.....	52
3.2.4.3 Microscópia eletrônica de varredura.....	52

3.2.4.4 Microanálise por raios-X.....	53
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	55
4.1 Caracterização por difração de raios-X (DRX).....	55
4.2 Caracterização por Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	63
4.3 Caracterização por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Microanálise por Raios-X (EDS).....	75
5 CONCLUSÕES.....	93
6 SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS.....	95
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	96
ANEXO A.....	105

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Aplicações clínicas de biomateriais.....	5
Tabela 2: Aplicações clínicas de biocerâmicas.....	7
Tabela 3: Formas, fases e funções de biocerâmicas.....	8
Tabela 4: Relação tipo de material do implante-resposta do tecido.....	9
Tabela 5: Fatores que afetam a resposta interfacial implante-tecido.....	10
Tabela 6: Mecanismo de ligação ao tecido de implantes biocerâmicos.....	11
Tabela 7: Principais fosfatos de cálcio.....	27
Tabela 8: Ocorrência dos fosfatos de cálcio em sistemas biológicos.....	28
Tabela 9: Resultados dos difratogramas das amostras preparadas com Ca/P 1,0.....	59
Tabela 10: Resultados dos difratogramas das amostras preparadas com Ca/P 1,67.....	61
Tabela 11: Resultados dos difratogramas das amostras preparada com Ca/P 2,0.....	63
Tabela 12: Bandas de Absorção na região do infravermelho.....	64
Tabela 13: Resultados dos espectros de FTIR das amostras de Ca/P 1,0... ..	69
Tabela 14: Resultados dos espectros de FTIR das amostras de Ca/P 1,67.....	72
Tabela 15: Resultados dos espectros de FTIR das amostras de Ca/P 2,0... ..	74

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Mercado de produtos ortopédicos.....	4
Figura 2: Espectro de bioatividade para vários implantes cerâmicos: (A) taxa de bioatividade relativa; (B) dependência do tempo de formação da ligação com o tecido na interface do implante.....	12
Figura 3: Partes de um osso longo.....	16
Figura 4: Característica macroscópica do osso trabecular e cortical na região anterior a mandíbula.....	17
Figura 5: Módulo de elasticidade (GPa) de alguns materiais utilizados em próteses em comparação ao osso.....	19
Figura 6: Sistema de canais Havers e Volkmann.....	20
Figura 7: Osteoclasto e lacunas de Howship.....	22
Figura 8: Osteoblastos e osteócitos.....	22
Figura 9: Estrutura das apatitas (X= OH, F, Br, Cl).....	29
Figura 10: Curvas isotérmicas de solubilidade dos ortofosfatos de cálcio em água.....	35
Figura 11: Estrutura cristalina da hidroxiapatita.....	42
Figura 12: Fluxograma do preparo das soluções por balanceamento estequiométrico	48
Figura 13: Fluxograma da metodologia da pesquisa.....	50
Figura 14: Difractogramas das amostras 100STT1M, 100STT3M e 100STT5M.....	56
Figura 15: Difractogramas das amostras 167STT1M, 167STT3M e 167STT5M.....	57
Figura 16: Difractogramas das amostras 200STT1M, 200STT3M e 200STT5M.....	58
Figura 17: Difractogramas das amostras 100CTT1M, 100CTT3M e 100CTT5M.....	59

Figura 18: Difractogramas das amostras 167CTT1M, 167CTT3M e 167CTT5M.....	60
Figura 19: Difractogramas das amostras 200CTT1M, 200CTT3M e 200CTT5M.....	62
Figura 20: Espectros de FTIR das amostras com Ca/P 1,0 a 1M, 3M e 5M sem tratamento térmico.....	65
Figura 21: Espectros de FTIR das amostras com Ca/P 1,67 a 1M, 3M e 5M sem tratamento térmico.....	66
Figura 22: Espectros de FTIR das amostras com Ca/P 2,0 a 1M, 3M e 5M sem tratamento térmico.....	67
Figura 23: Espectros de FTIR das amostras com Ca/P 1,0 a 1M, 3M e 5M com tratamento térmico.....	68
Figura 24: Espectros de FTIR das amostras com Ca/P 1,67 a 1M, 3M e 5M com tratamento térmico.....	70
Figura 25: Espectros de FTIR das amostras com Ca/P 2,0 a 1M, 3M e 5M com tratamento térmico.....	73
Figura 26: Micrografias referente a amostra 100STT1M (a) aumento de 1000x; (b) aumento de 5000x e (c) EDS referente ao aumento de 5000x.....	75
Figura 27: Micrografias referente a amostra 100STT3M (a) aumento de 1000x; (b) aumento de 5000x e (c) EDS referente ao aumento de 5000x.....	76
Figura 28: Micrografias referente a amostra 100STT5M (a) aumento de 1000x; (b) aumento de 5000x e (c) EDS referente ao aumento de 5000x.....	77
Figura 29: Micrografias referente a amostra 167STT1M (a) aumento de 1000x; (b) aumento de 5000x e (c) EDS referente ao aumento de 5000x.....	78
Figura 30: Micrografias referente a amostra 167STT3M (a) aumento de 1000x; (b) aumento de 5000x e (c) EDS referente ao aumento de 5000x.....	79
Figura 31: Micrografias referente a amostra 167STT5M (a) aumento de 1000x; (b) aumento de 5000x e (c) EDS referente ao aumento de 5000x.....	80
Figura 32: Micrografias referente a amostra 200STT1M (a) aumento de 1000x; (b) aumento de 5000x e (c) EDS referente ao aumento de 5000x.....	81
Figura 33: Micrografias referente a amostra 200STT3M (a) aumento de 1000x;	

(b) aumento de 5000x e (c) EDS referente ao aumento de 5000x.....	82
Figura 34: Micrografias referente a amostra 200STT5M (a) aumento de 1000x; (b) aumento de 5000x e (c) EDS referente ao aumento de 5000x.....	83
Figuras 35: Micrografias referente a amostra 100CTT1M (a) aumento de 1000x; (b) aumento de 5000x e (c) EDS referente ao aumento de 5000x.....	84
Figura 36: Micrografias referente a amostra 100CTT3M (a) aumento de 1000x; (b) aumento de 5000x e (c) EDS referente ao aumento de 5000x.....	85
Figura 37: Micrografias referente a amostra 100CTT5M (a) aumento de 1000x; (b) aumento de 5000x e (c) EDS referente ao aumento de 5000x.....	86
Figura 38: Micrografias referente a amostra 167CTT1M (a) aumento de 1000x; (b) aumento de 5000x e (c) EDS referente ao aumento de 5000x.....	87
Figura 39: Micrografias referente a amostra 167CTT3M (a) aumento de 1000x; (b) aumento de 5000x e (c) EDS referente ao aumento de 5000x.....	88
Figura 40: Micrografias referente a amostra 167CTT5M (a) aumento de 1000x; (b) aumento de 5000x e (c) EDS referente ao aumento de 5000x.....	89
Figura 41: Micrografias referente a amostra 200CTT1M (a) aumento de 1000x; (b) aumento de 5000x e (c) EDS referente ao aumento de 5000x.....	90
Figura 42: Micrografias referente a amostra 200CTT3M (a) aumento de 1000x; (b) aumento de 5000x e (c) EDS referente ao aumento de 5000x.....	91
Figura 43: Micrografias referente a amostra 200CTT5M (a) aumento de 1000x; (b) aumento de 5000x e (c) EDS referente ao aumento de 5000x.....	92
Figura 44: Ficha padrão do α -pirofosfato de cálcio.....	105
Figura 45: Ficha padrão do β -pirofosfato de cálcio.....	105
Figura 46: Ficha padrão do α -fosfato tricálcio.....	106
Figura 47: Ficha padrão da hidroxiapatita.....	106
Figura 48: Ficha padrão da monetita.....	107
Figura 49: Ficha padrão do fosfato tetracálcio.....	107
Figura 50: Ficha padrão do β -fosfato tricálcio.....	108

1 INTRODUÇÃO

Os avanços da medicina proporcionaram ao homem um aumento da expectativa de vida e têm proporcionado uma melhor qualidade de vida ao ser humano. Atrelado a estes avanços, está o desenvolvimento de materiais a serem utilizados, no corpo humano, seja por curtos ou longos períodos de tempo. Os fios de sutura de ferimentos são exemplos desses materiais que permanecem no corpo humano por pouco tempo, enquanto que os implantes podem permanecer no corpo por toda vida (FULMER et al., 1992; DE OLIVEIRA et al., 2007). Williams, em 1987, definiu biomaterial como sendo um material utilizado em dispositivos médicos, com a função de interagir com os sistemas biológicos. Para que estes materiais possam ser utilizados em interação com um sistema biológico é necessário que eles tenham uma característica denominada biocompatibilidade, que é a obtenção de uma resposta adequada do sistema biológico a este material, para que o mesmo possa desempenhar uma função específica.

Os biomateriais podem ser sintéticos ou materiais naturais modificados. Os materiais sintéticos podem ser biometais, biopolímeros, biocerâmicas, biovidros e biocompósitos. Conforme a aplicação e as características requeridas do material, pode-se optar por um ou outro tipo de material, ou ainda pela utilização conjugada de mais de um deles (KAWACHI et al., 2000; RATNER et al., 1996).

As biocerâmicas têm merecido lugar de destaque entre os materiais com aplicação biomédica, em especial para aplicações em implantes ósseos, pois existe uma vasta gama de cerâmicas compatíveis com este tipo de aplicação. Isto permite que as mesmas possam ser aplicadas em diversas funções. No que se refere à utilização em implantes ósseos, as cerâmicas a base de fosfatos de cálcio são as mais estudadas, por apresentarem uma alta biocompatibilidade, ausência de toxicidade local ou sistêmica e uma capacidade de ligar-se ao tecido hospedeiro (cerâmica bioativa) ou ser absorvida pelo tecido vivo (cerâmica bioabsorvível) (HENCH & WILSON, 1993). A destacada biocompatibilidade destas cerâmicas deve-se ao fato

delas possuírem os mesmos constituintes básicos presentes na fase mineral dos ossos, que são formados majoritariamente de fósforo e cálcio (SHAPOFF, 1980).

A presente pesquisa tem a finalidade de estudar as relações Ca/P e avaliar a influência das concentrações nas soluções de partida (1 molar, 3 molar e 5 molar), na composição química e morfológica das biocerâmicas de fosfatos de cálcio (pirofosfato de cálcio, hidroxiapatita e fosfato tetracálcio) obtidas por meio de reação ácido-base. Com a importância de viabilizar o uso desses materiais para obtenção de um biomaterial As biocerâmicas, pirofosfato de cálcio, hidroxiapatita e fosfato tetracálcio, foram escolhidas, para estudo, nesta pesquisa, por apresentarem relevância biológica.

1.1 Objetivos

O objetivo da presente pesquisa é a caracterização química e morfológica das biocerâmicas de fosfato de cálcio em forma de pó com relação Ca/P 1,0, 1,67 e 2,0, em razão das concentrações 1 molar, 3 molar e 5 molar obtidas por meio de reação direta. Para tanto são propostos os seguintes objetivos específicos:

- Avaliar a influência da temperatura empregada no tratamento térmico na formação de fases dos fosfatos de cálcio;
- Identificar a influência da concentração das soluções nas condições reacionais e na formação das fases;
- Caracterizar os pós quanto a sua morfologia e composição química.

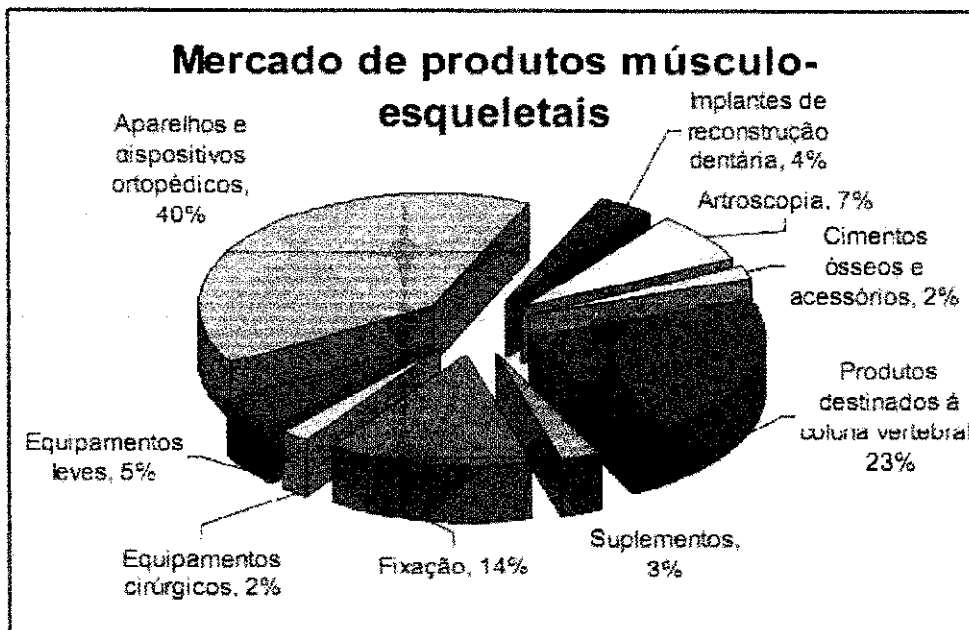
2 REVISÃO DA LITERATURA

Neste capítulo será apresentada uma descrição sucinta sobre os biomateriais destacando os biomateriais cerâmicos, em particular as biocerâmicas a base de fosfato de cálcio e aspectos pertinentes que as tornam excelentes materiais para aplicações como um biomaterial. Como também uma breve descrição dos métodos de obtenção.

2.1 Biomateriais

O desenvolvimento dos biomateriais está vinculado às mudanças nos seus conceitos e aplicações, no decorrer dos anos. No princípio, os órgãos e membros eram simplesmente extirpados. Atualmente, após o desenvolvimento dos transplantes, enxertos e implantes, a substituição tecidual é o tratamento de eleição. A regeneração tecidual vem ganhando espaço como alternativa de tratamento com o desenvolvimento da engenharia de tecidos e dos materiais bioativos.

A importância dos biomateriais no mundo pode ser estimada através da grande expansão do mercado dos biomateriais. De acordo com a World Health Organization, há mais de 150 doenças e síndromes relacionadas a problemas musculares e esqueléticos. Em 2004 o mercado mundial de produtos utilizados no tratamento destes problemas foi da ordem de 20 bilhões de dólares, com um crescimento anual de 14% somente nos Estados Unidos (BIOMET, 2004), como mostra a Figura 1. Na América Latina, o mercado de dispositivos ortopédico é estimado em 200 milhões de dólares anuais, sendo liderado pelo Brasil, com 70 milhões de dólares anuais (MRG, 2004).



Fonte: Biomet, 2004.

Figura 1: Mercado de produtos ortopédicos.

Um aspecto de enorme importância para os biomateriais é a biocompatibilidade, tanto dos materiais, como de seus produtos, principalmente quando são reabsorvíveis. A biocompatibilidade é a capacidade do material apresentar uma resposta apropriada quando aplicado, não causando, reação inflamatória crônica, reação de corpo estranho ou mesmo toxicidade (RATNER et al., 1996). Os parâmetros que definem a biocompatibilidade são difíceis de serem estabelecidos, pois estão ligados a fatores subjetivos como a idade do paciente, estado de saúde, local de implante, imunidade, etc.

Os biomateriais têm apresentado diversas aplicações como: biosensores, implantes, liberação controlada de drogas, lentes intra-oculares, etc. A Tabela 1 relaciona alguns tipos de biomateriais e suas aplicações (FULMER, 1992, RATNER, 1996).

Tabela 1 – Aplicações clínicas de biomateriais.

Biomaterial	Aplicações
Polímeros	Suturas, artérias, veias; maxilofacial (nariz, orelha, maxilar, mandíbula, dente); cimento, tendão artificial, oftalmologia.
Metais e ligas	Fixação ortopédica (parafusos, pinos, fios, placas, hastes); implantes dentários.
Cerâmicas e vidros	Ossos, juntas, dentes, válvulas, tendões, vasos sanguíneos e traquéias artificiais.
Compósitos	Válvula cardíaca artificial, implantes de juntas de joelho.

Fonte: Ratner, 1996.

A cada ano, são desenvolvidos novos biomateriais, com o intuito de oferecer outras opções de tratamento para diversas enfermidades. Em decorrência deste desenvolvimento, o conceito de biomateriais evoluiu, de modo que a grande maioria dos novos biomateriais é utilizada para regeneração tecidual. Sendo os materiais bioativos classificados como materiais para regeneração tecidual por serem aqueles que, quando implantados, têm a capacidade de induzir a formação de tecido sadio em locais onde a reparação natural seria impraticável ou dificultada (ROMÁN & REIS, 2004).

O sucesso da aplicação de um biomaterial está diretamente ligado a sua composição química, a necessidade de uma morfologia apropriada para a sua utilização, e ao comportamento mecânico adequado à função que irá desempenhar. As propriedades físicas não devem ser afetadas durante a sua utilização *in vivo*, do ponto de vista químico ser inerte e biocompatível com o organismo. Então, a pesquisa na área de biomateriais é um trabalho com características eminentemente interdisciplinar envolvendo fatores como: processamento, síntese, resposta do tecido hospedeiro, qualidade e esterilidade clínica (KAWACHI et al., 2000; LACERDA et al., 2006).

2.2 Biocerâmicas

Os materiais cerâmicos são compostos inorgânicos formados de elementos metálicos e não-metálicos unidos por ligações iônicas e/ou covalentes e apresentam estruturas cristalinas com alto fator de empacotamento. São tipicamente duras, frágeis, com altas temperaturas de fusão, baixa condutividade elétrica e térmica e boa estabilidade química. Estas propriedades são conferidas devido à natureza das ligações iônicas e/ou covalentes que inibem o deslocamento dos planos decorrente da repulsão entre as cargas (FOOK, 2005).

A cerâmica é conhecida há trinta mil anos e constantemente novas aplicações para a cerâmica são descobertas. Hoje em dia a cerâmica está muito além de possuir apenas valores artísticos ou domésticos.

As matérias-primas utilizadas na fabricação de cerâmicas podem ser naturais ou produtos químicos inorgânicos sintetizados por uma rota específica. Algumas matérias-primas apresentam pureza suficiente para permitir seu uso diretamente na indústria de cerâmica tradicional. No caso de produtos obtidos a partir de materiais cerâmicos para aplicação biomédica, a necessidade de elevada pureza e seu controle determina, em geral, o uso do processo de síntese específico, a seleção e beneficiamento da matéria-prima (AMBROSIO et al., 1991; EISENBERGER, 1996). Os fosfatos de cálcio, por exemplo, podem ser obtidos através de várias rotas de síntese química relatadas na literatura. Além da composição química e do nível de pureza do pó, características físicas, como o tamanho de partículas e a distribuição, devem ser controladas, pois afetam tanto o processamento quanto as propriedades finais dos materiais.

São denominadas biocerâmicas a classe das cerâmicas usadas para o reparo e reconstrução de partes doentes ou danificadas do sistema esquelético do corpo humano, que é composto de ossos, juntas e dentes (THAMARAISELVI & RAJESWARI, 2004). Estas são definidas como materiais cerâmicos designados para atuar em um meio fisiológico específico, e utilizadas como material de construção de aparelhos, de proteção ou órgãos

internos artificiais (RIGO, 2007). A década de 70 marcou o início do uso mais intenso de materiais cerâmicos com propriedades que possibilitam a sua classificação como biocerâmicas.

As aplicações das biocerâmicas na área biomédica englobam desde parte de instrumentos de diagnóstico, como termômetros, fibras ópticas para endoscopia, lentes, entre outros, além de substituintes de partes do corpo, como implantes dentários e ortopédicos, sendo também utilizadas como veículos de fármacos. Materiais que podem ser classificados como biocerâmicas incluem alumina, zircônia, fosfatos de cálcio, vidros ou vidros cerâmicos a base de sílica, carbonos pirolíticos. Na Tabela 2 estão descritas algumas das aplicações das biocerâmicas.

Tabela 2 - Aplicações clínicas de biocerâmicas.

Biocerâmicas	Aplicações
vitrocerâmicas bioativas Alumina Hidroxiapatita	Reparos cranianos
Alumina	Lentes oculares
Alumina Hidroxiapatita, Composto hidroxiapatita/ácido polilático Vidros bioativos	Reconstrução Maxilofacial
Alumina, Hidroxiapatita, Vidros bioativos Hidróxido de cálcio	Implantes dentários
Fosfato tricálcio, Sais de cálcio e fosfato Vidrocerâmicas bioativas	Preenchimento de cavidades ósseas
Alumina, Zircônia, Compósito polietileno/hidroxiapatita	Aplicações ortopédicas sobre carga

Fonte: Hench e Wilson, 1993.

Cerâmica como alumina densa, zircônia, o dióxido de titânio, os fosfatos de cálcio e as vitrocerâmicas de sílica/fosfato de cálcio, apresentam uso muito difundido atualmente. O uso das biocerâmicas tem se estendido desde o emprego isolado do material até outras formas de utilização, como por exemplo, no revestimento de próteses metálicas ou na associação com materiais poliméricos, tais como o colágeno.

O sucesso clínico das biocerâmicas requer a realização simultânea de uma interface estável com o tecido e uma compatibilidade do comportamento mecânico do implante com o tecido a ser substituído. A tabela 3 relaciona a função desejada ao tipo de biocerâmica adequada e a forma na qual deve se encontrar este material (HENCH, 1991; RATNER, 1996).

Tabela 3 – Formas, fases e funções de biocerâmicas.

Forma	Fase	Função
Pó	Policristalina Vítrea	Preenchimento de espaços (vazios), tratamento terapêutico, regeneração de tecidos.
Revestimento	Vítrea Vitrocerâmica	Ligação ao tecido, tromboresistência, proteção contra corrosão.
Corpo sólido (conformado)	Monocristal, Policristalina Vítrea, Vitrocerâmica, Compósito (multifases)	Substituição e adição a tecidos, substituir partes funcionais.

Fonte: Ratner et al, 1996.

Para que as biocerâmicas utilizadas como implantes possam desempenhar bem suas funções, elas dependem de uma série de fatores, tanto relacionados ao próprio implante, como também à interface do tecido com o qual ele estará em contato (HENCH & WILSON, 1993). Contudo, os mecanismos que regem a interação dinâmica entre as substâncias presentes

nessa interface ainda representam um campo obscuro que necessita ser desvendado, para que a vida útil dos biomateriais possa ser prolongada.

Os diferentes tipos de materiais podem apresentar as mais variadas respostas do tecido hospedeiro, desde a morte do tecido circundante ao material até a absorção do próprio material pelo organismo e substituição do mesmo por tecido vivo (NISHIKAWA, 1992). O comportamento do tecido em presença de materiais implantados está descrito na Tabela 4.

Tabela 4 – Relação tipo de material do implante-resposta do tecido.

Material	Tipo de resposta
Material tóxico.	O tecido circunvizinho morre.
Material não-tóxico (quase inerte).	Um tecido fibroso de espessura variável.
Material não-tóxico (bioativo).	Uma ligação forma-se na interface.
Material não-tóxico e absorvível.	É substituído pelo tecido circunvizinho.

Fonte: Hench, 1991.

Dependendo da resposta do tecido na interface tecido-implante, os mecanismos de fixação tecidual podem ser classificados como: fixação morfológica que ocorre em cerâmicas não-porosas e quase inertes, fixação biológica que ocorre para cerâmicas inertes mais porosas e fixação bioativa que ocorre para as cerâmicas bioativas densas. Quando os materiais são inertes ou quase inertes, a interface não é biologicamente ligada.

A resposta do organismo também depende das características do próprio material, tais como composição, natureza, rugosidade e morfologia (NEVES, 2002; WILLIAMS, 1987). Essas características são controladas no "design" e no processamento do material, estes devem atender ao requisito de funcionabilidade para o qual foram projetados, não estimulando ou provocando o mínimo de reações alérgicas ou inflamatórias. Embora este conceito seja algo não muito preciso, é consenso que a funcionabilidade esteja associada à aplicação a que se destina.

Na Tabela 5 estão listados os fatores que influenciam o comportamento na interface implante-tecido.

Tabela 5 – Fatores que afetam a resposta interfacial implante-tecido.

Por parte do tecido	Por parte do implante
Tipo de tecido.	Composição do implante.
Saúde do tecido.	Fases do implante.
Idade do tecido.	Fases nos contornos de grão.
Circulação de sangue no tecido.	Morfologia da superfície.
Circulação de sangue na interface.	Porosidade da superfície.
Movimento na interface.	Reações químicas.
Precisão do ajuste tecido-implante.	Precisão do ajuste tecido-implante.
Esforços mecânicos.	Esforços mecânicos.

Fonte: Hench e Wilson, 1993.

De acordo com os fatores enumerados na Tabela 5, o tecido hospedeiro produzirá uma resposta diferente para cada material utilizado no implante. O modo como ocorrerá a ligação entre o tecido e o implante está diretamente relacionado com a resposta do tecido-implante, principalmente no se refere ao comportamento do tecido de acordo com a natureza fisiológica do material, mostrado anteriormente na Tabela 4.

2.2.1 Classificação das biocerâmicas

As biocerâmicas podem ser classificadas de acordo com seu comportamento fisiológico, por ser um dos fatores que define a aplicação de uma determinada biocerâmica. Na Tabela 6 estão relacionados os tipos de implantes biocerâmicos de acordo com seu comportamento fisiológico e o mecanismo de fixação destes implantes no tecido ósseo.

Tabela 6 – Mecanismo de ligação ao tecido de implantes biocerâmicos.

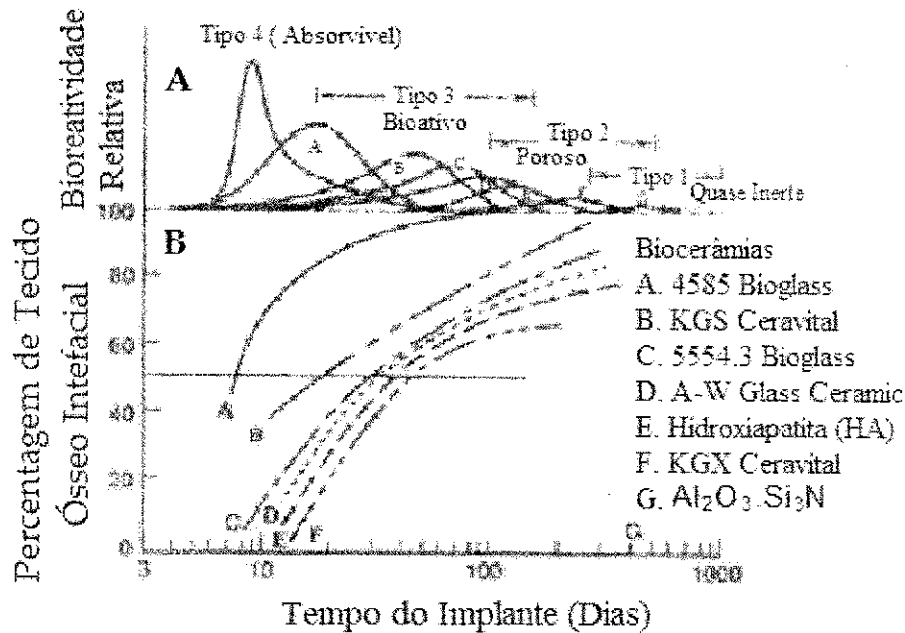
Tipo de Implante Biocerâmico	Mecanismo de ligação	Exemplo
(1) Quase inerte	Ancoragem mecânica (Fixação morfológica)	Alumina (Al_2O_3) Zircônia (ZrO_2)
(2) Poroso	Crescimento de tecido dentro dos poros (Fixação biológica)	Hidroxiapatita (HAp) Revestimento de HAp em metais porosos
(3) Bioativo	Ligação interfacial com os tecidos (Fixação bioativa)	Vidros bioativos Vitrocerâmicas bioativas HAp
(4) Absorvível	Substituição com tecidos	Fosfato tricálcio Vidros bioativos

Fonte: Hench, 1991.

Em biocerâmicas biologicamente quase inertes e densas (tipo de implante 1, Tabela 5), ocorre a formação de uma cápsula fibrosa em volta do implante de espessura variável, não havendo formação de ligação química ou biológica entre o tecido e o implante. Este tipo de ligação implante-tecido ocorre basicamente por ancoragem mecânica e alguns autores a denominam de “fixação morfológica”. A presença de movimentos na interface biomaterial-tecido pode levar eventualmente a deterioração do implante ou tecido, ou de ambos, a longo prazo pode levar ao rompimento da interface e conseqüentemente a falha do implante. Em implantes de Al_2O_3 densa, a espessura desta camada fibrosa na interface é muito fina, em decorrência de sua alta inércia química (LEGEROS, 1984).

A Figura 2, apresenta as curvas de atividade química relativa a algumas biocerâmicas, este tipo de comportamento é representado pelo $Al_2O_3.Si_3N_4$ (letra G) que é análogo ao da alumina densa, apresentando uma baixa bioatividade relativa e uma fina camada de tecido ósseo na interface implante-osso, não sofrendo grandes alterações com o tempo. A Figura 2A apresenta a bioreatividade relativa fortemente relacionada com a taxa de

formação da ligação interfacial entre o implante biocerâmico e o osso. E a Figura 2B a porcentagem interfacial de tecido ósseo (RATNER et al, 1996).



Fonte: Hench e Wilson, 1993.

Figura 2: Espectro de bioatividade para vários implantes cerâmicos: (A) taxa de bioatividade relativa; (B) dependência do tempo na formação na ligação com o tecido na interface do implante.

O mecanismo de ligação em implantes microporosos (implantes tipo 2, Figura 2) está relacionado com o crescimento de tecido dentro dos poros na superfície ou através do implante. Neste mecanismo, a ligação na interface é estabelecida pelo tecido vivo nos poros do material, sendo este método de fixação do implante frequentemente denominado de "fixação biológica". Este tipo ligação é capaz de suportar esforços mecânicos maiores que o modo de fixação dos materiais quase inertes densos (implantes tipo 1, Figura 2), pois formam uma região de interface maior, pelo crescimento de tecido dentro do material. Mas para que o tecido ósseo cresça de maneira saudável em implantes biocerâmicos porosos são necessários poros com tamanho da ordem de 50 a 200 μm , no entanto para que o tecido possa crescer e permanecer vivo, é necessário que haja suprimento de sangue para o mesmo e o tecido vascular não aparece em poros menores que 100 μm (FULMER et

al.,1992; KATTI, 2004). Se ocorrer movimento relativo, mesmo em microescala, na interface do implante que ocasione lesão ao tecido, o suprimento de sangue pode ser interrompido, o que causará a morte do tecido outrora formado na porosidade do implante, gerando processos inflamatórios na região e a perda da estabilidade interfacial.

As biocerâmicas absorvíveis (ou bioabsorvíveis) são projetadas para degradar gradualmente dentro de um período de tempo e assim serem substituídas de forma natural pelo tecido hospedeiro, o que leva a uma espessura interfacial muito fina, muitas vezes quase inexistente. Estes materiais, por serem absorvidos pelo organismo, possuem uma alta bioatividade relativa (implante tipo 4, Figura 2), e a taxa com a qual estas biocerâmicas são absorvidas é diretamente proporcional a esta bioatividade e, portanto quanto maior sua bioatividade, menor será o tempo de permanência deste material no organismo. Dentre as dificuldades no desenvolvimento de biocerâmicas absorvíveis são: a manutenção da resistência e da estabilidade da interface durante o período da degradação e reconstrução do tecido natural hospedeiro; e a adequação das taxas de bioabsorção com as taxas de crescimento do tecido ósseo, estando estas características fortemente ligadas aos fatores listados na Tabela 5 e de acordo com estes fatores alguns materiais se dissolvem demasiadamente rápido, enquanto alguns demasiadamente lentos (HENCH, 1991; PARRIS & ARMOR, 1991).

Materiais cerâmicos à base de fosfatos cálcio, na forma de implantes porosos ou materiais particulados, vêm demonstrando ser adequados para recolocações de tecidos ósseos quando estes estão submetidos apenas a pequenas solicitações mecânicas. Estes materiais quando se degradam formam sais de cálcio e fosfato, sendo muito utilizados para o preenchimento de cavidades ósseas, como cimentos (ELLIOTT, 1994).

Os materiais cerâmicos bioativos (implante tipo 3, Figura 2) são materiais com propriedades intermediárias, no que se refere ao comportamento fisiológico, entre os bioabsorvível e bioinerte. Um material bioativo induz uma resposta biológica específica na interface do material, tendo por resultado a formação de uma ligação entre os tecidos circundantes e

o material. Exemplos deste tipo de cerâmicas utilizadas em implantes são: vidros e vitrocerâmicas bioativas e hidroxiapatita. Estes materiais também têm sido utilizados com muito sucesso em recobrimentos de implantes metálicos para fins ortopédicos. Todos estes materiais formam uma ligação interfacial com tecido adjacente. Entretanto, a dependência do tempo da ligação, a força da ligação, o mecanismo da ligação, e a espessura da zona da ligação diferem para os vários materiais. O modo e a velocidade com que a ligação se forma na interface osso-implante são influenciados pela diversidade de composições, formas e fases em que estes materiais podem ser processados, (FOOK, 2007; HENCH & WILSON, 1993).

Uma característica comum nos implantes bioativos é a formação de uma camada de hidroxycarbonatoapatita em sua superfície quando implantados, que tem composição e estrutura semelhante à fase mineral do osso. Sabe-se que a superfície de uma cerâmica bioativa induz a biomineralização do fosfato de cálcio através da interação com o plasma sanguíneo, que é a primeira fase que interage com a superfície do implante após o mesmo ser inserido em defeitos teciduais. Esta superfície cresce como aglomerados policristalinos, que são precipitados a partir de espécies iônicas dissolvidas no plasma. A interface entre um implante bioativo e o osso é semelhante àquelas que ocorrem naturalmente entre ossos, tendões e ligamentos. É importante reconhecer que as mudanças relativamente pequenas na composição de uma biocerâmica podem afetar dramaticamente sua capacidade de ser bioinerte, absorvível, ou bioativa (LIU, 1997; LYNCH et al., 1999).

2.3 Biocerâmicas e tecidos ósseos

Como já mencionado, as biocerâmicas têm um grande potencial de aplicação em implantes ósseos; sendo assim necessário conhecer este tipo de tecido.

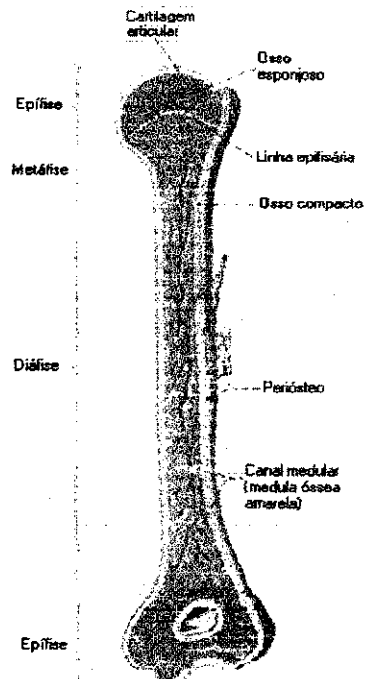
O tecido ósseo é formado basicamente por: uma parte orgânica, fibras colágenas, que são flexíveis e muito tenazes; e uma parte inorgânica com uma

fase amorfa (fosfato tricálcio) e uma fase cristalina (hidroxiapatita). O principal constituinte mineral do osso é constituído de pequenos cristais alongados de fosfato de cálcio, com composição semelhante à hidroxiapatita, porém com diversas substituições aniônicas e catiônicas que fornecer estabilidade estrutural ao corpo, protegendo órgãos vitais como pulmões e coração e funciona como um depósito regulador de íons. A forma altamente organizada da estrutura do osso é responsável por seu comportamento mecânico, que alia alta dureza e tenacidade (MISCH, 1990; MOREIRA et al., 2003; JUNQUEIRA & CARNEIRO, 2004; FONSECA, 2007).

O conjunto dos ossos é conhecido como esqueleto. O corpo humano adulto tem 206 ossos. Os ossos também possuem relação com metabolismo do cálcio, e a medula óssea está relacionada com a formação das células do sangue (<http://www.oclusao.com.br>, Acesso em: 05/01/2009).

Quanto ao seu aspecto morfológico e anatômico, os ossos podem ser classificados em:

Longos: têm duas extremidades ou epífises; o corpo do osso é a diáfise; entre a diáfise e cada epífise fica a metáfise. A diáfise é formada por tecido ósseo compacto, enquanto a epífise e a metáfise, por tecido ósseo esponjoso, vê esboço de um osso longo na Figura 3 abaixo. Revestindo o osso compacto na diáfise, existe uma delicada membrana - o perióstio - responsável pelo crescimento em espessura do osso e também pela consolidação dos ossos após fraturas (calo ósseo). As superfícies articulares são revestidas por cartilagem. Entre as epífises e a diáfise encontra-se um disco ou placa de cartilagem nos ossos em crescimento, tal disco é chamado de disco metafisário (ou epifisário) e é responsável pelo crescimento longitudinal do osso. O interior dos ossos é preenchido pela medula óssea, que, em parte é amarela, funcionando como depósito de lipídeos, e, no restante, é vermelha e gelatinosa, constituindo o local de formação das células do sangue, ou seja, de hematopoiese. O tecido hemopoietico é popularmente conhecido por "tutano". As maiores quantidades de tecido hematopoético estão nos ossos da bacia e no esterno. Nos ossos longos, a medula óssea vermelha é encontrada principalmente nas epífises. Exemplos: fêmur, úmero.

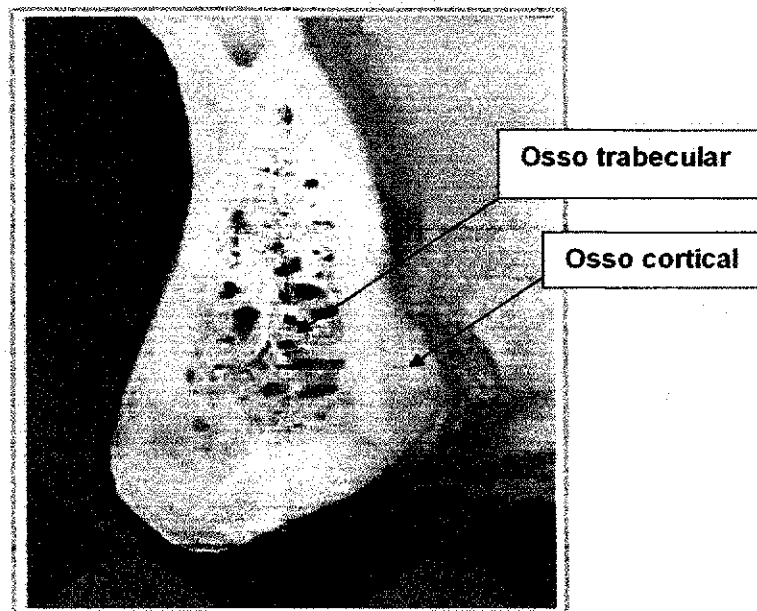


Fonte: Tortora, 2000.
 Figura 3: Partes de um osso longo.

Curtos: têm as três extremidades praticamente equivalentes e são encontrados nas mãos e nos pés. São constituídos por tecido ósseo esponjoso. Exemplos: calcâneo, tarsos, carpos.

Pianos ou Chatos: são formados por duas camadas de tecido ósseo compacto, tendo entre elas uma camada de tecido ósseo esponjoso e de medula óssea. Exemplos: esterno, ossos do crânio, ossos da bacia, escápula.

O esqueleto humano é composto por dois tipos de ossos: o **cortical** e o **trabecular** ou esponjoso, Figura 4.



Fonte: Misch, 1990.

Figura 4: Característica macroscópica do osso trabecular e cortical na região anterior a mandíbula.

O osso cortical é responsável por 80% da massa esquelética, está presente nas epífises dos ossos longos e é encontrado como revestimento de todos os ossos do organismo. É formado por séries de estruturas que estão muito próximas, chamadas osteons. O arranjo desse tipo de osso torna-o efetivamente resistente a curvaturas (Tortora, 2000).

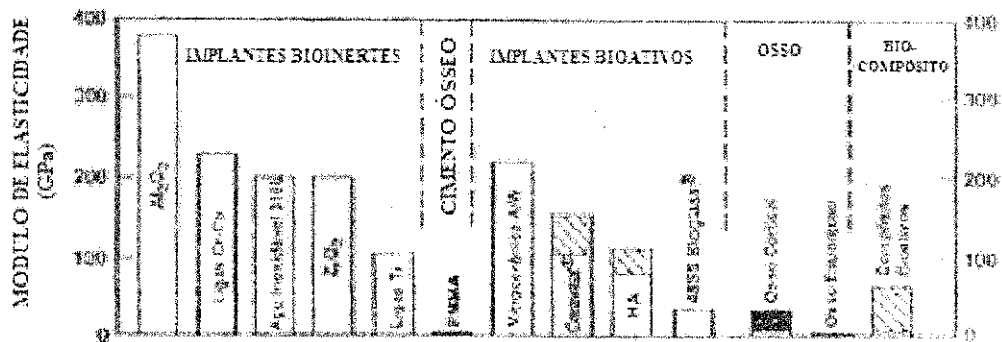
O osso trabecular constitui cerca de 20% da massa esquelética e é encontrado nos corpos vertebrais, nas epífises dos ossos longos e nos ossos chatos. É formado por uma intrincada rede de trabéculas interconectadas que lhe confere maior resistência à compressão. Tem relação superfície/volume consideravelmente maior do que a do osso cortical, e mesmo que contribua com apenas 20% na formação do esqueleto, possui cerca de 80% da superfície disponível - local onde ocorre a remodelação. O processo metabólico varia bastante entre sítios compostos por esse mesmo tipo de osso (MOREIRA et al., 2003; VAN DER SLUIS, 2001; CASSIDY, 1999).

O processo metabólico no osso trabecular ocorre através das extremidades de ossos longos e em sua seção transversal, possuindo um baixo módulo de elasticidade e uma deformação até a fratura maior que a do

osso cortical, o que se deve a sua baixa densidade em relação ao mesmo. Ambos possuem um maior módulo de elasticidade do que tecidos conectivos, como tendões e ligamentos. Esta diferença em rigidez (módulo de elasticidade) entre estes tecidos produzem um suave gradiente de tensão através do osso, entre ossos e entre músculos e ossos (MISCH, 1990).

As propriedades mecânicas do osso resultam da combinação da dureza da fase inorgânica e da resistência da fase orgânica. Esta superposição de materiais heterogêneos com propriedades inteiramente diferentes resulta na formação de um compósito, no qual as propriedades físicas superam as dos componentes individuais. O osso pode remodelar-se e adaptar-se ao ambiente mecânico aplicado, isto é, a aplicação de uma tensão mais elevada resulta em um osso mais denso (KATTI, 2004).

Um problema que pode ocorrer, fazendo com que a interface osso-implante fique estruturalmente fraca, é a perda de tecido ósseo (diminuição do volume do osso) e a conseqüente diminuição da resistência mecânica do mesmo, que podem ser ocasionada por doenças ou pelo envelhecimento. Outro problema que pode ocorrer é quando o implante altera o estado de carregamento (tensões mecânicas) do osso, o que se denomina "*stress shielding*". Este fenômeno leva a reabsorção óssea da região afetada, o que poderia em longo prazo levar a fratura do osso nesta região. Este problema se deve a diferença de propriedades entre o material do implante e o osso. A Figura 5 ilustra comparativamente os módulos de elasticidade de vários materiais utilizados em implantes com os valores do módulo para o osso cortical e o osso esponjoso.



Fonte: HENCH e WILSON, 1993.

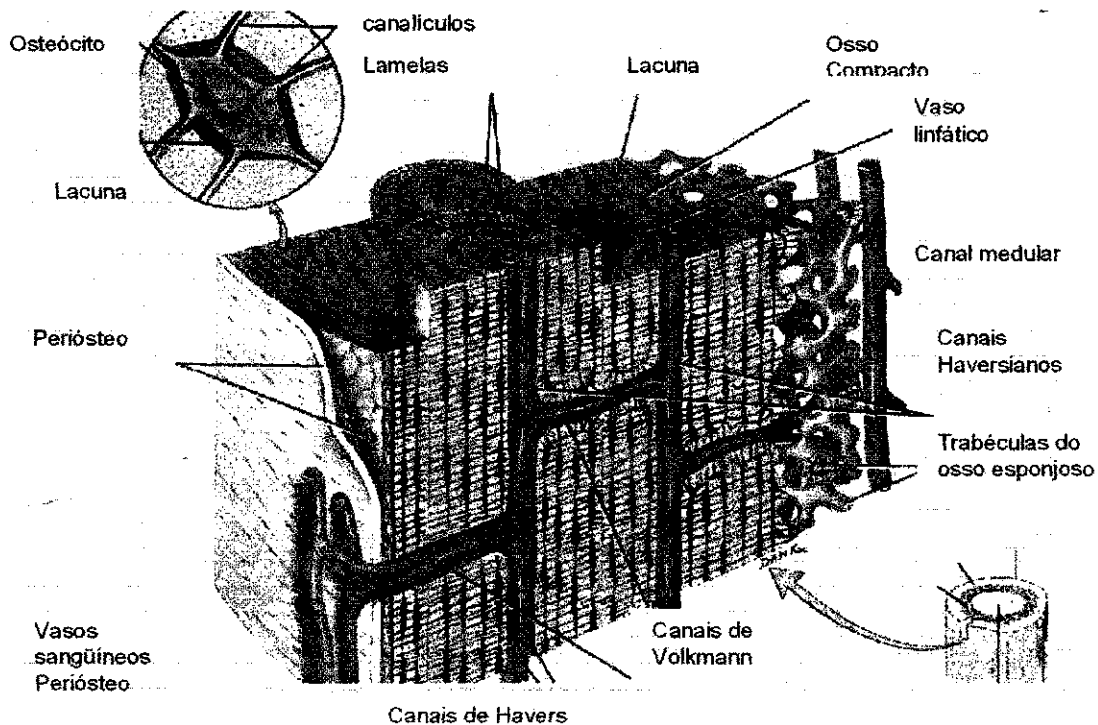
Figura 5: Módulo de elasticidade (GPa) de alguns materiais utilizados em próteses em comparação ao osso.

Estudos para o desenvolvimento de compósitos biocerâmicos têm sido realizados com o objetivo de eliminar o efeito de "*stress shielding*", pois, como esta ilustrada na Figura 5 acima, estes materiais podem apresentar módulo de elasticidade na mesma faixa de valores que ao dos ossos, compatibilizando esta propriedade entre osso e o material do implante. Se uma das fases utilizadas é uma cerâmica bioativa pode-se eliminar duas das causas primárias de falhas em implantes, que são: perda da interface implante-osso e "*stress shielding*" (HENCH & WILSON, 1993).

A produção do osso, osteogênese e a destruição, osteólise, ocorrem concomitantemente durante toda a vida, mostrando-se em equilíbrio na idade adulta. A diferença para o tecido ósseo primário é a organização das fibras colágenas em lamelas, cuja espessura varia de 3 a 7 μm e que se orientam concentricamente ao redor de canais com vasos, formando os sistemas de Havers (ósteons).

Os canais de Havers se comunicam entre si, com a cavidade medular e com a superfície externa do osso por meio de canais transversais ou oblíquos, denominados canais de Volkmann, que atravessam as lamelas ósseas. Todos esses canais se formam quando a matriz óssea se forma ao redor de canais preexistentes, como se pode observar na Figura 6 (JUNQUEIRA & CARNEIRO, 2004).

Sistema de Havers e osteócito



Fonte: Junqueira & Carneiro, 2004.
Figura 6: Sistema de canais Havers e Volkmann.

Os osteócitos ficam em lacunas distribuídas em círculos concêntricos em torno de um canal central, no tecido ósseo compacto, e em lacunas distribuídas irregularmente nas trabéculas do tecido ósseo esponjoso. Como se pode notar na Figura 6, o osso compacto possui uma estrutura concêntrica. As artérias nutritivas e nervos do periosteio penetram no osso compacto através de canais perfurantes (de Volkmann). Estes vasos sanguíneos conectam-se com os vasos sanguíneos e nervosos da cavidade medular e com aqueles dos canais centrais (Haversianos). Os canais centrais correm no sentido do comprimento do osso. Em torno dos canais, há lamelas concêntricas, que são anéis de matriz dura, calcificada. Entre as lamelas há pequenos espaços denominados lacunas (lacunas = pequeno lago), que contém osteócitos. Projetando-se para fora em todas as direções a partir das lacunas, há canais diminutos, denominados canaliculos, que contém finos processos de osteócitos. Um canaliculo conecta-se com aqueles das outras lacunas e, eventualmente, com

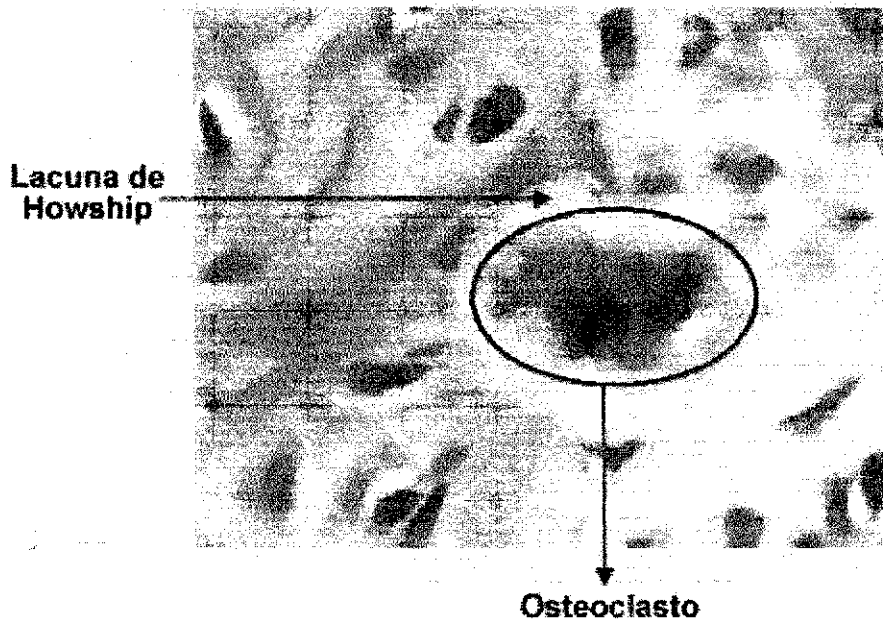
os canais centrais. Assim uma intrincada rede ramificada de canalículos é formada ao longo do osso, para fornecer numerosas vias interconectadas para os nutrientes e oxigênio alcançarem os osteócitos e remover as impurezas. Cada canal central, com suas lamelas, lacunas, osteócitos e canalículos circundantes, são denominados ósteon (sistema haversiano), (TORTORA, 2000).

2.3.1 Remodelação óssea

A quantidade de massa óssea que se apresenta no esqueleto é resultado do processo constante de formação e reabsorção óssea, ou seja, a transformação influenciada por diferentes fatores como hormônios, hábitos comportamentais, hábitos alimentares ou solicitação mecânica. O processo de adaptação microestrutural é conhecido como remodelação óssea e pode ser dividido em remodelação interna, quando ocorre uma mudança na distribuição dos componentes da matriz, ou remodelação externa, quando ocorrem mudanças na geometria externa (DOBLARÉ & GARCIA, 2002).

O osso desenvolve um processo de remodelação, havendo reabsorção mediada pelo osteoclasto (Figura 7), acoplada com formação mediada pelo osteoblasto (Figura 8), removendo e repondo tecido mineralizado nas trabéculas ósseas, (OLIVEIRA, 2002). Com exceção do tecido embrionário e do hepático, o osso é o único tecido no corpo capaz de se restaurar completamente após um trauma.

É importante ressaltar que a questão da remodelação óssea é um processo contínuo durante a idade adulta, quando a reabsorção do osso antigo é realizada pelos osteoclastos e há uma subsequente formação do osso novo pelos osteoblastos. Esses dois eventos são responsáveis pela renovação da massa óssea.



Fonte: www.navibone.com, acesso em 10/01/2009.

Figura 7: Osteoclasto e lacunas de Howship.

No indivíduo adulto jovem, o organismo atinge um equilíbrio entre a quantidade de osso reabsorvido pelos osteoclastos e a quantidade de osso formado pelos osteoblastos. Próximo à terceira década de vida, é comum ter início o predomínio da reabsorção, que reduz progressivamente a massa óssea (SEEMAN, 2003).



Fonte: www.navibone.com, acesso em 10/01/2009.

Figura 8: Osteoblastos e osteócitos.

Uma outra forma de remodelação óssea é o efeito piezelétrico, que ocorre devido a uma sobrecarga mecânica. A compressão do osso gera um potencial negativo no local comprimido e um positivo no lado oposto, de forma que, pequenas quantidades de fluxo de corrente elétrica estimulam a atividade osteoblástica (células formadoras de tecido ósseo) na extremidade negativa, que está sendo comprimida, explicando uma maior deposição de osso nesses locais (BANKOFF; ZYLBERBERG; SCHIAVON, 1998).

O processo de reabsorção óssea é bem mais rápido que o de formação. A quantidade de osso reabsorvida em um período de três semanas leva aproximadamente três meses para ser novamente formada (HILL & ORTH, 1998).

Cabe ressaltar a Lei de Wolff, desenvolvida pelo fisiologista alemão Julius Wolff, em 1892, onde propôs uma explicação para a distribuição dos dois tipos de estrutura óssea (cortical – denso e compacto e trabecular – poroso e esponjoso), que nos diz que perante uma mudança de estímulos exteriores, a remodelação óssea dá-se segundo direções privilegiadas associadas às direções de maior tensão mecânica.

O osso necessita basicamente de sete componentes fundamentais para manter seu equilíbrio e a perfeita manutenção de suas funções, os quais são descritos a seguir (KNOPLICH, 1993):

Hormônio da Paratireóide (PTH): o hormônio da paratireóide é produzido nas glândulas paratireóides e atua no tecido ósseo e rins, controlando a concentração sérica do cálcio e fósforo, circulante no sangue. No tecido ósseo, o PTH atua nos osteoblastos promovendo a síntese e secreção de um ativador local de osteoclastos, aumentando a atividade osteoclástica. Esta ação aumenta a reabsorção óssea. Salvo em situações anormais, este hormônio circula em níveis baixos, normalmente. (BRANCO; KAYATH; VIEIRA, 2003).

Calcitonina (CT): hormônio secretado por células especiais da tireóide que atua sobre os osteoclastos, impedindo sua ação. Entretanto, este hormônio reduz seus níveis no sangue das mulheres que estão se aproximando da

menopausa e, permanece em menor quantidade após este período. Além disso, a calcitonina apresenta-se em maior quantidade nos homens do que nas mulheres.

Fósforo: é um mineral importante para o cérebro, fígado e rim, presente também nos ossos. Sua relação com a Osteoporose ainda não é totalmente conhecida, porém, sabe-se que seu excesso na alimentação acarreta uma perda de massa óssea. Nos alimentos pode ser encontrado nas bebidas com cola, no bacon, fígado, carne vermelha, conservas e frios.

Sol: a ação do sol sobre a pele transforma algumas substâncias e enzimas em vitamina D auxiliando na absorção do cálcio pelos ossos.

Vitamina D: esta vitamina está presente na pele e no sangue, onde se transforma em substâncias necessárias ao organismo, sendo também utilizada para ajudar a absorver o cálcio (feita por transporte ativo, onde a vitamina D é o principal fator) e outros minerais no intestino. A vitamina D pode ser encontrada nos peixes gordos (bacalhau), ovos (gema) e manteiga. A ausência de vitamina D ou níveis muito baixos leva a Osteomalácia, que é um componente também da Osteoporose. Entretanto, deve-se cuidar para não ingerir esta vitamina em excesso, o que só ocorre quando for ingerida a vitamina D ativa (Calcitrol), o que pode levar a um efeito contrário, ou seja, a uma eliminação de cálcio pela urina. A vitamina D não ativa precisa ser ativada, o que só será feito pelo organismo quando houver falta.

Ferro: é um mineral importante para o cérebro, fígado e rim, presente também nos ossos. Sua relação com a Osteoporose ainda não é bem conhecida, porém, sabe-se que seu excesso na alimentação acarreta uma perda de massa óssea. Nos alimentos pode ser encontrado nas bebidas com cola, no bacon, fígado, carne vermelha, conservas e frios.

Cálcio: é o componente mineral mais importante e vital para as diversas atividades do organismo. Este mineral é adquirido através de uma alimentação rica em cálcio, ou seja, onde estão presentes o leite e seus derivados: a clara do ovo, os vegetais (brócolis, cogumelo, ervilhas, espinafre, nabo e rabanete). Mas também se pode encontrar cálcio nos frutos do mar (ostra, salmão, sardinhas), nas frutas (abricó, tâmaras e ruibarbo), e nas sementes (soja, amêndoas e amendoim). O cálcio deve ser ingerido numa quantidade mínima por dia, que varia conforme a idade, mesmo porque o organismo não absorve todo o cálcio ingerido na alimentação, isto é, apenas 30% do cálcio ingerido é absorvido pelo organismo, sendo que esta absorção ocorre no intestino e necessita da presença da vitamina D para acontecer. Sendo assim, a mulher na menopausa necessita de 1000 mg a 1500 mg de cálcio por dia (um litro de leite/dia), pois as mulheres que não ingerem leite e seus derivados têm nove vezes mais Osteoporose do que outras da sua idade.

Ainda, cabe nesse momento, uma rápida explicação referente ao ciclo de remodelação óssea, que se divide em seis fases, a saber:

1. Ativação: um sinal desconhecido atrai os pré-osteoclastos para um sítio onde vai haver o processo de remodelação.

2. Reabsorção pelos osteoclastos: os pré-osteoclastos se fundem, originando células multinucleares que reabsorvem o osso, formando as lacunas de Howship (depressões), que tornam a superfície trabecular exposta pela destruição endosteal no osso trabecular, e túneis no osso cortical – os canais de Havers, formando o sistema haversiano do osso cortical.

3. Reversão: ocorre o desaparecimento dos osteoclastos e o aparecimento das células precursoras dos osteoblastos, que são as células mononucleares.

4. Formação: a linhagem de osteoblastos inicia a deposição de tecido osteóide, preenchendo a lacuna de Howship, ou os túneis corticais.

5. Mineralização do tecido osteóide: os cristais de hidroxiapatita se depositam ao longo dos feixes de colágeno.

6. Fase de quiescência: o ciclo se completa, com a formação da linha cimentante, com osteoblastos em repouso (OLIVEIRA, 2002)

2.4 Cerâmicas à base de fosfato de cálcio

Em geral, os fosfatos de cálcio ocorrem em calcificações normais e patológicas, o que têm despertado um interesse significativo no uso destes compostos como materiais de partida para obtenção de biomateriais que vêm sendo utilizados em substituição óssea, enxerto ou recobrimento de próteses metálicas.

Dentre as fases minerais presentes em calcificações normais, ou seja, não patológicas, os fosfatos de cálcio são as mais comumente encontradas. Estudos de difração de raios-X e análise química, realizados em 1926 identificaram a fase mineral da dentina, esmalte e osso como sendo fosfato de cálcio com uma estrutura de apatita, idealizada como $(Ca)_{10}(PO_4)_6(OH)_2$, ou seja, hidroxiapatita. No entanto, tem sido discutida a não estequiometria, bem como a presença de elementos substitutivos na fase mineral do esmalte, dentina e osso (ANDO, 1958; NISHIKAWA, 1992). Apatita é o nome de uma vasta série de minerais isomorfos. O nome "apatites", do grego, enganadora, justifica as dificuldades envolvidas na sua identificação devido à sua falta de estequiometria.

Costuma-se classificar os diversos fosfatos de cálcio pela sua razão molar Ca/P. Desta forma, os fosfatos de cálcio que possuem uma relação Ca/P variando de 0,5 a 2,0 podem ser sintetizados pela precipitação a partir de soluções contendo íons cálcio e fosfato, sob condições alcalinas ou ácidas (ANDO, 1958, LEGEROS, 1991). A Tabela 7 apresenta os principais fosfatos de cálcio.

Tabela 7 – Principais fosfatos de cálcio.

Nome	Fórmula Química	Observação
Fosfato de octacálcio (OCP)	$\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Denominado também como fosfato de cálcio pentahidratado
Monohidrogeno fosfato de cálcio dihidratado (DCPD)	$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Fase mineral denominada brushita
Monohidrogeno fosfato de cálcio anidro (DCPA)	CaHPO_4	Fase mineral denominada monetita
Fosfato tetracálcio (TeCP)	$\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$	Denominado também como tetrafosfato de cálcio
Fosfato tricálcio (TCP)	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	Apresenta três fases polimórfica
Hidroxiapatita (HAp)	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	Pode ser estequiométrica ou não
Apatita carbonatada (ACP)	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{CO}_3$	Pode ocorrer substituição dos íons PO_4^{3-} por CO_3^{2-}
Pirofosfato de cálcio (CPP)	$\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$	Apresenta três fases polimórfica

Fonte: Ambrosio et al, 1991.

Os fosfatos de cálcio de relevância biológica são: fosfato de cálcio amorfo, brushita, monetita, fosfato de octacálcio, fosfato tricálcio, pirofosfato de cálcio e a hidroxiapatita. A Tabela 8 relaciona ocorrência de fosfato de cálcio em sistemas biológicos.

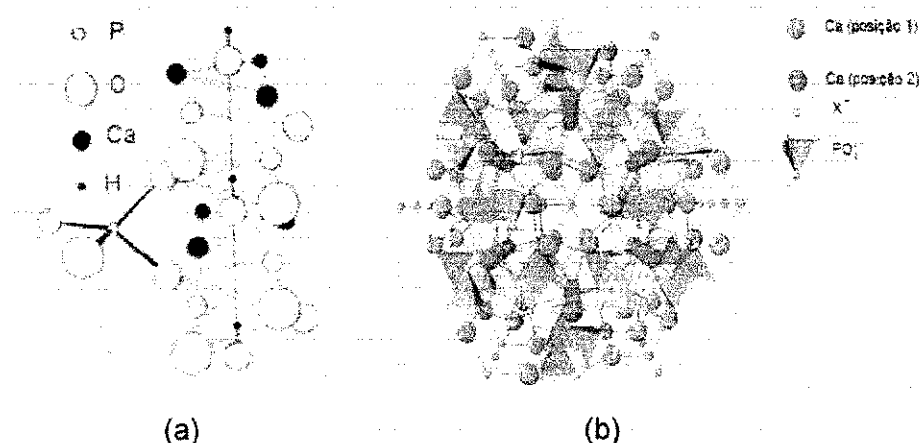
Tabela 8 – Ocorrência dos fosfatos de cálcio em sistemas biológicos.

Fosfato de cálcio	Fórmula química	Razão Ca/P	Ocorrências
Apatita	$(Ca,Z)_{10}(PO_4,Y)_6(OH,X)_2$ Z=Mg ²⁺ , Sr ²⁺ , Ba ²⁺ ; Y= HPO ₄ ²⁻ , CO ₃ ²⁻ ; X= Cl ⁻ , F ⁻ ;	Varia com Z e Y	Esmalte, dentina, osso, calcificação de tecido mole e outros
Fosfato de octacálcio	Ca ₈ H ₂ (PO ₄) ₆ .5H ₂ O	1,33	Cálculo dentário e urinário
Monohidrogeno fosfato de cálcio dihidratado	CaHPO ₄ .2H ₂ O	1,0	Cálculo dentário e ossos decompostos
Fosfato tricálcio	Ca ₃ (PO ₄) ₂	1,5	Cálculo dentário, urinário e outros
Pirofosfato de cálcio dihidratado	Ca ₂ P ₂ O ₇ .2H ₂ O	1,0	Depósito de pseudo-gotas de fluidos

Fonte: Ambrosio et al, 1991.

Com exceção do pirofosfato de cálcio (Ca₂P₂O₇), a maioria dos fosfatos de cálcio são presentes *in vivo* na forma de ortofosfatos de cálcio. Os ortofosfatos de cálcio são sais de ácido fosfórico tribásico H₃PO₄, e assim podem formar compostos que contém os íons H₂PO₄⁻, HPO₄²⁻ ou PO₄³⁻ (ELLIOTT, 1994). Os fosfatos que contém os íons HPO₄²⁻ e PO₄³⁻, geralmente, constituem os fosfatos de cálcio biologicamente importantes (ocorrem na fase mineral de ossos e dentes e também em várias calcificações patológicas), enquanto que aqueles apenas com íons H₂PO₄⁻ normalmente não são encontrados em condições fisiológicas, mas são comercialmente importantes como componentes em fertilizantes (SILVA, 2006). Alguns fosfatos são hidratados, e aqueles que pertencem aos ortofosfatos cálcicos com estrutura apatítica, ou simplesmente apatitas, têm a fórmula Ca₁₀(PO₄)₆X₂, em que X

pode ser o íon fluoreto (originando a flúor-apatita, FAp), o íon hidroxila (hidroxiapatita, HAp) ou o íon cloreto (cloroapatita, ClAp). Este grupo de minerais foi denominado apatita, porque freqüentemente eram confundidos com minerais pertencentes a outros grupos tais como água-marinha, olivina, ametista, etc (FREITAS et al., 2000). A estrutura das apatitas, Figura 9, consiste basicamente numa rede cristalina de ânions tetraédricos e cátions cálcio, com os íons X^- (OH^- na Figura 9a) dispostos segundo um eixo perpendicular aos planos definidos por três íons Ca^{2+} .



Fonte: SIMÕES, R. A. G., 2008.
 Figura 9: Estrutura das apatitas ($X = OH, F, Br, Cl$)

Enquanto, os íons F^- se encontram situados no centro desses planos, os íons OH^- , Cl^- e Br^- estão progressivamente mais deslocados para posições acima dos planos. O empacotamento dos planos definidos pelos íons Ca^{2+} resulta numa série de estruturas tubulares paralelas de secção hexagonal contendo os substituintes X , Figura 9b. Esta estrutura é muito tolerante a trocas iônicas, podendo haver a substituição parcial de Ca^{2+} por outros metais (por exemplo: Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+}) ou dos íons fosfato por HPO_4^{2-} , CO_3^{2-} , AsO_3^{2-} , VO_4^{3-} e formam uma gama variada de soluções sólidas como resultado da substituição dos sítios Ca^{2+} e fosfato. Por essa razão, as apatitas naturais apresentam geralmente desvios quanto a estequiometria $Ca_{10}(PO_4)_6X_2$ (SILVA, 2006).

As apatitas são formadas sob condições variadas, mas comumente ocorrem como minerais agregados a rochas ígneas. Elas também ocorrem em rochas sedimentares marinhas formadas por deposição química, em fósseis e em rochas metamórficas. Variam amplamente em tonalidade, desde o transparente, passando pelo amarelo, verde, marrom, vermelho e azul. Algumas apatitas exibem uma fluorescência amarela sob luz ultravioleta. Alguns cristais são hexagonais, prismáticos e podem se tornar alongados sempre terminando em faces dipiramidais (FOOK, 2007; DE GROOT, 1980).

Os ortofosfatos de cálcio podem ser distinguidos em duas categorias diferentes: (i) aqueles obtidos por precipitação em solução aquosa à temperatura ambiente (fosfatos de temperatura baixa) compreendendo o DCPA, DCPD, OCP, CadHAp, ACP e (ii) aqueles obtidos à temperatura elevada (fosfatos de temperatura alta), pertencem a essa categoria os fosfatos α -TCP, β -TCP, HAp, TeCP (BOHNER, 2000).

A síntese dos fosfatos de cálcio envolve vários métodos como precipitações em soluções aquosas (via úmida), reações no estado sólido (via seca), métodos hidrotérmicos e processo sol-gel. Alguns pesquisadores chamam atenção para o processo por via-seca, apontando como grande vantagem à alta reprodutividade e o baixo custo (RHEE, 2002; VARMA & BABU, 2005). Outros destacam a via-úmida pela sua relativa simplicidade e defendem que a técnica tem baixo custo, além de permitir a obtenção de biomaterial homogêneo, reativo e de composição estequiométrica melhor definida e possibilitando controle nas condições de síntese (HONDA, 1990; RODRIGUEZ-LORENZO, 2001). Os métodos de obtenção estão descritos a seguir:

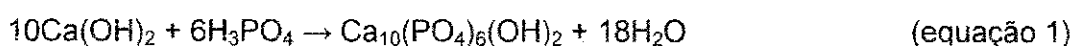
i) Precipitação em solução aquosa (via úmida).

Os processos por via úmida envolvem a preparação de uma solução homogênea de sais contendo um dos íons de interesse e a sua mistura com um agente precipitante, geralmente uma solução contendo o outro íon de interesse, de modo a exceder o produto de solubilidade de alguma das espécies químicas resultando em um precipitado que é separado da solução

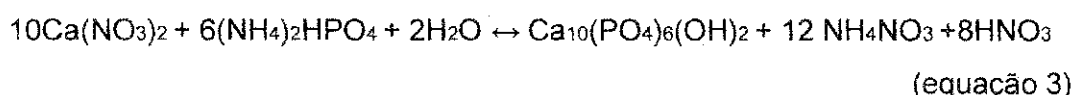
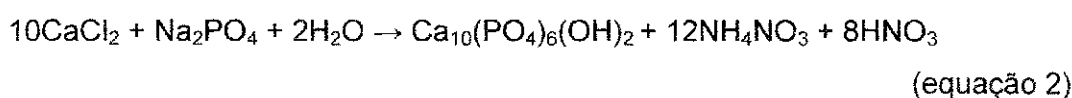
por filtração. Comumente utilizam-se cloretos, nitratos ou carbonatos, como sais de cálcio e sais de fosfatos ou ácido fosfórico. Este precipitado pode ser o pó cerâmico desejado ou um intermediário que, após receber tratamento térmico, será convertido ao produto esperado (KAWACHI, 1997).

Como exemplos de reações utilizando este método, podemos citar (SALEH et al., 2004):

Reação ácido-base:



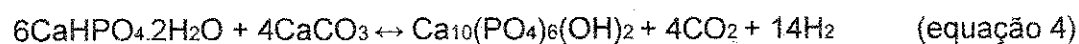
Reações entre sais de fosfato e cálcio:



O método de síntese por via úmida é simples, apresenta bom rendimento, baixo custo e utiliza temperatura relativamente baixa, obtendo-se partículas pequenas, menores que 10 μm e cristalinidade similar aos tecidos naturais (NUNES, 2001). Entretanto, a cristalinidade do material obtido não é elevada, a velocidade do processo de formação do fosfato é lenta (HELEBRANT et al., 2002; NUNES, 2001) e geralmente resulta em partículas aglomeradas devido à tensão superficial da água. Estes aglomerados são responsáveis pelos defeitos estruturais e de empacotamento que ocorrem nos corpos cerâmicos (KAWACHI, 1997).

ii) Reação no estado sólido (via seca).

Este método preparativo utiliza-se um ortofosfato de cálcio como fonte de material de partida, que é misturado com carbonato de cálcio e aquecido a altas temperaturas (>900 °C). Uma aplicação deste método é a obtenção da hidroxiapatita estequiométrica:



As grandes vantagens desse método são a alta velocidade do processo de formação e a cristalinidade do fosfato final. Entretanto, o custo elevado de energia, devido à utilização de altas temperaturas, normalmente é um parâmetro a ser considerado.

iii) Métodos hidrotérmicos

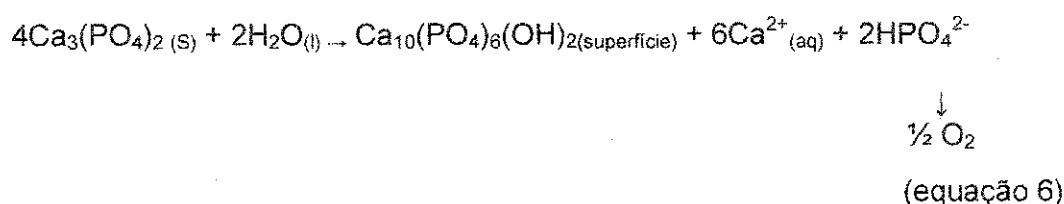
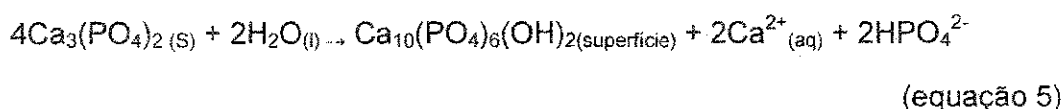
Este método é idêntico ao de precipitação em solução aquosa, porém são utilizadas nesta síntese pressões e temperaturas moderadamente elevadas. As grandes vantagens dessa rota é a rápida velocidade do processo de formação, aliada à alta cristalinidade do fosfato com partículas de tamanho nanométrico ou milimétrico, sendo possível à obtenção de materiais porosos.

iv) Processo sol – gel.

O processo sol-gel é baseado na hidrólise e condensação de precursores moleculares. Ele consiste em um processo químico realizado a baixas temperaturas, e que sob condições apropriadas, originando um gel úmido, que após etapas tais como envelhecimento e secagem, forma um produto sólido. Dependendo do tipo de secagem podemos obter materiais porosos (chamados de xerogel), ultraporosos (aerogel) ou densos (cerâmicas ou vidros). Os precursores mais versáteis e utilizados neste tipo de síntese são os alcóxidos metálicos, $M(OR)_n$ (em que R = metil, etil, propil, isopropil, butil, terc-butil, etc.). A alta eletronegatividade do grupo alcóxido (OR) faz com que o átomo metálico seja susceptível a ataques nucleofílicos. A etapa de hidrólise de um alcóxido ocorre pela sua reação com água, gerando um hidróxido M-OH. Esta reação é oriunda de uma adição nucleofílica da molécula de água ao átomo do metal. A próxima etapa do processo sol-gel consiste na condensação das espécies M-OH, levando à formação de ligações -M-O-M-, que irá resultar, após várias etapas de condensação, em uma rede MO_n . Dentre os óxidos mais sintetizados pelo processo sol-gel cita-se o SiO_2 , TiO_2 , SnO_2 , V_2O_5 , WO_3 , etc. Este processo facilita o controle estequiométrico da porosidade, da estrutura cristalina e do tamanho das partículas (AIROLDI & FARIAS, 2004).

A maioria dos fosfatos de cálcio é classificada como biomateriais reabsorvíveis, isto significa que sobre condições fisiológicas eles se dissolverão. O benefício dos biomateriais de fosfato de cálcio é que os produtos da dissolução podem ser assimilados prontamente pelo corpo humano. Geralmente, esses fosfatos são sólidos brancos ou amarelos, exceto quando dopados com íons coloridos. (KAWACHI et al., 2000).

Portanto, uma das mais importantes propriedades dos compostos de fosfato de cálcio é a solubilidade. Ela determina a direção de todas as reações químicas que ocorrem à temperatura ambiente. E depende de fatores como temperatura e presença de água, sejam em seu processamento ou no ambiente no qual será utilizado. Na temperatura corpórea e no meio aquoso, como os fluidos corporais, a brushita - DCPD ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) é estável a pH menores que 4,2 e a hidroxiapatita - HAp ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) a pH igual ou maiores que 4,2. Os Fosfatos de cálcio como fosfato tetracálcio - TeCP ($\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$) e fosfato tricálcio - TCP ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) são estáveis em altas temperaturas, mas quando estes materiais são colocados em presença de meio aquoso a 37 °C formam hidroxiapatita (RUY, 2002). O TCP e o TeCP forma hidroxiapatita em sua superfície pela seguintes reações:



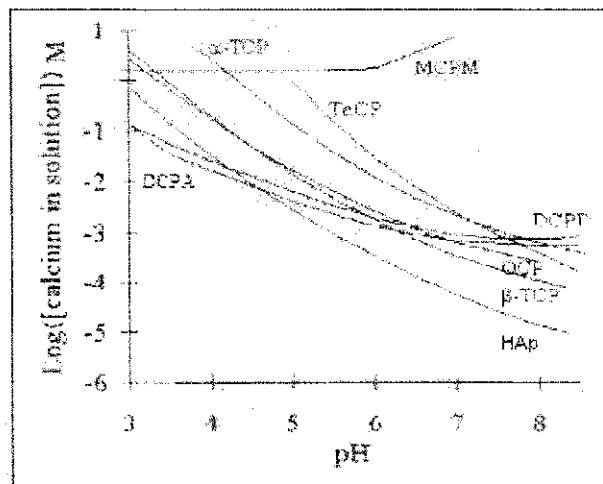
Estas biocerâmicas possuem duas características importantes que as tornam excelentes materiais para aplicações médicas a bioatividade e a bioabsorção (ANDO, 1958; LEGEROS, 1991; LYNCH, 1999). Estas características se devem à sua constituição, pois são basicamente sais de cálcio e fosfato, elementos que constituem parte mineral do tecido ósseo. Estudos já demonstraram a semelhança entre a hidroxiapatita e a fase mineral

do osso, no que se refere a estrutura cristalina e composição (razão Ca/P). Na fase mineral dos ossos tem-se a presença de íons Na^+ , Mg^{2+} e CO_3^{2-} , citratos e, em menores quantidades K^+ , Cl^- e F^- , que junto a outros fatores contribuem para uma composição não muito bem definida. Além da hidroxiapatita, vários outros fosfatos de cálcio também ocorrem em calcificações normais e patológicas (ELLIOTT, 1994; HENCH, 1991; HONDA, 1990; KAWACHI et al 2000).

De maneira geral, as cerâmicas de fosfato de cálcio degradam, ou são absorvidas, mas o diferencial entre elas é a taxa na qual isto ocorre. A degradação das biocerâmicas de fosfato de cálcio ocorre em diferentes níveis. Esta reabsorção é causada por dissolução físico-química, que depende do produto de solubilidade termodinâmico do material (K_{ps}) e do pH local no meio fisiológico por desintegração física em partículas menores e por fatores biológicos, como a fagocitose, os leucócitos e os mediadores químicos que causam a redução do pH local (KAWACHI et al., 2000). Um fator que influencia bastante a velocidade de degradação de fosfatos de cálcio é a sua forma; pois quanto maior a área superficial maior será a taxa de degradação. Sendo assim, para um mesmo material, o pó se degrada mais rápido que um material poroso e este em maior velocidade em relação ao material denso (FULMER et al, 1992; MA et al., 1993; NEVES, 2002). Portanto, a velocidade de reabsorção pode aumentar com o aumento da área superficial (pó > sólido poroso > sólido denso), com o decréscimo da cristalinidade, com a diminuição do tamanho dos grãos e, pela substituição de CO_3^{2-} nos sítios de fosfato e por outros íons metálicos nos sítios de cálcio (DE GROOT, 1980; HENCH, 1991).

Como as aplicações dos fosfatos de cálcio envolvem contato com água e outros componentes presentes nos fluidos dentro do corpo, é importante entender as suas estabilidades em solução aquosa, a qual é dependente do pH à temperatura ambiente. Uma das propriedades mais importantes dos ortofosfatos de cálcio é a solubilidade em água, porque o seu comportamento, *in vivo*, pode ser antecipado pelo conhecimento dessa propriedade (DRIESSENS & VERBEECK, 1988). Se a solubilidade de um ortofosfato, por exemplo, HAp, é menor que a parte mineral do osso, a degradação é

extremamente lenta. Porém, se a solubilidade de um ortofosfato de cálcio for maior que a da parte mineral do osso, esse é degradado rapidamente. Então, usando diferentes curvas isotérmicas de solubilidade dos ortofosfatos de cálcio em água (Figura 10), a taxa de degradação, *in vivo*, dos ortofosfatos de cálcio pode ser predita dentro da seguinte ordem para pH = 7,0: Fosfato Monocálcio monohidratado (MCPM) > Fosfato tetracálcio (TeCP) ~ α -Fosfato tricálcio (α -TCP) > Fosfato dicálcio dihidratado (DCPD) > fosfato dicálcio anidro, monetita (DCPA) > Fosfato octacálcio (OCP) > β -Fosfato tricálcio (β -TCP) > Hidroxiapatita (HAp). Em valores de pH inferior a 5, a fase mais estável é o fosfato dicálcio anidro, monetita, DCPA (CaHPO_4). Em pH entre 5 e 7, a hidroxiapatita, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ é a fase mais estável. E esta permanece sendo a fase mais estável até pH superior à 7 (BOHNER, 2000; SILVA, 2006). Fatores como temperatura e aplicação de potencial entre eletrodos pode, entretanto, alterar a estabilidade desses fosfatos de cálcio (SILVA et al., 2001).



Fonte: Bohner, M., 2000

Figura 10: Curvas isotérmicas de solubilidade dos ortofosfatos de cálcio.

A solubilidade *in vitro* dos fosfatos de cálcio é normalmente medida em soluções tampão e depende, entre outros fatores, do pH, natureza do tampão, da concentração iônica, do grau de saturação da solução tampão e da composição e cristalinidade do fosfato de cálcio. A ordem de solubilidade de vários fosfatos de cálcio é: ACP > TeCP > α -TCP > β -TCP > HAp. Esta ordem

reflete na influência da composição e das propriedades cristalográficas na solubilidade dos fosfatos de cálcio (SILVA et al., 2001) em água. A solubilidade é expressa pela quantidade total de íons cálcio na solução.

A seguir será apresentada uma descrição sucinta sobre o pirofosfato de cálcio e os ortofosfatos de cálcio (hidroxiapatita e fosfato tetracálcio) em estudo nesta pesquisa.

Pirofosfato de cálcio (CPP)

O Pirofosfato de cálcio é considerado um fosfato condensado ou polimérico, obtido por condensação e polimerização dos grupos PO_4^{3-} . Os fosfatos tetraédricos se ligam de três formas: vértice a vértice, face a face e aresta a aresta, devido a sua forma tetraédrica (KANAZAWA, 1989).

Os sólidos de polifosfatos aparecem tanto em forma altamente cristalina como também na forma amorfa quando se tratar de vidros. Alguns fosfatos condensados são solúveis em solventes polares e apresentam propriedades macro iônicas eletrolíticas como as de polímeros orgânicos em suas soluções.

Entretanto, os polifosfatos tem alto peso molecular, mas seu grau de polimerização é muito menor do que os polímeros altamente orgânicos.

Os fosfatos condensados contendo oxiácidos e átomos de fósforos são estáveis, enquanto os seus sais oxiácidos se reduzem a fosfatos.

Os polifosfatos são solúveis em água incluindo os fosfatos cíclicos que se converte em pequenos grupos de sais de fosfatos. A taxa de degradação por hidrólise desses fosfatos condensados é acelerada pela diminuição do pH e aumento da temperatura.

Corbridge sugere que no ponto de ebulição do HCl a 5 N, por exemplo, todos os fosfatos podem se decompor em ortofosfato em 5 min.

Um metal se liga ao pirofosfato e/ou ao pirofosfato hidratado que são obtidos por condensação térmica do ácido ortofosfórico. Os pirofosfatos mais hidratados podem ser cristalizados a parti de solução de sais de fosfatos a baixa temperatura. Abaixo está descrito o meio de obtenção dos pirofosfatos.

Pirofosfatos de sódio – O pirofosfato tetrasódico anidro, $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, é preparado pela desidratação do Na_2HPO_4 a $500\text{ }^\circ\text{C}$ por 5h (STEINBRECHER & HAZEI, 1968; KANAZAWA, 1989). O Hidratado, $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, pode ser obtido pela recristalização a partir da solução de pirofosfato de sódio na temperatura de $-0,4\text{ }^\circ\text{C}$ até $79\text{ }^\circ\text{C}$, enquanto que o sal anidro precipita acima de $79\text{ }^\circ\text{C}$.

O pirofosfato monohidrogenado trisódico, $\text{Na}_3\text{HP}_2\text{O}_7 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, cristaliza em uma solução acidificada de HCl e $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, a $35\text{ }^\circ\text{C}$ ou depois da separação de NaCl (GOFMAN et al., 1966, KANAZAWA, 1989).

O Pirofosfato dihidrogenado disódico (mais de 96% de pureza), $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ é obtido quando NaH_2PO_4 é aquecido a $210\text{ }^\circ\text{C}$ por 2h (BELL, 1950; KANAZAWA, 1989).

Grandes cristais de pirofosfato dihidrogenado, $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$, podem ser recristalizados a partir de uma solução saturada de Pirofosfato tetrasódico pela adição de ácido acético glacial. Ueda sugere que o pirofosfato dihidrogenado $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$, também pode ser preparado dissolvendo pouco a pouco o pirofosfato de sódio anidro em um pó comercial de um ácido com elevado percentual de fosfato (116% H_3PO_4 , 84,04% de P_2O_5), com agitação contínua. Às vezes a água é acrescentada à mistura descrita acima, a fim de facilitar a agitação da solução. A última razão molar entre o $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7/\text{P}_2\text{O}_5$ deve ser 0,85 M e 1,04 M. Após três ou quatro horas, a substância é fortemente solidificada e logo mais desidratada a $210\text{ }^\circ\text{C}$ ou $220\text{ }^\circ\text{C}$ por 6 ou 10h. O produto resultante contém mais de 90% de pirofosfato dihidrogenado disódico (UEDA, 1977; KANAZAWA, 1989).

O $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ recristaliza acima da temperatura ambiente a partir de uma solução concentrada do pirofosfato abaixo representado. No processo comercial a condensação de NaH_2PO_4 para $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ é realizada em um conversor de rotação contínua entre uma temperatura de $225\text{ }^\circ\text{C}$ e $250\text{ }^\circ\text{C}$, controlando a pressão de vapor d'água para evitar a formação do metafosfato.

O Pirofosfato trihidrogenado sódico, $\text{NaH}_3\text{P}_2\text{O}_7$, é preparado a partir de uma mistura equimolecular com porções de $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ e $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ em uma

solução aquosa a 0 °C. O cristal de $\text{NaH}_2\text{P}_2\text{O}_7$ aparece a partir da solução após a evaporação no vácuo.

Pirofosfatos de potássio - $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ anidro, também são encontrados na forma monohidratado e trihidratado. Pirofosfato de potássio anidro é obtido por aquecimento do K_2HPO_4 entre 350 °C e 400 °C por 2 ou 3h. O produto assim obtido na forma de pó deve ser resfriado em dessecador.

O Pirofosfato de potássio trihidratado, $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ é obtido como uma fase sólida em equilíbrio com uma solução saturada.

Pirofosfato dihidrogenado dipotássio, $\text{K}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ é preparado a partir da acidificação parcial do $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ com solução de HCl a pH 4,5 e adição de álcool. $\text{K}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ é difícil preparar por condensação térmica de KH_2PO_4 devido à formação competitiva de $(\text{KPO}_3)_n$.

Pirofosfatos de amônia - A maior parte dos pirofosfatos de amônia são preparados a partir da amonização de uma solução pura de $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$. É adicionado NH_3 ao ácido pirofosfórico na temperatura abaixo de 10 °C e o pirofosfato de amônia cristaliza após da evaporação a vácuo ou adição de álcool (KANAZAWA, 1989).

Pirofosfato monohidratado tetramônia $(\text{NH}_4)_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$, é precipitado pela adição de álcool etílico a uma solução concentrada de pH 6,5 a 0 °C enquanto que o anidro é obtido acima de 25 °C.

Pirofosfato monohidrogeno monohidratado de triamônia, $(\text{NH}_4)_3\text{HP}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$, cristaliza a partir de uma solução aquosa de pirofosfato de amônio de pH < 6 a 55 °C. Por outro lado, o sal anidro pode ser obtido acima de 55 °C pelo álcool ou por desidratação do mesmo pirofosfato monohidratado (KANAZAWA, 1989).

A forma monoclinica do pirofosfato dihidrogenado de amônia pode ser cristalizado a partir de sua solução com pH 3,4 por evaporação ou por adição de etanol à temperatura ambiente ou abaixo. A forma Ortorrômbica é preparada da mesma maneira com exceção da temperatura, que deve ser maior do que a utilizada para a preparação do pirofosfato na forma

monoclínica, ou por adição de sólidos pirofosfato triamônio para aquecer o ácido acético glacial e logo após filtrar rapidamente o sólido cristalizado.

Pirofosfatos de cálcio – pirofosfato dihidrogenado de cálcio $\text{CaH}_2\text{P}_2\text{O}_7$ é preparado a partir da adição do $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ a uma taxa de cerca de 1 g/min em 250 ml de ácido fosfórico a 85%, que foi rapidamente aquecido a 210 °C, com agitação vigorosa. Quando o precipitado de $\text{CaH}_2\text{P}_2\text{O}_7$ aparece, a adição do $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ diminui para uma taxa cerca de 0,2 g/min, e continua até cerca de 20% de matéria sólida em termos de volume. A filtração morna produto obtido é feita antes da refrigeração. O precipitado é lavado com acetona e após o resfriamento é removido o ácido do produto final. O $\text{CaH}_2\text{P}_2\text{O}_7$ é seco a temperatura ambiente (KANAZAWA, 1989).

Pirofosfato de cálcio amorfo é obtido a partir da desidratação do $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ou CaHPO_4 a 450 °C. A forma gama do $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ cristaliza a cerca de 530 °C, a forma beta aparece entre 700 °C e 750 °C e a forma alfa é obtida por aquecimento da forma beta entre 1140 °C e 1179 °C.

Os $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ dihidratados e tetrahidratados cristalizam em solução de $\text{CaH}_2\text{P}_2\text{O}_7$. $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ obtida quando uma solução aquosa de $\text{CaH}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (1 g em 100 ml de água) fica em repouso à temperatura ambiente durante cerca de uma semana. Os $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ dihidratados na forma monoclínica cristalizam a 45 °C em duas semanas a partir da solução preparada pela mistura de uma solução saturada CaCl_2 e uma solução aquosa de $\text{CaH}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (1 g), KCl (10 g) e água (60 ml). Os $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ tetrahidratados na forma ortorrômbica cristalizam a temperatura ambiente a partir da solução de 1,1 g de $\text{CaH}_2\text{P}_2\text{O}_7$ em 200 ml de amônia mais água durante 24 h. Por outro lado, o $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ na forma monoclínica é obtido quando uma mistura de uma solução 2,2 M de acetato de cálcio (35 ml) e uma solução de $\text{CaH}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (17 g em 425 ml de água) fica em repouso à temperatura ambiente durante 4 ou 5 h.

Pirofosfato de magnésio – $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ é preparado a partir do aquecimento do $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ acima de 600 °C ou a partir da mistura da solução pirofosfato tetrasódico e da solução cloreto de magnésio (KANAZAWA, 1989).

O Pirofosfato se liga ao fosfato de cálcio e inibe a formação e a dissolução dos cristais de fosfato de cálcio. Ele inibe os depósitos de cálcio na cultura de tecidos e calcificação "in vivo", mas falha em influenciar a reabsorção óssea "in vivo", possivelmente pode ser hidrolisados antes que atinja o local de ação. Fleisch e seus colaboradores perceberam que os pirofosfatos estavam presentes no plasma, na urina, dentes e ossos, e sugeriram que eles poderiam regular a formação e destruição de tecidos mineralizados "in vivo". Isto poderia ser modulado localmente, através de trocas em sua síntese e destruição, pela posterior pirofosfatase, entre outras fosfatases alcalinas. Isto explicaria a presença de fosfatase alcalina nos locais de mineralização, como resultado de sua rápida hidrólise (<http://www.carone.com/genetics>, Acesso em: 07/07/2008).

Hidroxiapatita (HAp)

A hidroxiapatita (HAp) pura é um sal duplo de fosfato tricálcio e hidróxido de cálcio e sua fórmula estequiométrica é $2Ca_2Ca_3(PO_4)_3OH$ ou $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$, com relação Ca/P igual a 1,67. Entretanto, composições estáveis de HAp podem ter esta razão estendida para aproximadamente 1,5. Seu uso para finalidades clínicas se deve primeiramente à alta compatibilidade e osteointegração do material. Apresenta ausência de toxicidade local ou sistêmica, ausência de resposta a corpos estranhos ou inflamatórios e aparente habilidade em se ligar ao tecido hospedeiro (LEGEROS, 1991; LERNER, 1989; AMBROSIO et al., 1991; MOREIRA et al., 2003; MOSTAFA, 2005). Estas características somadas à sua alta capacidade de adsorver e/ou absorver moléculas, fazem da hidroxiapatita um excelente suporte para a ação prolongada de drogas anticancerígenas no tratamento de tumores ósseos. A introdução de drogas anticancerígenas em blocos de hidroxiapatita porosa permite que o tratamento da doença seja realizado com a liberação gradual da droga no organismo (FULMER et al, 1992; SEPÚLVEDA et al., 1999). Sob este aspecto essa técnica é atrativa, pois combina o tratamento do tumor com a substituição do osso doente (LIU, 1997).

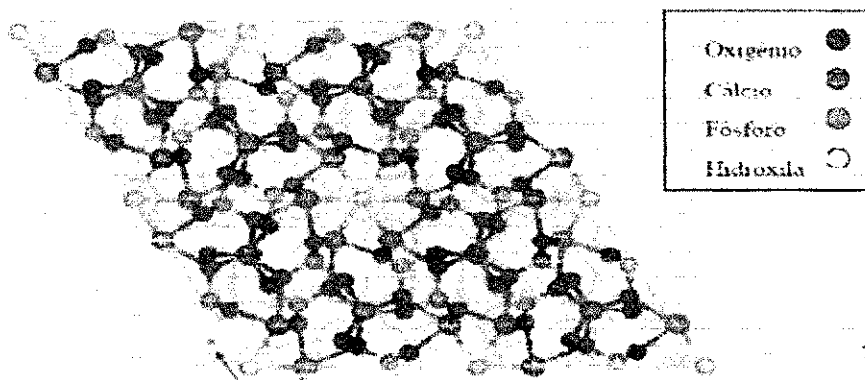
Estas peculiaridades podem ser explicadas pela natureza química deste material, ou seja, por ser formado basicamente por íons cálcio e fosfato, os

quais participam do equilíbrio iônico entre o fluido biológico e a biocerâmica (ANDO, 1958). Pelos resultados obtidos e avaliados desde 1985, quando de seu uso, mesmo em situações mais críticas como graves pseudo-artroses, fraturas com significantes perdas de substâncias, sujeitas à esforços mecânicos, tumores, cistos, osteotomias, fixação de prótese e outras patologias na área médica, odontológica, na presença ou não de processos infecciosos. Essa biocerâmica tem demonstrado ser capaz de propiciar resultados importantes, mesmo porque, comprovadamente o material é incorporado à estrutura dos tecidos, mantendo as características fisiológicas desejáveis (LYNCH et al, 1999).

Na hidroxiapatita, o grupo fosfato (PO_4^{3-}) e o grupo hidroxila (OH^-), juntamente com o cálcio, distribuem-se espacialmente segundo um arranjo em forma hexagonal, pertencente ao grupo espacial $\text{P6}_3/\text{m}$. Uma das características estruturais interessantes da HAp, é que ela permite que os grupos OH^- sejam retirados com relativa facilidade, gerando canais vazios entre os hexágonos, formados pelos íons de cálcio, por onde podem ser conduzidos, para dentro da estrutura do material cerâmico, outros íons e moléculas. Os íons de cálcio podem ser substituídos por uma grande variedade de metais, como Chumbo (Pb^{+2}), Cádmio (Cd^{+2}), Cobre (Cu^{+2}), Zinco (Zn^{+2}), Estrôncio (Sr^{+2}), Cobalto (Co^{+2}), Ferro (Fe^{+2}) (ANDO, 1958). Essas substituições podem alterar a cristalinidade, os parâmetros de rede, as dimensões dos cristais, a textura superficial, a estabilidade e a solubilidade da estrutura da hidroxiapatita (MA et al, 1993).

A seletividade da HAp por cátions metálicos foi explicada considerando-se o raio iônico e a eletronegatividade dos íons (FOOK, 2005), cátions com raio iônico maior que o do cálcio, poderiam ser incorporados na estrutura da apatita mais facilmente dos que os de menor raio iônico. Isto resulta em uma expansão dos parâmetros de rede **a** e **c**, aumentando volume da célula unitária. A substituição do cálcio (raio iônico igual a 0,99 Å) por um cátion menor, por exemplo, o cromo (raio iônico igual a 0,63 Å), resulta na contração dos parâmetros **a** e **c** resultando na redução do volume da célula unitária (RAYNAUD et al., 2002; RODRÍGUEZ e REGÍ, 2000).

A estrutura cristalina da HAp similar a parte mineral dos ossos e dentes foi determinada em 1930 por Nàray-Szabó e Mehmel, em investigações independentes. Assim sendo, dentre os fosfatos de cálcio a fase mais pesquisada, para aplicação biológica é a HAp, que apresenta densidade $d = 3,219 \text{ g/ml}$ e as seguintes dimensões da célula unitária $a = 9,432 \text{ \AA}$ e $c = 6,881 \text{ \AA}$. Deve-se destacar que a substituição do íon OH^- pelo íon fluoreto (F^-) significa maior estabilidade química, em virtude de que a coordenação com o flúor é simétrica. Esta é uma das razões para a aplicação de Flúor nos tratamentos dentários (LEEUW, 2002).



Fonte: Legeros, 1991.

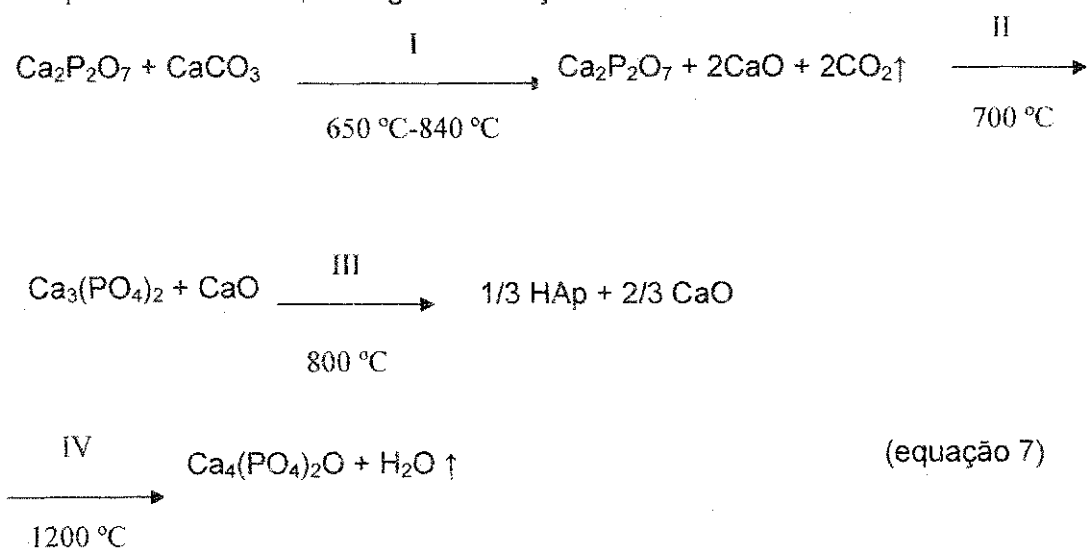
Figura 11: Estrutura cristalina da hidroxiapatita.

Em relação ao comportamento dos fosfatos de cálcio no corpo, deve ser considerado o fato de que os fluidos corpóreos, como o sangue, contêm íons cálcio e fosfatos. Assim, o estudo da interação com um implante não é simples e deve ser considerado os níveis de saturação, supersaturação ou diluição dos íons. Em relação ao caráter ácido, os fosfatos de cálcio com Ca/P elevado precipitam em meio alcalino, enquanto que fosfatos com relações Ca/P inferiores precipitam em meio ácido. Clinicamente, o pH próximo das células macrófagos e osteoclastos é aproximadamente 5, devido à formação de ácido láctico e, portanto, levam a dissolução de hidroxiapatita deficiente de cálcio (ACP) e a hidroxiapatita estequiométrica (HAp). Enquanto que próximo dos osteoblastos, que liberam amônia, o pH pode alcançar 8,5 e podem induzir a formação de cristais de hidroxiapatita deficiente em cálcio e hidroxiapatita estequiométrica (RHEE, 2002; RODRÍGUEZ e REGÍ, 2000).

A hidroxiapatita biológica e sintética difere em estequiometria, composição, cristalinidade e propriedades físicas e mecânicas. A HAp biológica ocorre nos tecidos rígidos ou calcificados na forma de osso, esmalte e dentina e, ocorre também, em certas patologias como pedras nos rins ou urinárias. As apatitas biológicas são, basicamente, apatitas carbonatadas e deficientes em cálcio. No caso da apatita carbonatada a ocorrência se dá pela substituição do íon carbonato (CO_3^{2-}), nos sítios da hidroxila (OH^{1-}) e fosfato (PO_4^{3-}), e são denominadas, respectivamente, hidroxiapatitacarbonatada (RODRIGUEZ-LORENZO, 2001; RUY et al, 2002; VARMA e BABU, 2005).

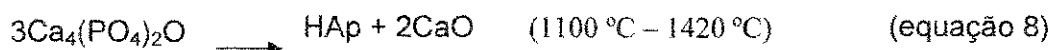
Fosfato tetracálcio (TeCP)

O fosfato tetracálcio (TeCP) possui composição química $\text{Ca}_4\text{O}(\text{PO}_4)_2$, com razão atômica Ca/P igual a 2,0 se apresenta em uma única fase, possui estrutura cristalina monoclinica, pertencente ao grupo espacial P2_1 e dimensões de célula unitária $a=7,023 \text{ \AA}$, $b=11,986 \text{ \AA}$, $c=9,473 \text{ \AA}$ e $\beta=90,90^\circ \text{ \AA}$ (SILVA, 2006). Há oito átomos de Cálcio (Ca), quatro grupos de fosfato (PO_4) e dois átomos de oxigênio (O). Cada um dos sete átomos de cálcio é coordenado por sete átomos de oxigênios e os restantes de um a oito oxigênios. A estrutura cristalográfica contém o tipo de célula, com quatro folhas perpendiculares a $[010]$. Cada folha contém duas colunas com $[\text{Ca-PO}_4]$ e uma coluna com $[\text{Ca - Ca}]$. Quando a mistura estequiométrica de $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ e CaCO_3 é aquecida em vácuo, as seguintes reações ocorrem.

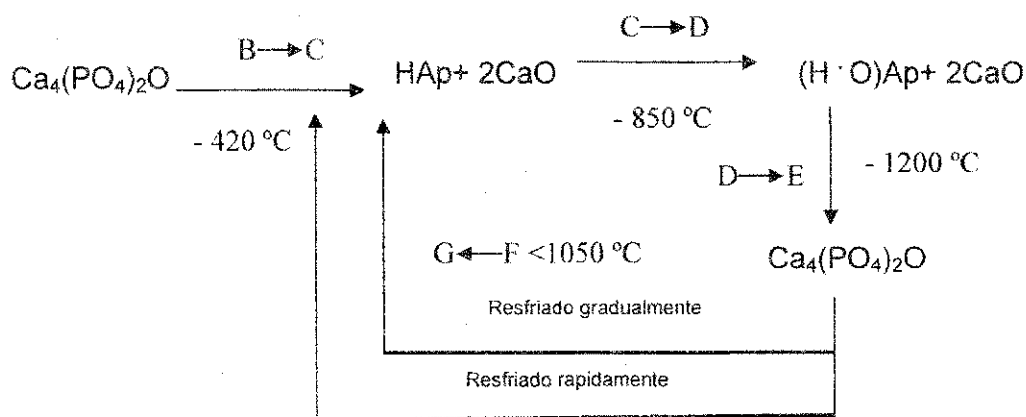


Quando a atmosfera esta livre de água, $\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$ se forma através do processo I, II e IV, ou seja, a preparação de $\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$, pode ser realizada pelo rápido resfriamento em ar para impedir a reação inversa do IV, e por resfriamento normal em atmosfera livre de água, acima de 1200 °C. Na verdade, é preparada pelo aquecimento da mistura em 1300 °C por 6 horas no vácuo e posterior resfriamento rápido (KANAZAWA, 1989).

$\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$ reage facilmente com o vapor de água contido no ar, mesmo a altas temperaturas e forma HAp como segue:



Essa conversão foi estuda por meio dos seguintes métodos: TG, difração de raios-X e infravermelho. Aumentos no peso refletem na reação dos fosfatos com H_2O no vácuo, e ocorrem as seguintes mudanças de fases como está apresentada na reação abaixo.



(equação 9)

Onde $(\text{H} \cdot \text{O})\text{Ap}$ é hidroxiapatita sugerido a partir de reduções de peso sem alterações na fase entre C e D (KANAZAWA, 1989).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão apresentadas as metodologias empregadas e os materiais utilizados para a realização do processo de obtenção dos pós de fosfatos de cálcio de relação Ca/P 1,0, 1,67 e 2,0. Também é apresentada uma breve descrição das técnicas usadas nas caracterizações das amostras dos pós de fosfato de cálcio, durante a fase experimental, indicando os parâmetros considerados e os objetivos de cada uma delas.

3.1 Materiais

3.1.1 Reagentes

Os seguintes reagentes foram utilizados nesta pesquisa:

- Hidróxido de cálcio – Ca(OH)_2 fornecido pela Vetec;
- Ácido fosfórico – H_3PO_4 fornecido pela Reagentes Analíticos Dinâmica.

3.1.2 Solvente

O seguinte solvente utilizado foi:

- Água deionizada, obtida através de deionizador Permution.

3.2 Métodos

3.2.1 Preparação das Soluções

A composição de uma solução é expressa pela concentração de um ou mais de seus componentes. A molaridade é usualmente a unidade de concentração mais utilizada, devido à facilidade em se preparar uma solução de concentração conhecida pela pesagem do soluto. O soluto inicialmente é dissolvido em uma pequena quantidade de solvente e a seguir se adiciona a

quantidade suficiente de solvente para completar o volume final (RUSSEL, 1994).

Para o preparo das soluções se utiliza os cálculos químicos. Estes são baseados nas leis das reações químicas. Analisando essas leis e outras evidências, podemos concluir que as substâncias são constituídas por átomos que se conservam durante a reação e é esse princípio que norteia a execução dos cálculos.

Para o preparo da suspensão alcalina de hidróxido de cálcio utilizou a equação 10. Por meio da expressão abaixo se determinou a massa da suspensão segundo o volume desejado.

$$m_1 = C_n \cdot M_1 \cdot V, \quad (\text{equação 10}).$$

Onde:

m_1 é a massa do soluto (hidróxido de cálcio) que se quer determinar;

M_1 é a massa molecular do hidróxido de cálcio;

C_n é a concentração molar ou molaridade que se deseja preparar a solução;

V é o volume da solução (água deionizada).

Para o preparo da solução de ácido fosfórico (H_3PO_4). O volume de H_3PO_4 foi determinado utilizando o processo de dissolução, redução da concentração da solução, expressa pela equação 11.

$$C_{n1} \cdot V_1 = C_{n2} \cdot V_2, \quad (\text{equação 11}).$$

Onde:

C_{n1} é a concentração inicial (do reagente ácido fosfórico);

V_1 é o volume inicial (quantidade de ácido fosfórico a ser diluído);

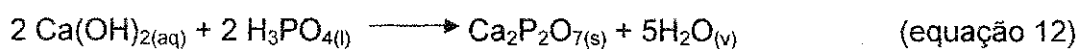
C_{n2} é a concentração final (concentração que se deseja preparar a solução);

V_2 é o volume final (volume da solução) que se deseja obter segundo a estequiometria determinada na reação.

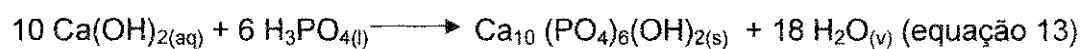
3.2.2 Balanceamento Estequiométrico

Antes do preparo da solução apresentado no item 3.2.1, para a obtenção dos pós se fez o balanceamento estequiométrico dos fosfatos de cálcio CPP, HAp e TeCP, representado abaixo pela reação direta de neutralização.

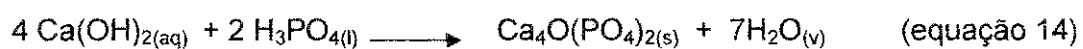
i) Balanceamento estequiométrico da relação Ca/P 1,0.



ii) Balanceamento estequiométrico da relação Ca/P 1,67.



iii) Balanceamento estequiométrico da relação Ca/P 2,0.



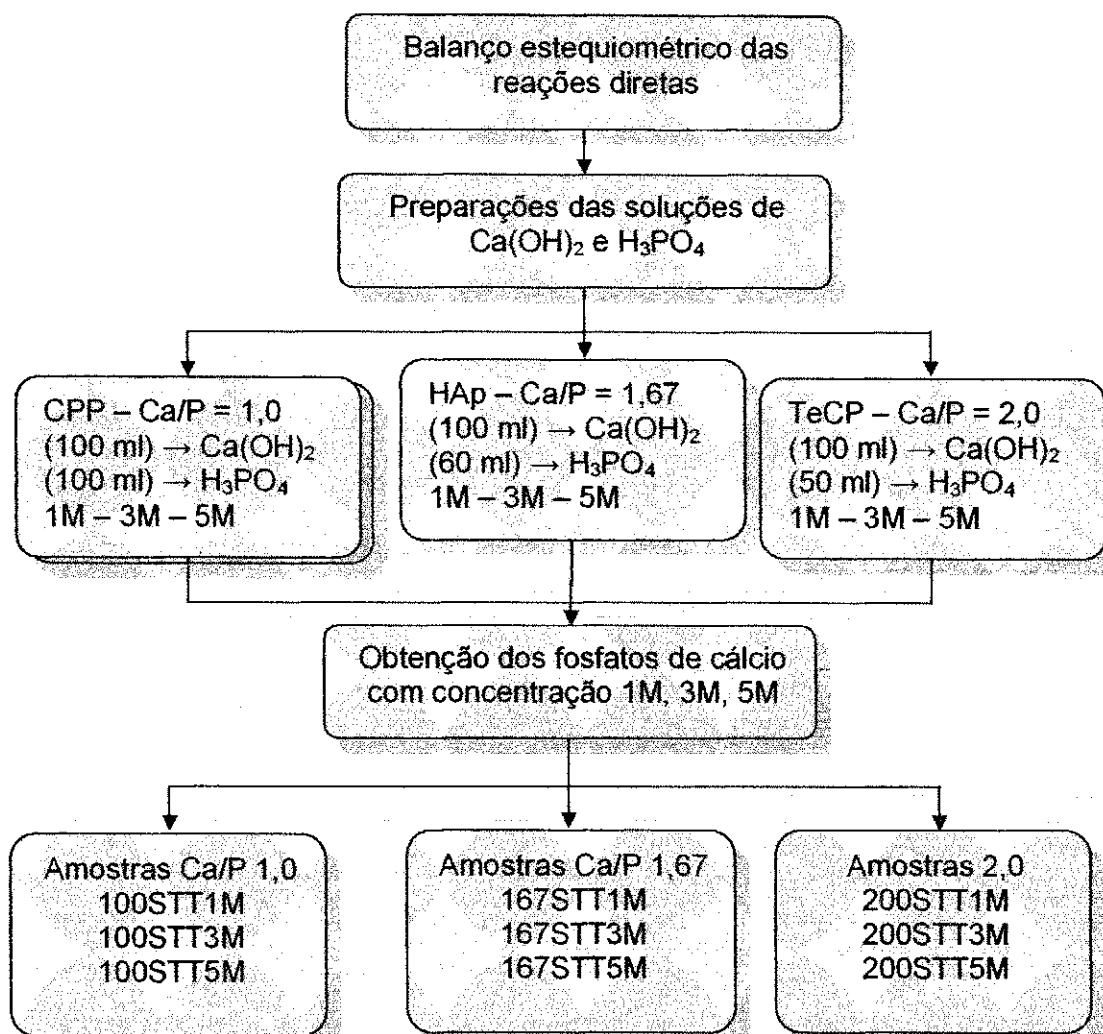


Figura 12: Fluxograma do preparo das soluções por balanceamento estequiométrico.

A razão estequiométrica (base para ácido) para o CPP é 2:2, HAp é 10:6 e TeCP é 4:2. Nos cálculos estequiométricos, considera-se que as modificações químicas que ocorrem são devidas a uma única reação, que se processa totalmente. Logo após foi convencionado que as soluções seriam preparadas com concentrações molares igual a 1M, 3M e 5M, para cada um dos fosfatos estudado nesta pesquisa. Tendo três amostras de cada fosfato de concentrações diferentes. A composição estequiométrica dos fosfatos de cálcio, também chamada de fórmula estequiométrica, é o estudo da relação entre a fórmula de fosfato de cálcio que se pretende obter e a proporção de

seus constituintes (FULMER et al, 1992; HAYEK & NEWESLEY, 1963; RUSSEL, 1994).

3.2.3 Obtenção dos pós de fosfato de cálcio

Para a obtenção dos pós de fosfato de cálcio de relação Ca/P 1,0, 1,67 e 2,0, foi realizado um processo de obtenção via úmida envolvendo uma reação ácido-base denominada neutralização entre as soluções de ácido fosfórico e hidróxido de cálcio com concentrações (1 molar, 3 molar e 5 molar). A solução ácida (1M) foi adicionada com controle de vazão à solução alcalina (1M), previamente aquecida à temperatura de $\pm 80^{\circ}\text{C}$, sob constante agitação magnética. Após a completa adição da solução de ácido fosfórico, o produto obtido permanece por um período de ± 50 minutos, sob agitação magnética à temperatura de 100°C , para atingir a viscosidade desejada. Atingida a viscosidade desejada, foi obtida uma pasta viscosa de fosfato de cálcio e esta foi levada para a estufa a 110°C , por 24 horas.

Em seguida, o material seco foi passado em peneira de malha $200\ \mu\text{m}$. Uma parte do material foi encaminhado para caracterização por difração de raios-X (DRX), espectroscopia por infravermelho (FTIR), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microanálise por raios-X (EDS). A outra parte foi sinterizada em forno convencional a 900°C e logo após também caracterizada pelas mesmas técnicas citadas anteriormente. O mesmo procedimento foi realizado para obtenção dos fosfatos de cálcio a 3 molar e 5 molar. O fluxograma apresentado na Figura 12 apresenta a metodologia e descreve as etapas e a seqüência de desenvolvimento da pesquisa.

Em comparação com outros métodos sugeridos na literatura, o método de reação de neutralização foi escolhido em virtude da simplicidade da reação, do baixo custo dos reagentes, da facilidade de sua compra e do grau de pureza adequado. Além disto, o subproduto da reação é a água, não causando maiores problemas quanto à utilização do produto da reação como biomateriais.

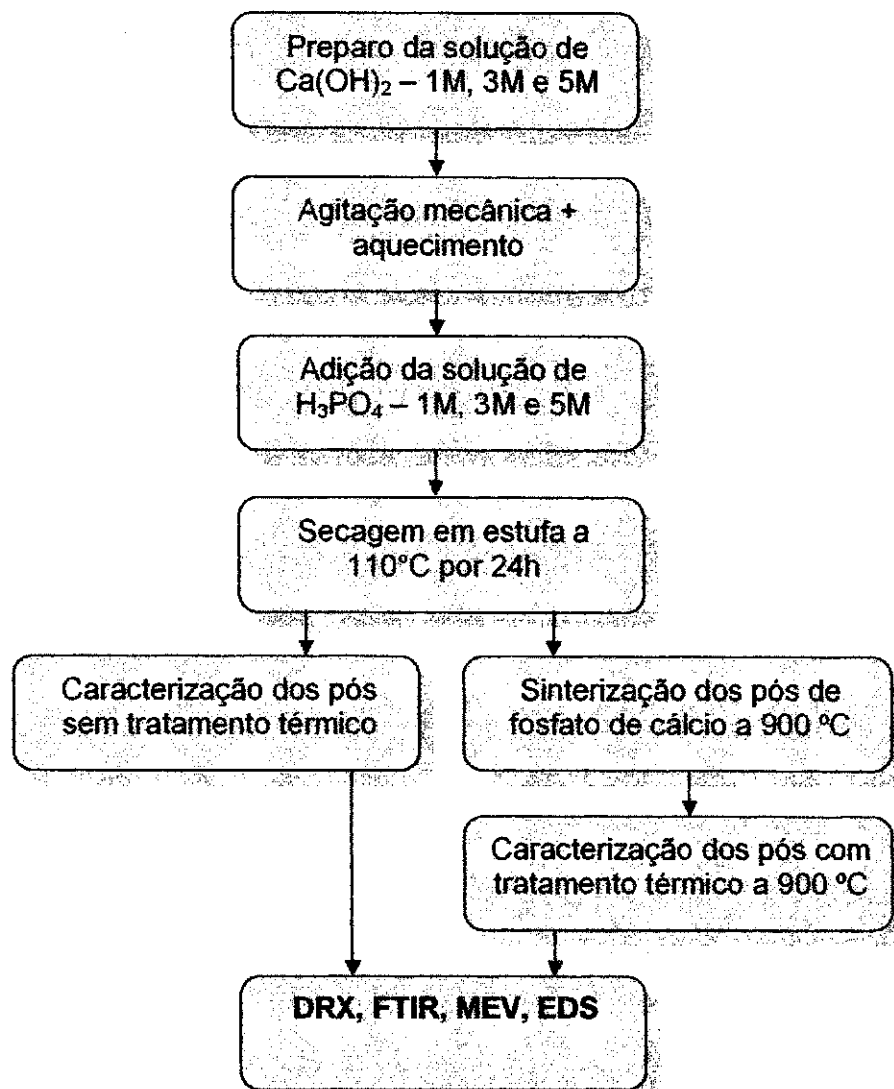


Figura 13: Fluxograma da metodologia da pesquisa

3.2.4 Caracterização dos pós CPP, HAp e TeCP

A análise dos pós de fosfato de cálcio foi realizada sem tratamento térmico e após o tratamento térmico a 900 °C por duas horas, utilizando a técnicas de difração de raios-X (DRX), espectroscopia no infravermelho (FTIR), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microanálise por raios-X (EDS). Foram analisadas um total de dezoito amostras em forma de pó, por meio das caracterizações citadas anteriormente, nove sem tratamento térmico e nove com tratamento térmico.

3.2.4.1 Difração de raios-X

A Difração de raios-X (DRX) é um método prático e eficiente para determinar a estrutura de compostos cristalinos. A análise por DRX foi utilizada para confirmar a eficiência do método de reação de neutralização identificando as fases presentes de acordo com as relações Ca/P estudadas.

A incidência do feixe de raios-X sobre uma amostra pode causar uma interferência, construtiva ou destrutiva, caso os espaçamentos interplanares da amostra forem da mesma magnitude das ondas dos raios-X (CALLISTER, 2002; SKOOG et al, 2002). O feixe de raios-X pode ser espalhado por um arranjo paralelo de planos interatômicos que possuem o mesmo índice de Miller (h, k, l) separados por uma mesma distância interplanar d_{hkl} . Se os feixes de raios-X, paralelos e em fase, incidirem nestes planos em um ângulo θ e satisfizerem a Lei de Bragg, representada na equação 15, pode-se relacionar o comprimento de onda dos raios-X e o espaço interatômico ao ângulo do feixe difratado. E através da comparação dos dados obtidos com as fichas padrões da base de dados mantida pelo JCPDS (Joint Committee of Powder Diffraction Standards), identificar as fases presentes no composto.

$$n\lambda = d_{hkl} \text{sen } \theta, \quad (\text{equação 15})$$

Onde

n é a ordem de reflexão (considerando um onda monocromática $n = 1$)

λ é o comprimento de onda

$\text{sen } \theta$ (ângulo entre o feixe e o plano) não excede a unidade.

A análise de difração de raios-X foi realizada no laboratório de caracterização de materiais (UAEMa / CCT/UFCG) e conduzida a temperatura ambiente em um equipamento Shimadzu XRD-6000 a 40 kV e 30 mA e com um comprimento de onda $\lambda \text{ CuK}\alpha = 0,154 \text{ nm}$. A amostra em forma de pó (#200) foi analisada em um intervalo de varredura de 2θ , entre 10 e 70 graus, a uma taxa de 2 °/min.

3.2.4.2 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier

O espectro de infravermelho é constituído por bandas de absorção que correspondem às frequências de ligações dos átomos que compõem o material. A intensidade dos picos no espectro é uma indicação direta da quantidade do material presente.

Esta técnica foi utilizada para identificar a composição química através das bandas de absorção características dos grupos presentes nos fosfatos de cálcio de relação Ca/P 1,0, 1,67 e 2,0 selecionados para este estudo.

As análises foram realizadas em um espectrômetro AVATAR TM 360 ESP Nicolet (UAEMA/ CCT/UFMG) e com varredura de 4000 a 400 cm^{-1} , região do infravermelho médio que corresponde à área de interesse de acordo com as características do material a ser analisado. As amostras foram analisadas na forma de pastilha feita a partir da mistura de 0,007g do pó com 0,1g de KBr e prensada a 5 toneladas durante 30 segundos.

3.2.4.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) é um dos equipamentos mais versáteis usado na caracterização dos objetos sólidos, sendo capaz de produzir imagens de alta ampliação (até 300.000x) e resolução.

A análise microestrutural permite entender as correlações: microestrutura, defeitos, propriedades. Na microscopia eletrônica a área ou o microvolume a ser analisado é irradiado por um fino feixe de elétrons e como resultado da interação do feixe de elétrons com a superfície da amostra, uma série de radiações são emitidas, tais como: elétrons secundários, elétrons retroespalhados, raios-X, etc. Os microscópios eletrônicos de varredura normalmente possuem detectores de elétrons secundários para obtenção de imagens topográficas da superfície de alta resolução, necessária para se entender o comportamento de superfícies. Os retroespalhados para fornecerem imagem característica de variação de composição. E os detectores de raios-X usados mais especificamente para análise química.

Para análise microestrutural da topografia da superfície das amostras de fosfato de cálcio de relação Ca/P 1,0, 1,67 e 2,0 foram obtidas imagens topográficas por microscopia eletrônica de varredura. Utilizando um equipamento modelo XL-30-ESEM marca Philips, localizado no Laboratório Institucional de Microscopia Eletrônica de Varredura (LIMEV) da UFRN.

3.2.4.4 Microanálise por raios-X

A microanálise por raios-X é uma técnica baseada na fluorescência de raios-X por excitação eletrônica, utilizada em microscópios eletrônicos de transmissão e principalmente de varredura, destinada a análises qualitativas e quantitativas de amostras.

A finalidade do detector de raios-X, acoplado ao microscópio eletrônico de varredura, é receber a maior quantidade possível de raios-X que emergem de áreas ou volumes do espécime bombardeado por elétrons e analisar suas energias e comprimentos de onda, para identificar os elementos químicos e sua proporção na amostra. Os tipos de detectores de raios-X são:

- Detector de cristal por determinação de comprimento de onda (WDS).
- Detector do estado sólido de energia dispersiva (EDS).

Como os raios-X são gerados de profundidades maiores que outros sinais, o uso destes não é adequado para a caracterização de superfícies com gradiente de concentração. Só é possível a análise de posição precisa (pontual) em amostras planas e finas, devido ao espalhamento do feixe na amostra e ao efeito de absorção e de fluorescência de raios-X no volume da amostragem. A análise qualitativa de elementos presentes é feita facilmente. Já a análise quantitativa requer aquisição de dados, identificação de elementos, subtração de *background*, bem como correções relativas à absorção, à fluorescência e ao número atômico.

Por meio da microanálise por raios-X, realizada no microscópio eletrônico de varredura, pode-se identificar os elementos químicos presentes nas amostras de fosfato de cálcio de relação Ca/P 1,0, 1,67 e 2,0, através do espectro de raios-X emitido pela amostra.

Neste trabalho a análise química foi realizada no equipamento fabricado pela Philips, modelo XL-30-ESEM, acoplado com sistema para microanálise por raios-X com detector do tipo EDS, instalado no Laboratório Institucional de Microscopia Eletrônica de Varredura (LIMEV) da UFRN.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo será inicialmente apresentado a relação estequiométrica dos fosfatos de cálcio com relação Ca/P 1,0, 1,67 e 2,0. E logo após serão apresentados e discutidos os resultados das caracterizações por: espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier, difração de raios-x, microscopia eletrônica de varredura e microanálise por raios-X de acordo com as relações Ca/P estudadas.

4.1 Caracterização por difração de raios-X (DRX)

O método de difratometria de raios-X foi realizado para identificar as fases dos fosfatos de cálcio presente na amostras preparadas segundo a razão estequiométrica da relação Ca/P 1,0, 1,67 e 2,0. Os três primeiros gráficos apresentam as amostras de fosfato de cálcio sem tratamento térmico. Todos os difratogramas apresentados foram comparados com o padrão do banco de dados do JCPDS. As fichas padrões do JCPDS estão registradas no anexo A desta dissertação.

A Figura 14 apresenta os resultados da amostra preparada com Ca/P 1,0 obtida a 1 molar, 3 molar e 5 molar.

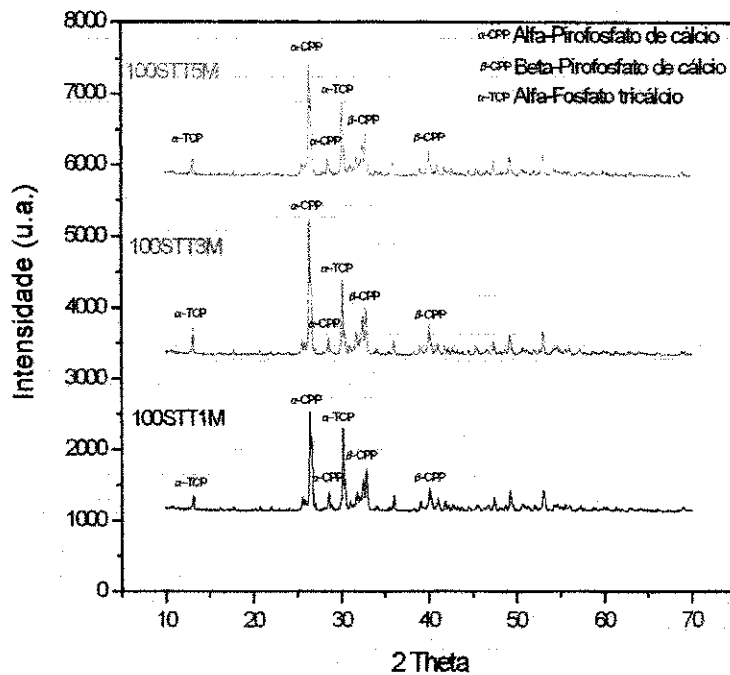


Figura 14: Difratomogramas das amostras 100STT1M, 100STT3M e 100STT5M.

Os resultados obtidos por difração de raios-X (Figura 14) das amostras 100STT1M, 100STT3M e 100STT5M são semelhantes entre si, e apresenta o mesmo resultado para o espectro de cada amostra. Os difratogramas plotados revelaram que todas as amostras apresentam em sua composição a presença das fases: α -pirofosfato de cálcio (α -CPP), (JCPDS: 9-345), β -pirofosfato de cálcio (β -CPP), (JCPDS: 9-346) e α -fosfato de tricálcio (α -TCP), (JCPDS: 9-348). Evidenciando que o aumento da molaridade nas soluções de partida não influenciou na obtenção dos pós das amostras 100STT1M, 100STT3M e 100STT5M.

A Figura 15 mostra os difratogramas das amostras preparadas com Ca/P 1,67 obtida a 1 molar, 3 molar e 5 molar.

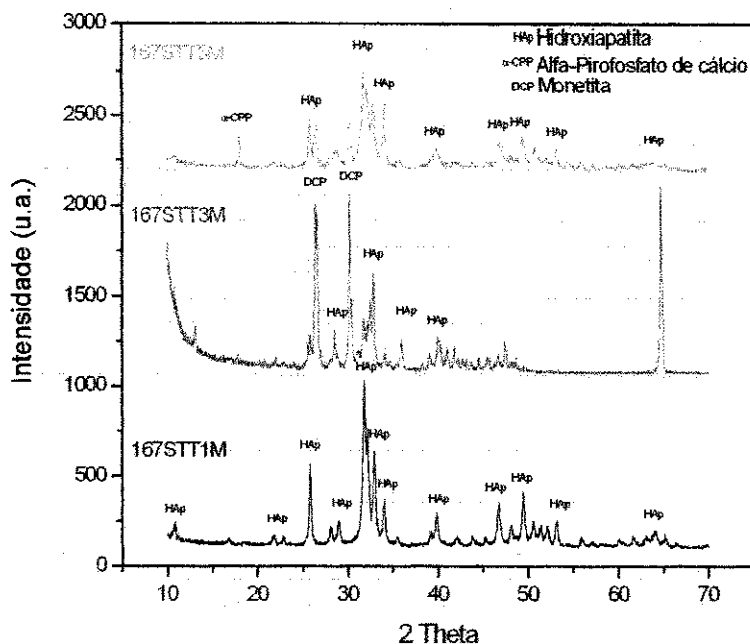


Figura 15: Difratomogramas das amostras 167STT1M, 167STT3M e 167STT5M.

Nas amostras 167STT1M, 167STT3M e 167STT5M obtida sem tratamento térmico (Figura 15), a amostra 167SST1M resultou em uma apatita monofásica que é a própria hidroxiapatita (HAp), (JCPDS: 9-342). Para as amostras 167STT3M e 167STT5M se tem uma combinação de fases. O resultado da amostra 167STT3M revelou em sua composição presença de monetita (DCP), (JCPDS: 9-080) e hidroxiapatita (HAp), (JCPDS: 9-342) e um pico não identificado, provavelmente de outra fase de fosfato de cálcio. A amostra 167STT5M apresenta em sua constituição hidroxiapatita (HAp), (JCPDS: 9-342) e traços de α -pirofosfato de cálcio (α -CPP), (JCPDS: 9-345). Há sempre uma diferença entre os espectros das amostras 167STT1M, 167STT3M e 167STT5M, isto se deve as condições da cinética da reação, no momento que estava ocorrendo a reação.

Na Figura 16 os difratogramas apresentam as amostras preparadas com Ca/P 2,0 obtido a 1 molar, 3 molar e 5 molar.

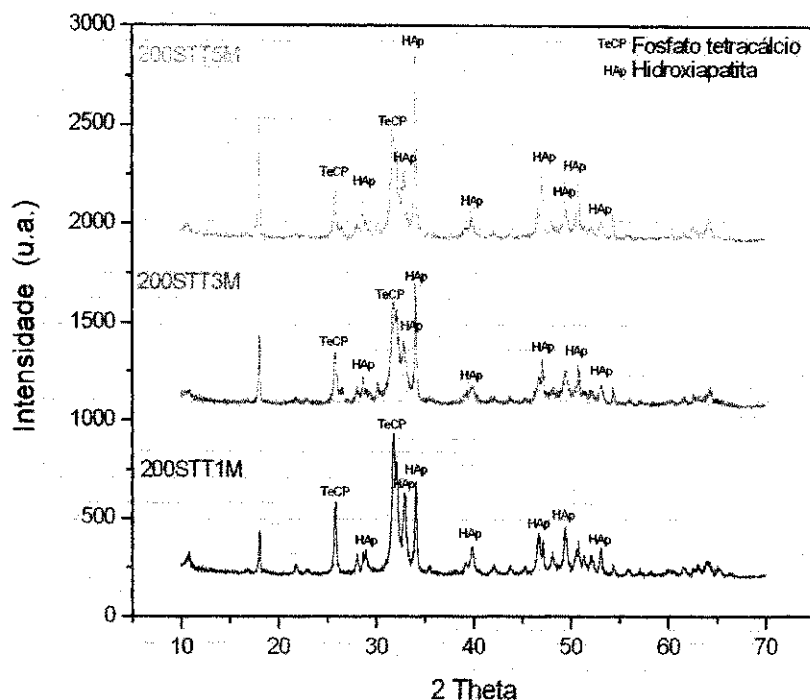


Figura 16: Difratogramas das amostras 200STT1M, 200STT3M e 200STT5M.

As amostras 200STT1M, 200STT3M e 200STT5M mostradas nos espectros de difração (Figura 16) apresentam os mesmos picos característico, o fosfato tetracálcio (TeCP), (JCPDS: 25-1137), a hidroxiapatita (HAp), (JCPDS: 9-342) e um pico não identificado referente a uma outra fase de fosfato de cálcio.

Nos difratogramas das figuras 14, 15 e 16, analisando espectro por espectro observa-se que a síntese dos fosfatos de cálcio não condicionada a um tratamento térmico resulta em uma combinação de fases com exceção da amostra 167STT1M.

Os gráficos apresentados abaixo nas Figuras 17, 18 e 19 são referentes as amostras que foram condicionadas a um tratamento térmico de 900 °C por duas horas. A Figura 17 mostra os difratogramas das amostras 100CTT1M, 100CTT3M e 100CTT5M referente a Ca/P 1,0 obtidos a 1 molar, 3 molar e 5 molar.

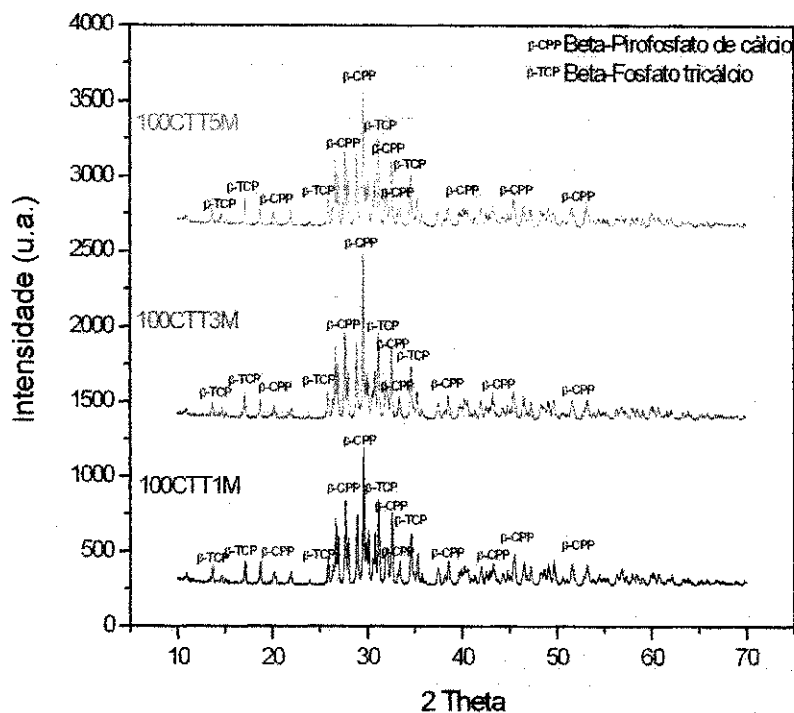


Figura 17: Difratogramas das amostras 100CTT1M, 100CTT3M e 100CTT5M.

Os principais picos de difração de raios-X das amostras 100CTT1M, 100CTT3M e 100CTT5M e suas respectivas intensidades são semelhantes entre si. Após passarem por tratamento térmico essas amostras apresentaram apenas a fase β -pirofosfato de cálcio (β -CPP), (JCPDS: 9-346) e β -fosfato de tricálcio (β -TCP), (JCPDS: 9-169). A Tabela 9 apresenta as fases presentes nas amostras preparadas com Ca/P 1,0.

Tabela 9 - Resultados dos difratogramas das amostras preparadas com Ca/P 1,0.

Amostras preparadas com Ca/P 1,0					
Sem tratamento térmico			Com tratamento térmico		
100STT1M	100STT3M	100STT5M	100CTT1M	100CTT3M	100CTT5M
α -CPP	α -CPP	α -CPP	β -CPP	β -CPP	β -CPP
β -CPP	β -CPP	β -CPP	β -TCP	β -TCP	β -TCP
α -TCP	α -TCP	α -TCP			

Os resultados apresentados na Tabela 9 referente a difração de raios-X, confirma que as diferentes concentrações molares das soluções de partida em que foi preparada cada amostra, não influenciaram na formação de fases das amostras preparadas estequiometricamente a 1 molar, 3 molar e 5 molar. A síntese do fosfato de cálcio de Ca/P 1,0 sem tratamento térmico resultou nas seguintes fases: α -CPP, β -CPP e α -TCP. Já para os pós tratados termicamente temos a fase β -CPP e a fase β -TCP. Na Figura 18 temos os difratogramas referente a Ca/P 1,67 obtidos a 1 molar, 3 molar e 5 molar.

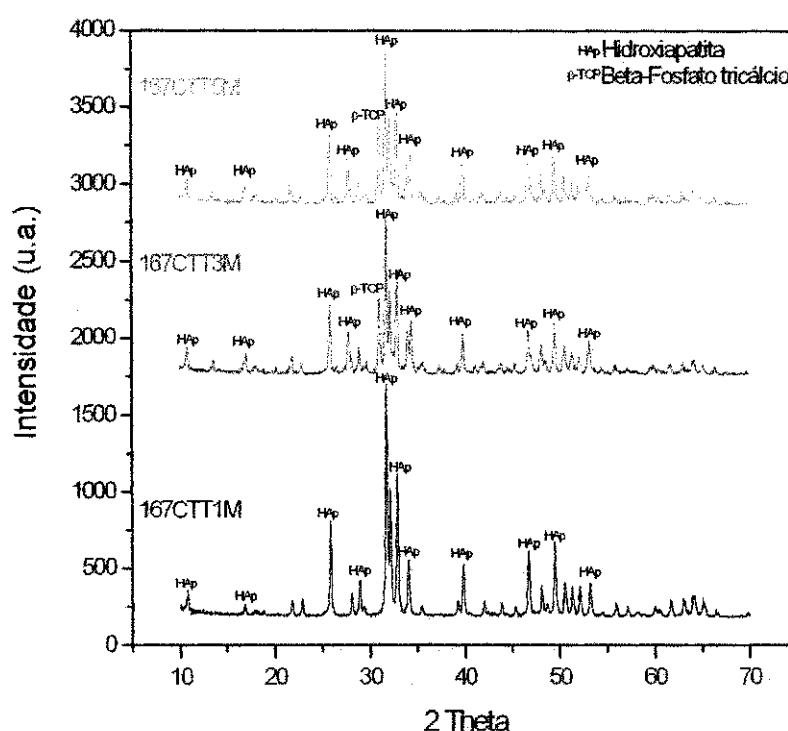


Figura 18: Difratogramas das amostras 167CTT1M, 167CTT3M e 167CTT5M.

O resultado obtido para a amostra 167CTT1M (Figura 20) resultou na formação da hidroxiapatita monofásica (HAp), (JCPDS: 9-342). As amostras 167CTT3M e 167CTT5M também apresentaram estrutura típica da hidroxiapatita com um pico característico da fase β -fosfato tricálcio (β -TCP), (JCPDS: 9-169). A Tabela 10 apresenta os resultados da difração de raios-X

das amostras de Ca/P 1,67 obtidas sem tratamento térmico e com tratamento térmico, nas mesmas concentrações já citadas anteriormente.

Tabela 10 - Resultados dos difratogramas das amostras preparadas com Ca/P 1,67.

Amostras preparadas com Ca/P 1,67					
Sem tratamento térmico			Com tratamento térmico		
167STT1M	167STT3M	167STT5M	167CTT1M	167CTT3M	167CTT5M
HAp	HAp	HAp	HAp	HAp	HAp
	DCP	α -CPP		β -TCP	β -TCP

O resultado apresentado na Tabela 10 para a amostra 167STT1M revela uma única fase tanto para a amostra 167STT1M quanto para a amostra 167CTT1M. O aumento da concentração evidenciou uma combinação de fases para as amostras 167STT3M, 167STT5M, 167CTT3M e 167CTT5M. Sendo que nas duas últimas amostras citadas anteriormente 167CTT3M e 167CTT5M, se tem a formação da fase HAp e da fase β -TCP, as cerâmicas que contém este material tem sido utilizada com sucesso em aplicações em vivo, pois os poros formados durante a dissolução preferencial β -TCP favorecem a formação da apatita biológica (LEGEROS,1991). Já para a amostra 167STT3M, a fase HAp e a fase DCP ficam evidenciadas, na amostra 167STT5M a fase HAp e a fase α -CPP.

A Figura 19 apresenta os espectros referentes à difração de raios-X das amostras preparadas com Ca/P 2,0 obtidos nas concentrações 1 molar, 3 molar e 5 molar.

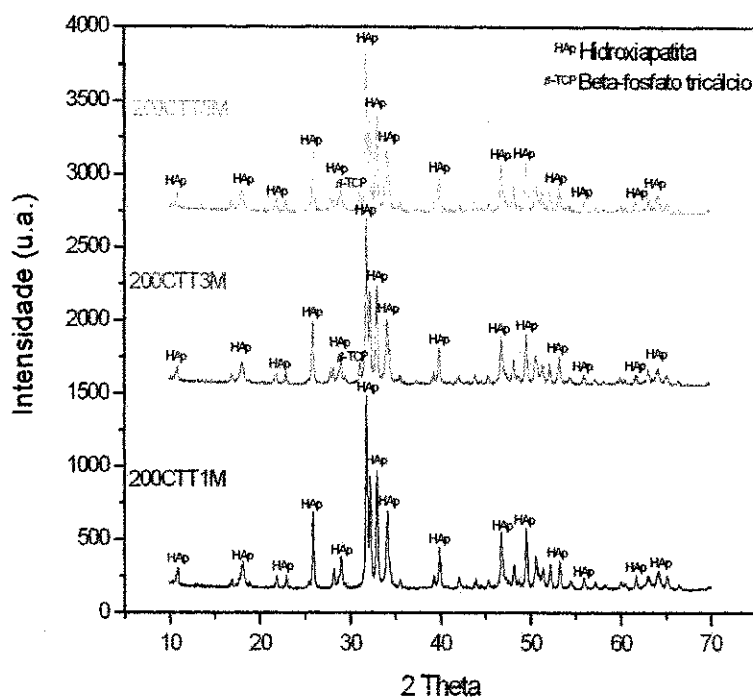


Figura 19: Difratogramas das amostras 200CTT1M, 200CTT3M e 200CTT5M.

Entretanto como pode ser visto na Figura 19 quando as amostras 200CTT1M, 200CTT3M e 200CTT5M são sinterizadas a 900 °C há formação apenas de hidroxiapatita na amostra 200CTT1M e predominância de hidroxiapatita com traços de β -fosfato tricálcio nas amostras 200CTT3M e 200CTT5M, isto se deve ao tratamento térmico, pois só podemos forma fosfato tetracálcio a temperaturas superiores a 1300 °C. Logo os resultados confirmam os resultados descritos na literatura de que as fases dos fosfatos de cálcio são obtidas de acordo com a estequiometria da reação e do tratamento térmico (AOKI, 1991; KANAZAWA, 1989).

A Tabela 11 apresenta os resultados das fases obtidas por difração de raios-X do fosfato de cálcio preparado estequiometricamente para Ca/P 2,0.

Tabela 11 - Resultados dos difratogramas das amostras preparada com Ca/P 2,0.

Amostras preparadas com Ca/P 2,0					
Sem tratamento térmico			Com tratamento térmico		
200STT1M	200STT3M	200STT5M	200 CTT1M	200CTT3M	200CTT5M
HAp	HAp	HAp	HAp	HAp	HAp
TeCP	TeCP	TeCP		β-TCP	β-TCP
NI	NI	NI			

Os resultados de difração de raios-X para as amostras preparadas com Ca/P 2,0 em concentrações 1 molar, 3 molar e 5 molar, sem tratamento térmico evidenciou em uma combinação de fases HAp e TeCP e uma fase não identificada que provavelmente seja um fosfato de cálcio. Para as amostras com tratamento térmico obteve-se apenas uma única fase HAp para as amostras preparadas a 1 molar, nas amostra preparadas a 3 e 5 molar temos predominância de HAp com traços de β-TCP.

4.2 Caracterização por Espectroscopia no Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A análise por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foi realizada para verificar a eficácia do processo de obtenção dos pós de fosfatos de cálcio identificando suas bandas características. É uma análise complementar à análise de difração de raios-X.

A análise dos espectros na região do infravermelho é uma ferramenta importante para uma avaliação qualitativa da presença de grupos inorgânicos (fosfatos). A tabela 12 traz um resumo das absorções observadas no espectro para compostos inorgânicos.

Tabela 11 - Resultados dos difratogramas das amostras preparada com Ca/P 2,0.

Amostras preparadas com Ca/P 2,0					
Sem tratamento térmico			Com tratamento térmico		
200STT1M	200STT3M	200STT5M	200 CTT1M	200CTT3M	200CTT5M
HAp	HAp	HAp	HAp	HAp	HAp
TeCP	TeCP	TeCP		β-TCP	β-TCP
NI	NI	NI			

Os resultados de difração de raios-X para as amostras preparadas com Ca/P 2,0 em concentrações 1 molar, 3 molar e 5 molar, sem tratamento térmico evidenciou em uma combinação de fases HAp e TeCP e uma fase não identificada que provavelmente seja um fosfato de cálcio. Para as amostras com tratamento térmico obteve-se apenas uma única fase HAp para as amostras preparadas a 1 molar, nas amostra preparadas a 3 e 5 molar temos predominância de HAp com traços de β-TCP.

4.2 Caracterização por Espectroscopia no Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A análise por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foi realizada para verificar a eficácia do processo de obtenção dos pós de fosfatos de cálcio identificando suas bandas características. É uma análise complementar à análise de difração de raios-X.

A análise dos espectros na região do infravermelho é uma ferramenta importante para uma avaliação qualitativa da presença de grupos inorgânicos (fosfatos). A tabela 12 traz um resumo das absorções observadas no espectro para compostos inorgânicos.

Tabela 12 – Bandas de Absorção na região do infravermelho.

Região de Absorção (cm^{-1})	Designação
3580	ν_5 estiramento OH de hidroxila
3400	ν_5 estiramento OH de H_2O
1645	deformação H-O-H de H_2O
1470-1420	ν_1 estiramento simétrico de CO_3^{2-}
1128	ν_8 estiramento PO_3^- em HPO_4^{2-}
1100, 1093, 1047	ν_3 estiramento assimétrico de PO_4^{3-} ou ν_6 estiramento PO_3 em HPO_4^{2-}
965	ν_1 estiramento simétrico PO_4^{3-}
918	ν_3 estiramento P-OH em HPO_4^{2-}
884	ν_2 estiramento antissimétrico de CO_3^{2-}
650	vibrações OH de hidroxila
616, 581	ν_4 deformação O-P-O em PO_4^{3-} ou ν_4 deformação O-P-O em HPO_4^{2-}
535	ν_7 estiramento P-OH em HPO_4^{2-}

Fonte: Nordstrom & Karissom, 1990; Kandori et al, 1995.

As amostras caracterizadas por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) serão analisadas segundo as regiões de absorção apresentada na tabela 12. Os espectros de infravermelho com transformada de Fourier abaixo refere-se aos fosfatos de cálcio sem tratamento térmico.

A Figura 20 apresenta os espectros de infravermelho com transformada de Fourier das amostras sem tratamento térmico obtido nas concentrações 1 molar, 3 molar e 5 molar.

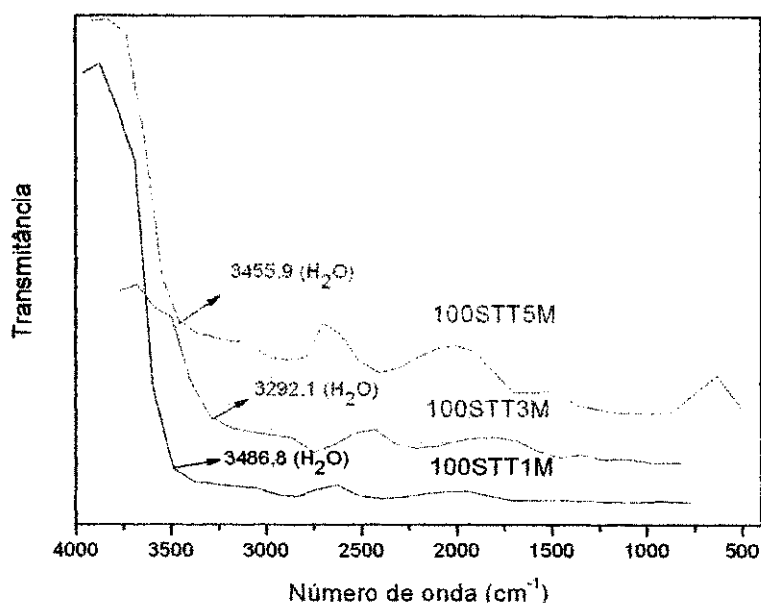


Figura 20: Espectros de FTIR das amostras com Ca/P 1,0 a 1M, 3M e 5M sem tratamento térmico.

Os Espectros da Figura 20 referente as amostras com Ca/P sem tratamento térmico nas concentrações (1M, 3M e 5M), não apresentam bandas características dos fosfatos, sendo notório a semelhança entre eles. Este fato se deve a ausência de tratamento térmico, mas é nítida a presença de bandas de absorção de H₂O nas regiões 3292,1 (100STT3M), 3455,9 (100STT5M) e 3486,8 cm⁻¹ (100STT1M). Não existe diferença entre as amostras em relação a influência das concentrações 1M, 3M e 5M.

A Figura 21 mostra os espectros de infravermelho com transformada de Fourier da amostra preparada com Ca/P 1,67 sem tratamento térmico e obtida em diferentes concentrações (1M, 3M, 5M).

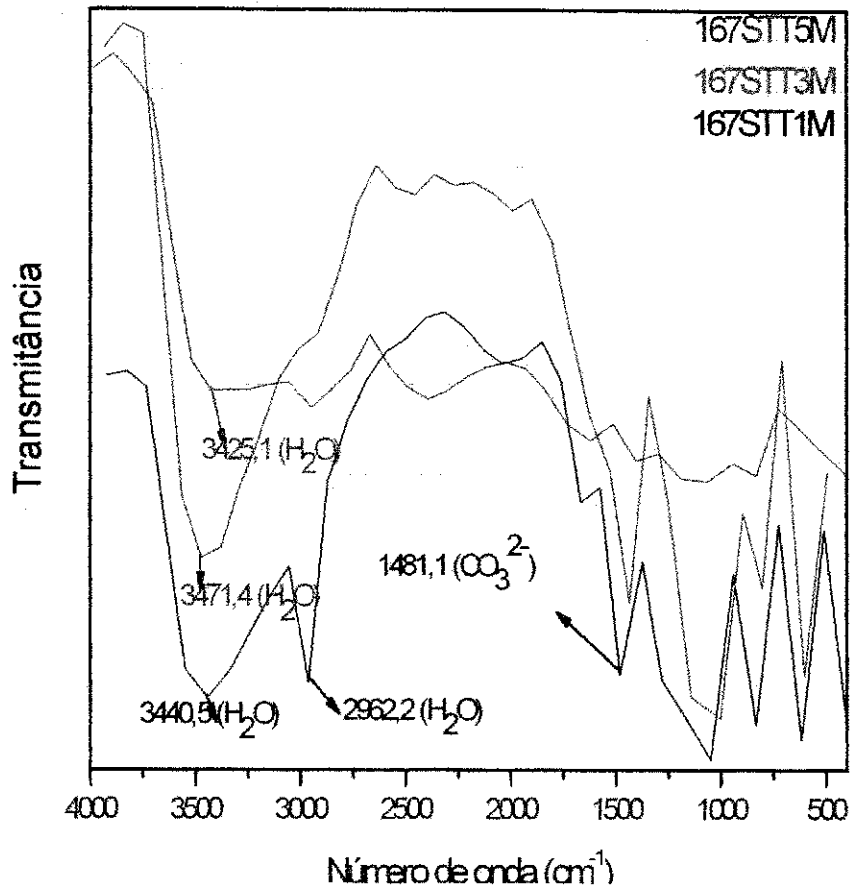


Figura 21: Espectros de FTIR das amostras com Ca/P 1,67 a 1M, 3M e 5M sem tratamento térmico.

As bandas de absorção referente aos espectros das amostras Ca/P 1,67 obtidas com concentração 1M, 3M e 5M, (Figura 21), mostra que a região de 3440,5 cm^{-1} (167STT1M), 3425,1 cm^{-1} (167STT3M) e 3471,4 cm^{-1} (167STT5M) correspondem ao ν_5 estiramento OH do grupo H_2O são muito alargadas confirmando a presença de um alto teor de H_2O na sua constituição. Sendo que os espectros das amostras 167STT1M e 167STT5M além das bandas atribuídas ao grupo H_2O , possuem uma semelhança com os espectros da 167CTT1M e 167CTT5M submetida a tratamento térmico a 900 °C apresentado na Figura 24. A amostra 167STT1M apresenta bandas na região de 1049,1 cm^{-1} correspondente aos grupos fosfatos PO_4^{3-} e na região de 833,1 e 1481,1 cm^{-1} referente ao carbonato (CO_3^{2-}). Sendo possível notar que estas bandas também estão presentes na amostra 167STT5M e 167STT3M, sendo que para a

amostra 167STT3M não se apresentam na mesma intensidade que as amostras 167STT1M e 167STT5M.

A Figura 22 apresenta dados referentes aos espectros de infravermelho com transformada de Fourier das amostras preparadas com Ca/P 2,0 sem tratamento térmico nas concentrações 1M, 3M e 5M.

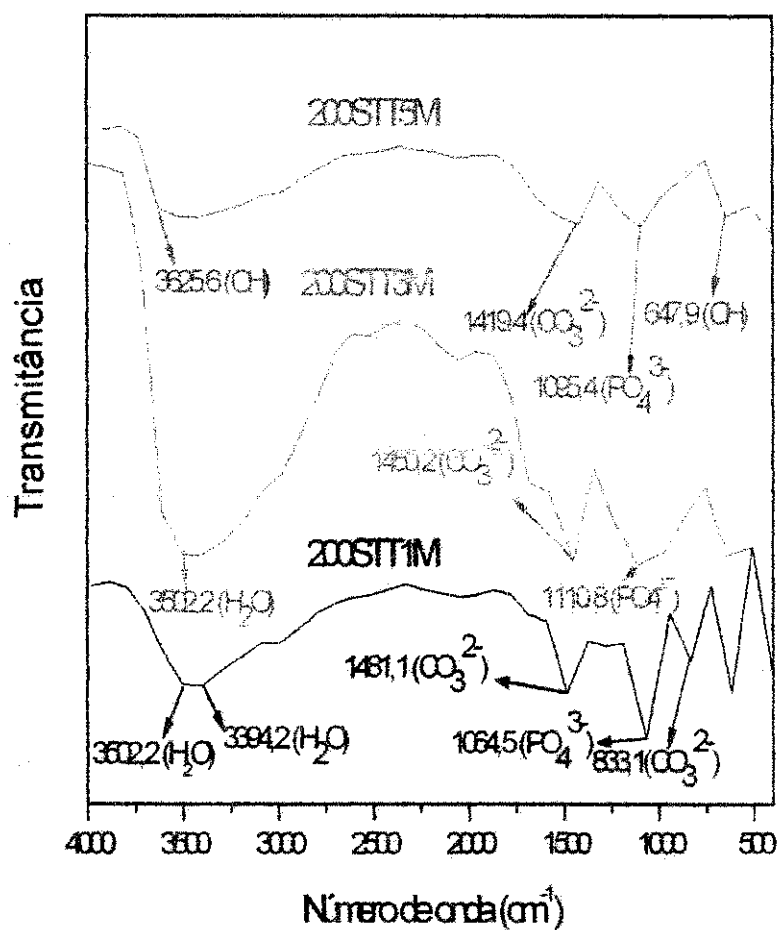


Figura 22: Espectros de FTIR das amostras com Ca/P 2,0 a 1M, 3M e 5M sem tratamento térmico.

Na Figura 22 os espectros das amostras de Ca/P 2,0, confirmam o alto teor de água presente na amostra através das bandas na região de absorção do infravermelho entre 3000-3700 cm^{-1} e a presença das bandas características dos grupos fosfatos. Na amostra do 200STT1M as bandas de absorção na região de 3394,2 e 3502,2 cm^{-1} correspondem ao grupo H_2O , na região de

1481,1 e 833,1 cm^{-1} são atribuídos aos grupos carbonatos (CO_3^{2-}) e na região de 1064,5 e 617,1 cm^{-1} verifica-se a presença dos grupos fosfatos (PO_4^{3-}). Observa-se no espectro da amostra 200STT3M a presença de H_2O na região de 3502,2 cm^{-1} , bandas referentes aos grupos carbonatos na região de 1450,2 cm^{-1} e bandas na região de 1110,8 cm^{-1} confirmando presença das ligações de fosfatos. Para a amostra 200STT5M temos ν_s estiramento OH de hidroxila na região de 3625,6 cm^{-1} e vibrações OH de hidroxila na região de 647,9 cm^{-1} , presença dos grupos carbonato (CO_3^{2-}) na região de 1419,4 cm^{-1} e dos grupos fosfato (PO_4^{3-}) na região de 1095,4 cm^{-1} .

Os espectros de FTIR apresentados abaixo são referentes aos fosfatos de cálcio de relação Ca/P 1,0, 1,67 e 2,0 submetidos a um tratamento térmico de 900 °C por duas horas.

A Figura 23 mostra os espectros de infravermelho com transformada de Fourier da amostra preparada com Ca/P 1,0 submetido a tratamento térmico em diferentes concentrações (1M, 3M, 5M).

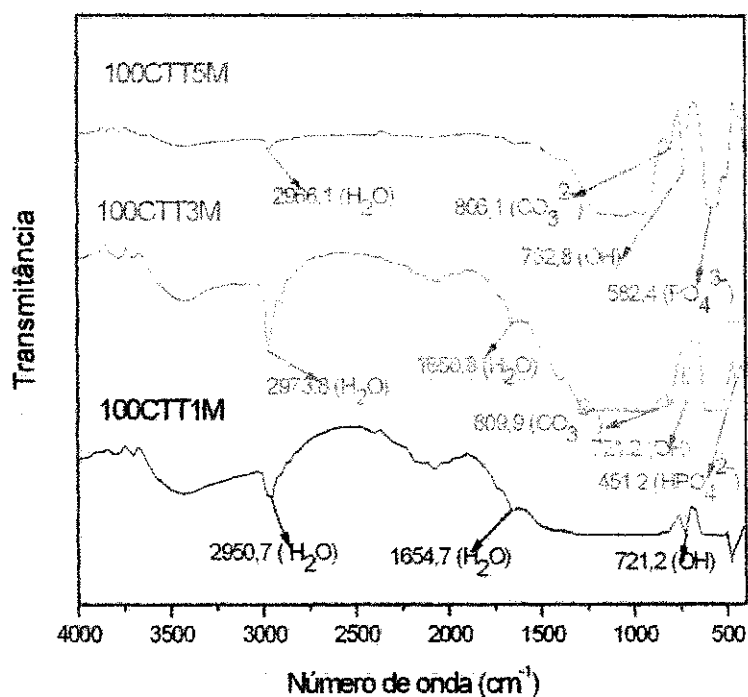


Figura 23: Espectros de FTIR das amostras com Ca/P 1,0 a 1M, 3M e 5M com tratamento térmico.

Na Figura 23 os espectros das amostras de Ca/P, após o tratamento térmico a 900 °C identificam nitidamente bandas de absorção dos grupos fosfato HPO_4^{2-} e PO_4^{3-} . Na amostra 100CTT1M observa-se bandas de absorção correspondente ao grupo fosfato na região de $451,2 \text{ cm}^{-1}$, bandas na região de $721,2 \text{ cm}^{-1}$ corresponde às vibrações OH de hidroxila e na região de $1654,7$ e $2950,7 \text{ cm}^{-1}$ bandas de absorção correspondente a deformação H-O-H de H_2O . Para a amostra 100CTT3M observam-se bandas de absorção correspondente ao fosfato na região de $451,2 \text{ cm}^{-1}$, na região de $721,2 \text{ cm}^{-1}$ vibrações do grupo OH, na região de $809,9 \text{ cm}^{-1}$ absorção correspondente ao grupo carbonato e presença do grupo H_2O nas regiões de $1650,8$ e $2950,7 \text{ cm}^{-1}$. Na amostra 100CTT5M, aparecem bandas de absorção de fosfato na região de $582,4 \text{ cm}^{-1}$, bandas correspondente ao grupo OH na região de $732,8 \text{ cm}^{-1}$, grupos carbonatos (CO_3^{2-}) na região de $806,1 \text{ cm}^{-1}$ e absorção do grupo H_2O na região de $2966,1 \text{ cm}^{-1}$.

A Tabela 13 apresenta os resultados das bandas de absorção para as amostras preparadas com Ca/P 1,0, sem e com tratamento térmico.

Tabela 13 – Resultados dos espectros de FTIR das amostras de Ca/P 1,0.

Região de Absorção do Infravermelho (cm^{-1})			
Grupo OH, 732,8* e 721,2**.	Grupo H_2O , 3486,8 [□] , 3455,9 [◊] , 3292,1 [◊] , 2973,8*, 2966,1*, 2950,7*, 1654,7* e 1650,8*.	Grupo CO_3^{2-} , 809,9* e 806,1*.	Grupo HPO_4^{2-} , PO_4^{3-} , 582,4* e 451,2**.
100CTT1M*	100STT1M [□]	100CTT3M*	100CTT1M*
100CTT3M*	100STT3M [◊]	100CTT5M*	100CTT3M*
100CTT5M*	100STT5M [◊]		100CTT5M*
	100CTT1M*		
	100CTT3M*		
	100CTT5M*		

Nos resultados obtidos por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier é complexo localizar as regiões de absorção do infravermelho referente a ligação HPO_4^{2-} e PO_4^{3-} para as amostras de Ca/P 1,0 sem tratamento térmico, isto significa que não se completou a reação direta de neutralização. Os resultados das amostras de Ca/P 1,0 sem tratamento térmico não apresentou grupos carbonatos e fosfato em nenhuma das concentrações avaliadas. A presença de água, do grupo OH e do grupo fosfato é comum a toda as amostras de Ca/P 1,0 tratada termicamente a 900 °C. Os grupos carbonato aparecem apenas nas amostras 100CTT3M e 100CTT5M.

A Figura 24 mostra os resultados dos espectros de infravermelho com transformada de Fourier das amostras preparadas com Ca/P 1,67 submetida a tratamento térmico nas concentrações 1M, 3M e 5M.

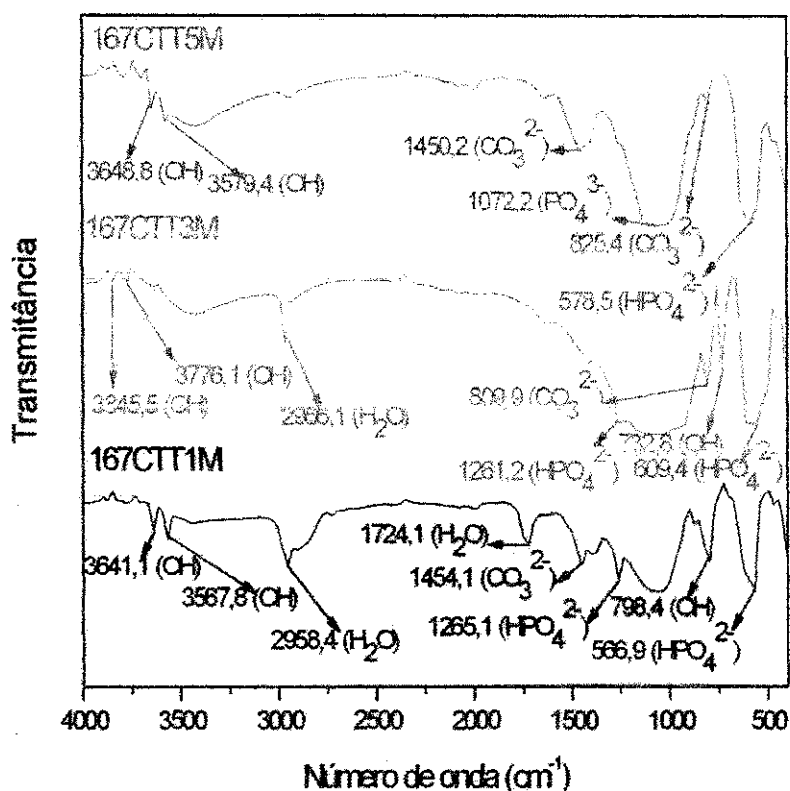


Figura 24: Espectros de FTIR das amostras com Ca/P 1,67 a 1M, 3M e 5M com tratamento térmico.

As bandas de absorção apresentadas para a amostra 167CTT1M na região 566,9 e 1265,1 cm^{-1} são atribuídas ao grupo fosfato, as bandas na região 798,4, 3567,8 e 3641,1 cm^{-1} são atribuídos a presença do grupo OH, na região 1724,1 cm^{-1} o grupo H_2O e na região de 1454,1 cm^{-1} correspondente ao grupo carbonato. Para a amostra 167CTT3M observa-se bandas de absorção características do grupo HPO_4^{2-} na região de 609,4 e 1261,2 cm^{-1} , absorção do grupo H_2O na região de 2966,1 cm^{-1} . O grupo carbonato presente na amostra 167CTT3M se encontra na região de 809,9 cm^{-1} e a absorção do grupo OH está na região 732,8, 3776,1 e 3845,5 cm^{-1} .

Na amostra 167CTT5M as bandas que aparecem em 3648,8 e 3579,4 cm^{-1} são bandas características de moléculas de água estrutural ou adsorvida na amostra. As bandas que aparecem em 1072,2 cm^{-1} são atribuídas ao ν_3 estiramento assimétrico de PO_4^{3-} ou ν_6 estiramento PO_3^- em HPO_4^{2-} de forma que as bandas que aparecem em 578,5 cm^{-1} são atribuídas ν_4 deformação O-P-O em PO_4^{3-} ou ν_4 deformação O-P-O em HPO_4^{2-} . O espectro mostrou também bandas referentes aos modos vibracionais do carbonato CO_3^{2-} que aparecem em 825,4 e 1450,2 cm^{-1} .

A Tabela 14 apresenta os resultados das bandas de absorção para a amostra com Ca/P 1,67, sem tratamento térmico e com tratamento térmico.

Tabela 14 – Resultados dos espectros de FTIR das amostras de Ca/P 1,67.

Região de Absorção do Infravermelho (cm ⁻¹)							
Grupo	OH,	Grupo	H ₂ O,	Grupo	CO ₃ ²⁻ ,	Grupo	HPO ₄ ²⁻ ,
3845,5°,	3776,1°,	3471,4°,	3440,5°,	1481,1°	°,	PO ₄ ³⁻ ,	1265,1°,
3648,8°,	3641,1°,	3425,1°,	2966,1°,	1454,1°,	1450,2°,	1261,2°,	1072,2°,
3579,4°,	3567,8°,	2962,2°,	2958,4°	833,1°	°, 825,4° e	1064,5°,	1049,1°
798,4° e 732,8°.		e 1724,1°.		809,9°.		609,4°,	578,5° e
						566,9°.	
167CTT1M [■]		167STT1M [□]		167STT1M [□]		167STT1M [□]	
167CTT3M [°]		167STT3M [°]		167STT5M [°]		167STT3M [°]	
167CTT5M [*]		167STT5M [°]		167CTT1M [■]		167STT5M [°]	
		167CTT1M [■]		167CTT3M [*]		167CTT1M [■]	
		167CTT3M [*]		167CTT5M [*]		167CTT3M [*]	
						167CTT5M [*]	

Segundo os resultados dos espectros apresentados na tabela 14 dos FTIR das amostras de Ca/P 1,67 o grupo OH aparece em todas as amostras tratadas termicamente a 900 °C. Os espectros confirmam a presença do grupo H₂O em todas as amostras que não passaram por tratamento térmico e nas amostras 167CTT1M e 167CTT3M. Observa-se a presença de carbonato em todas as amostras tratada termicamente a 900 °C e nas amostras 167STT1M e 167STT5M. Os grupos fosfato aparecem em todas as amostras nas concentrações de (1M, 3M e 5M) condicionadas ou não a tratamento térmico.

A Figura 25 apresenta os espectros das amostras com Ca/P 2,0 condicionado a tratamento térmico a 900 °C por duas horas nas concentrações 1M, 3M e 5M.

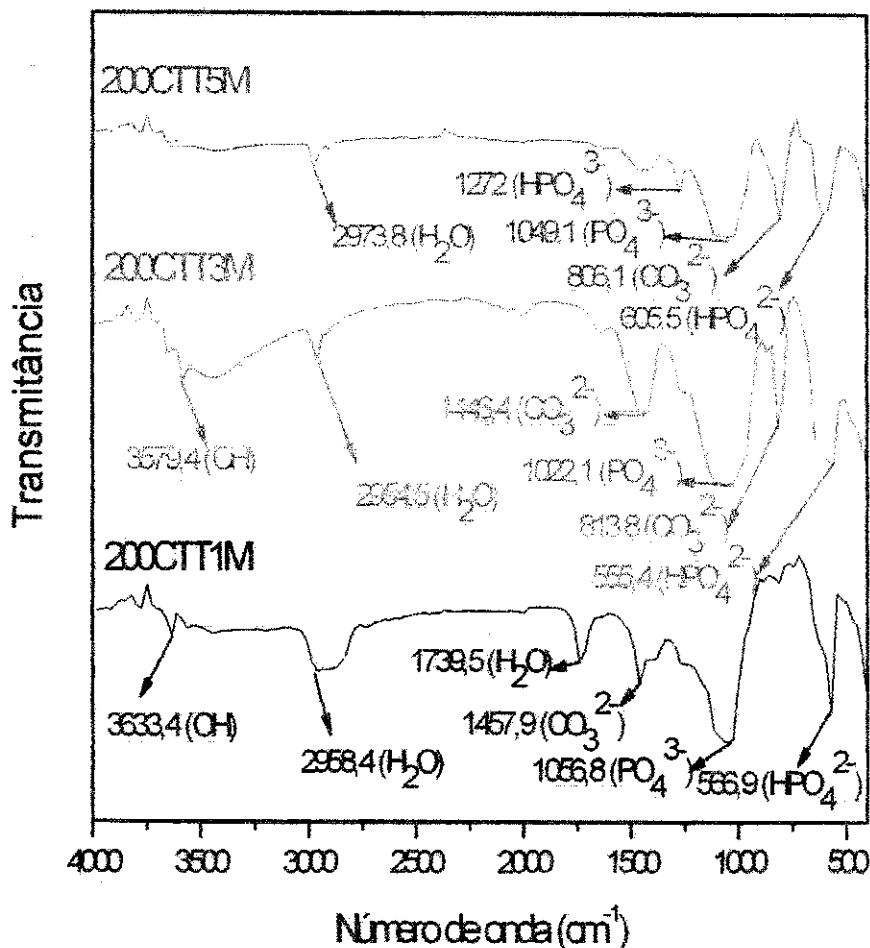


Figura 25: Espectros de FTIR das amostras com Ca/P 2,0 a 1M, 3M e 5M com tratamento térmico.

As amostras 200CTT1M e 200CTT3M apresentam o grupo OH nas regiões de $3633,4 \text{ cm}^{-1}$ e $3579,4 \text{ cm}^{-1}$ respectivamente, bandas de absorção de H_2O em todas as amostras obtidas em diferentes concentrações molares que aparecem nas regiões $1739,5$ (200CTT1M), $2954,5$ (200CTT3M), $2958,4$ (200CTT1M) e $2973,8 \text{ cm}^{-1}$ (200CTT5M). As bandas de absorção na região de $1457,9 \text{ cm}^{-1}$ (200CTT1M), $1446,4 \text{ cm}^{-1}$ (200CTT3M), $813,8 \text{ cm}^{-1}$ (200CTT3M) e $806,1 \text{ cm}^{-1}$ (200CTT5M), são correspondente ao grupo CO_3^{2-} , sugerindo presença de carbonato em todas as amostras. E indicando que o processo de obtenção dos fosfatos via úmida reação de neutralização tendeu a incorporar grupos carbonatos. Em ambas as amostra apresentadas na Figura 18 foi possível identificar bandas de absorção dos grupos HPO_4^{2-} e PO_4^{3-} nas regiões de

1056,8 cm^{-1} (200CTT1M), 566,9 cm^{-1} (200CTT1M), 1022,1 cm^{-1} (200CTT3M), 555,4 cm^{-1} (200CTT3M), 1049,1 cm^{-1} (200CTT5M) e 605,5 cm^{-1} (200CTT5M).

A Tabela 15 apresenta os resultados das bandas de absorção para a amostra de Ca/P 2,0, sem tratamento térmico e com tratamento térmico.

Tabela 15 – Resultados dos espectros de FTIR das amostras de Ca/P 2,0.

Região de Absorção do Infravermelho (cm^{-1})			
Grupo OH,	Grupo H ₂ O,	Grupo CO ₃ ²⁻ ,	Grupo HPO ₄ ²⁻ , PO ₄ ³⁻ ,
3633,4 [■] , 3625,6 [◊] , 3579,4 [°] e 647,9 [◊] .	3502,2 [□] ◦ ◊, 3394,2 [□] , 2973,8 [*] , 2958,4 [■] , 2954,5 [°] e 1739,5 [■] .	1481,1 [□] , 1450,2 [◊] , 1446,4 [°] , 1467,9 [■] , 1419,4 [◊] , 833,1 [□] , 813,8 [°] e 806,1 [*] .	1272 [*] , 1110,8 [◊] , 1095,4 [◊] , 1064,5 [□] , 1056,8 [■] , 1049,1 [*] , 1022,1 [°] , 605,5 [*] , 566,9 [■] e 555,4 [°] .
200STT5M [◊]	200STT1M [□]	200STT1M [□]	200STT1M [□]
200CTT1M [■]	200STT3M [◊]	200STT3M [◊]	200STT3M [◊]
200CTT3M [°]	200STT5M [◊]	200STT5M [◊]	200STT5M [◊]
	200CTT1M [■]	200CTT1M [■]	200CTT1M [■]
	200CTT3M [°]	200CTT3M [°]	200CTT3M [°]
	200CTT5M [*]	200CTT5M [*]	200CTT5M [*]

Os resultados dos espectros do FTIR apresentados na tabela 15 confirmam a presença de fosfato e carbonato em todas as amostras nas concentrações de (1M, 3M e 5M), sejam estas tratadas termicamente ou não, como também absorção do grupo H₂O. Aparecem nos espectros o grupo OH nas amostras 200STT5M, 200CTT1M e 200CTT3M.

4.3 Caracterização por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Microanálise por Raios-X (EDS)

A caracterização morfológica dos pós de fosfato de cálcio obtidos por via úmida, foi realizada utilizando a técnica de microscopia eletrônica de varredura pelo método de elétrons secundário (SE).

A Figura 26 mostra os resultados da amostra 100STT1M que não foi condicionada a tratamento térmico e foi preparada a 1 molar.

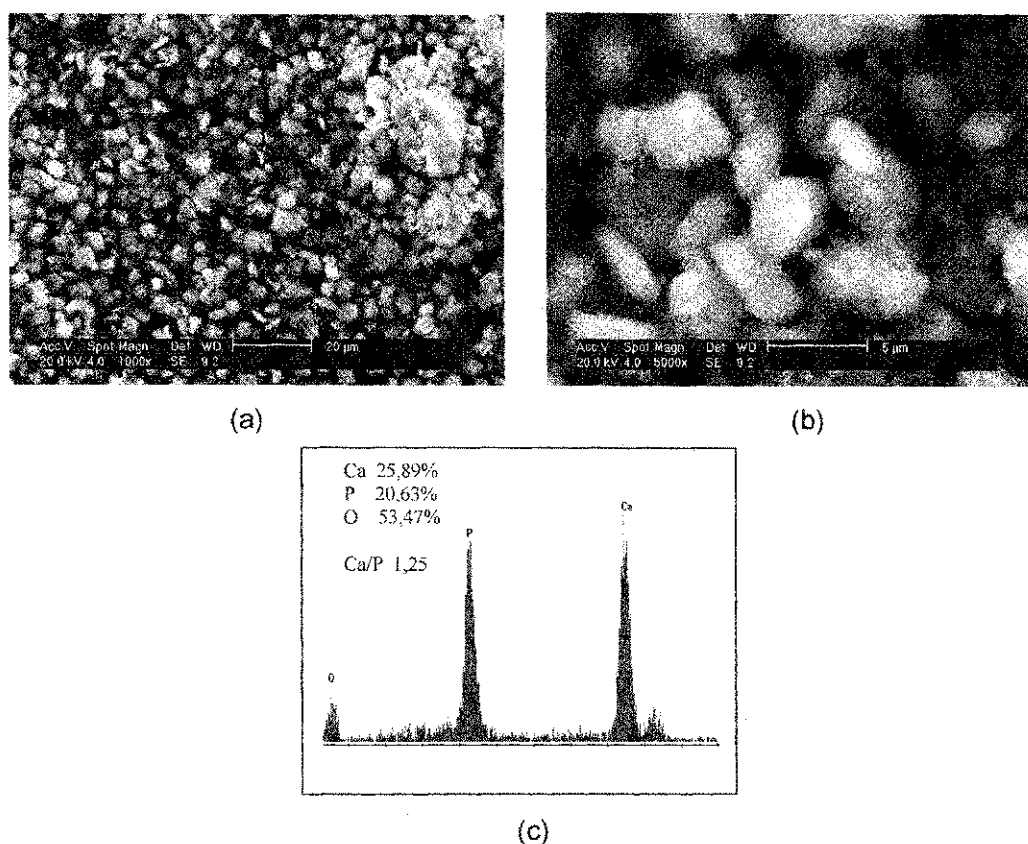


Figura 26: Micrografias referente a amostra 100STT1M (a) aumento de 1000x; (b) aumento de 5000x e (c) EDS referente ao aumento de 5000x.

Os cristais de fosfato de cálcio da amostra 100STT1M apresentam partículas longas e irregulares de aproximadamente 5 μ m como podem ser visto nas micrografias (a) e (b) da Figura 26, sua morfologia mostra claramente um aglomerado de cristais proveniente da tensão superficial da água adsorvida nas

partículas da amostra como confirma os resultados de espectroscopia do infravermelho. No resultado do EDS apresentado na Figura 26, (c), aparecem picos característicos dos elementos Ca, P e O. A atomicidade registrada para cada elemento foram as seguintes: 25,89 para o Ca, 20,63 para o P e 53,47 para o O e a média relativa Ca/P da amostra 100STT1M é 1,25.

As micrografias apresentadas na Figura 27 é referente a amostra 100STT3M preparada a três molar que não foi submetida a tratamento térmico.

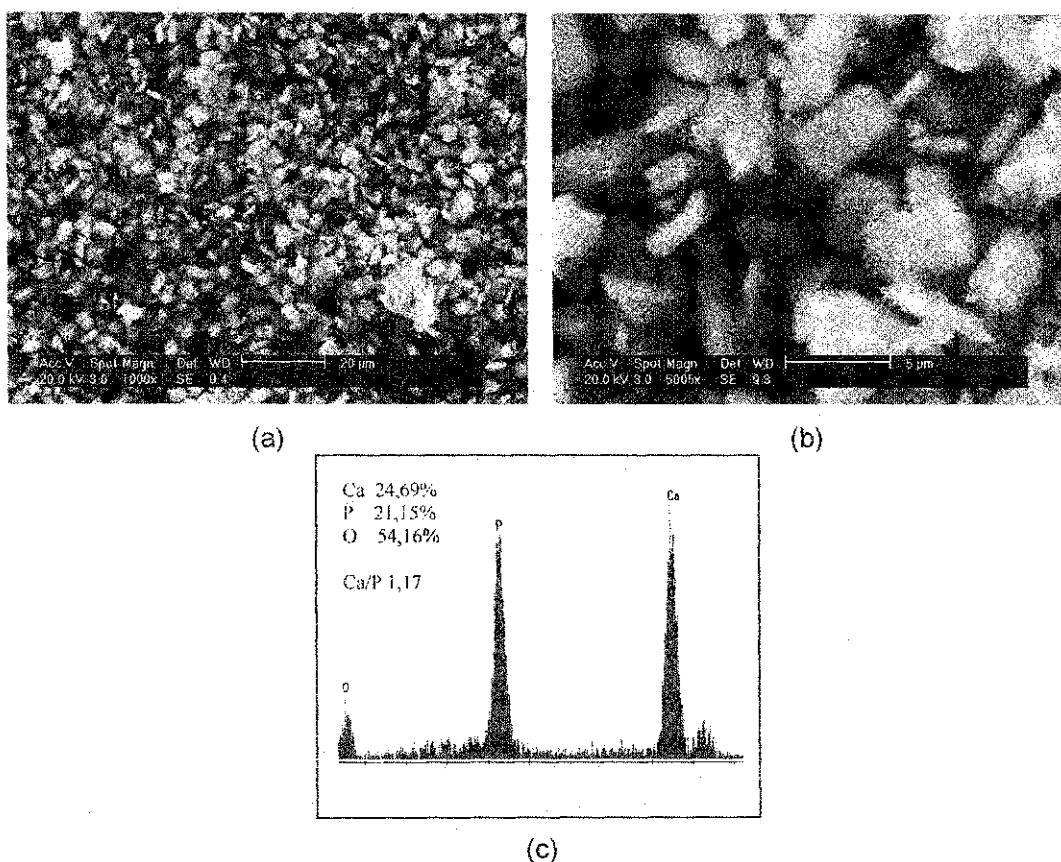


Figura 27: Micrografias referente a amostra 100STT3M (a) aumento de 1000x; (b) aumento de 5000x e (c) EDS referente ao aumento de 5000x.

Na amostra 100STT3M observa-se a existência de uma mudança na morfologia têm-se mais partículas quadradas do que na forma de agulhas Figura 27 (a) e (b), na micrografia há aglomerado de cristais provenientes da tensão superficial da água adsorvida na amostra. O EDS apresentado na Figura 27 (c) confirma a presença dos elementos Ca, P e O na amostra

100STT3M. A percentagem atômica desses elementos na amostra é a seguinte: 24,69 para o Ca, 21,15 para o P e 54,16 para o O. A média relativa Ca/P é 1,17.

A Figura 28 apresenta as micrografias da amostra 100STT5M preparada na razão Ca/P 1,0 a 5 molar sem tratamento térmico.

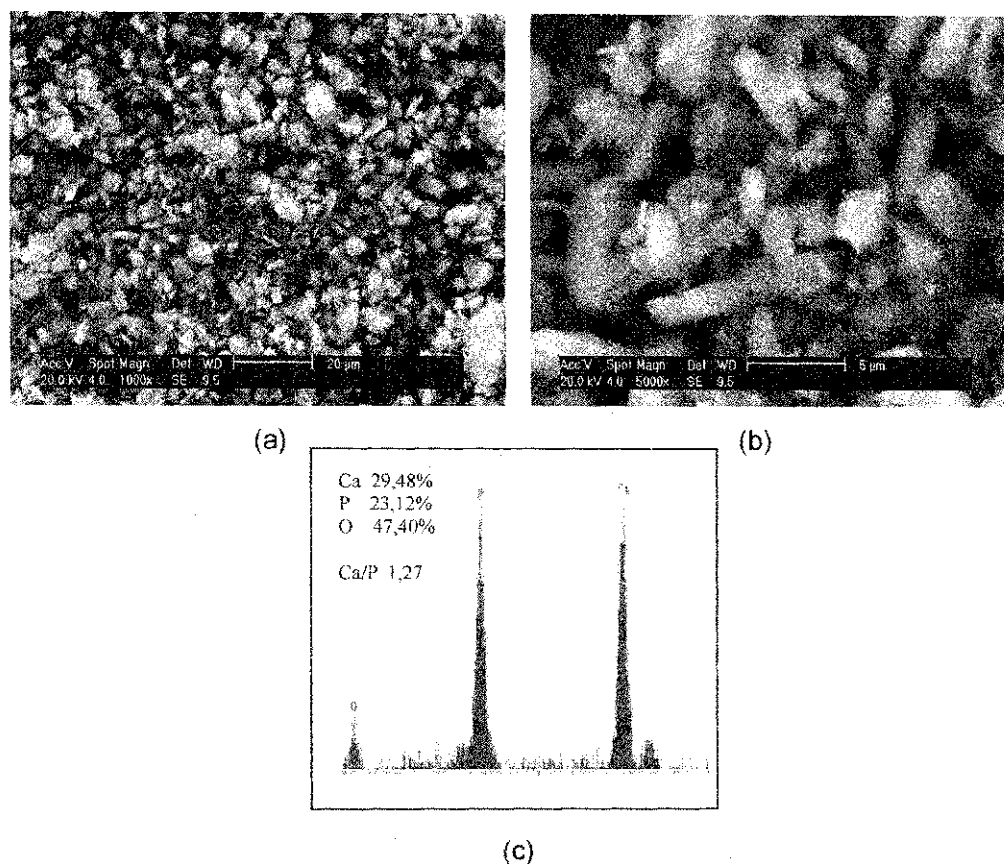


Figura 28: Micrografias referente a amostra 100STT5M (a) aumento de 1000x; (b) aumento de 5000x e (c) EDS referente ao aumento de 5000x.

As micrografias da Figura 28 apresentam uma morfologia irregular como pode ser visto na ampliação de 1000x (a) se formando a partir de aglomerados. Com um aumento de 5000x (b), observa-se que alguns cristais se apresentam em formatos de bastonetes. O EDS Figura 28 (c) confirma a presença de Ca, P e O. E registrou um percentual de 29,48 de Ca, 23,12 de P e 47,40 de O para a amostra 100STT5M. A média relativa Ca/P é 1,27 O aumento da concentração

molar nas amostras 100STT1M, 100STT3M e 100STT5M não influenciou na morfologia do material.

A Figura 29 apresenta o MEV e EDS da amostra 167STT1M preparada com Ca/P 1,67 a 1 molar e sem tratamento térmico.

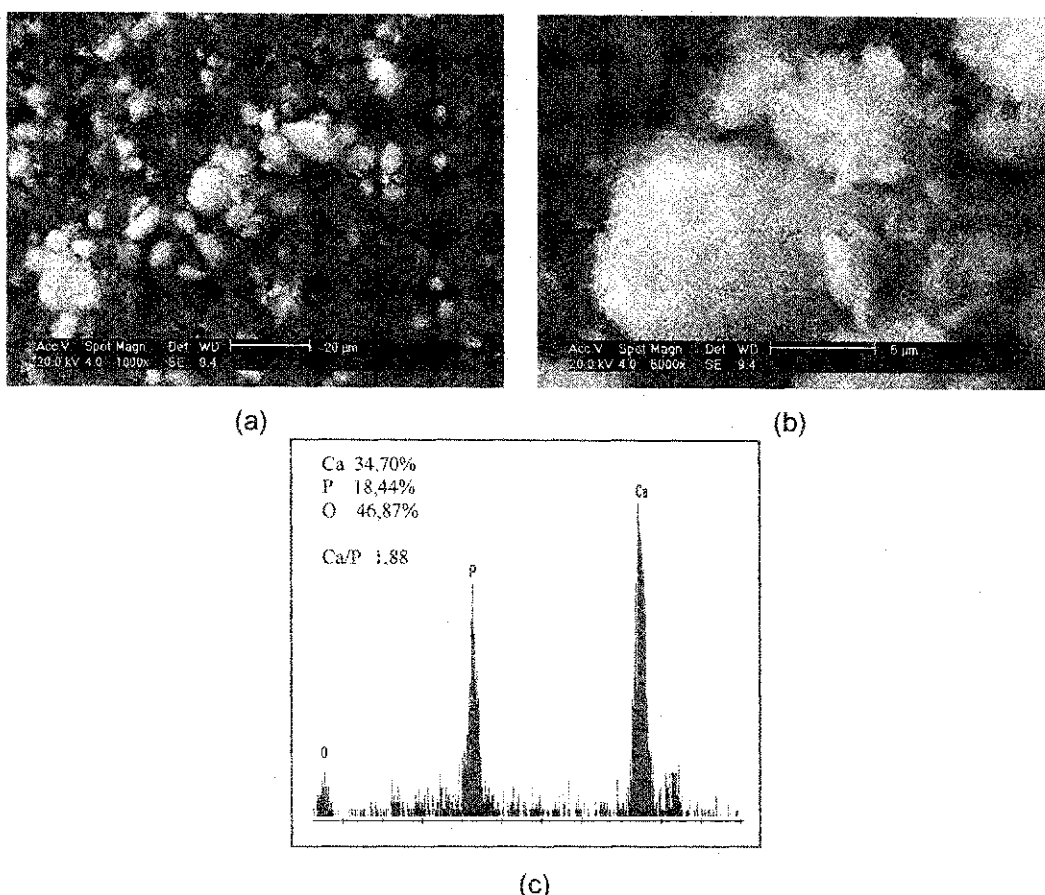


Figura 29: Micrografias referente a amostra 167STT1M (a) aumento de 1000x; (b) aumento de 5000x e (c) EDS referente ao aumento de 5000x.

Os resultados desse estudo mostraram claramente (Figura 29, (a) e (b)), para o caso da amostra 167STT1M uma morfologia formada por finas partículas nanométricas se aglomerando de forma arredondada indicando haver uma única fase na composição do fosfato de cálcio. O EDS mostrado na Figura 38 (c), referente a amostra 167STT1M, mostra picos que garantem a presença de Ca, P, O na amostra, também se pode notar que os picos de Ca na amostra é mais intenso que o dos outros elementos. A percentagem atômica de Ca, P e O foram de 34,70, 18,44 e 46,87 respectivamente

fornecendo uma razão Ca/P de 1,88. O desvio estequiométrico da razão atômica Ca/P é devido o excesso de cálcio na amostra.

A Figura 30 (a) e (b) mostram a morfologia da amostra 167STT3M preparada com Ca/P 1,67 a 3 molar sem tratamento térmico.

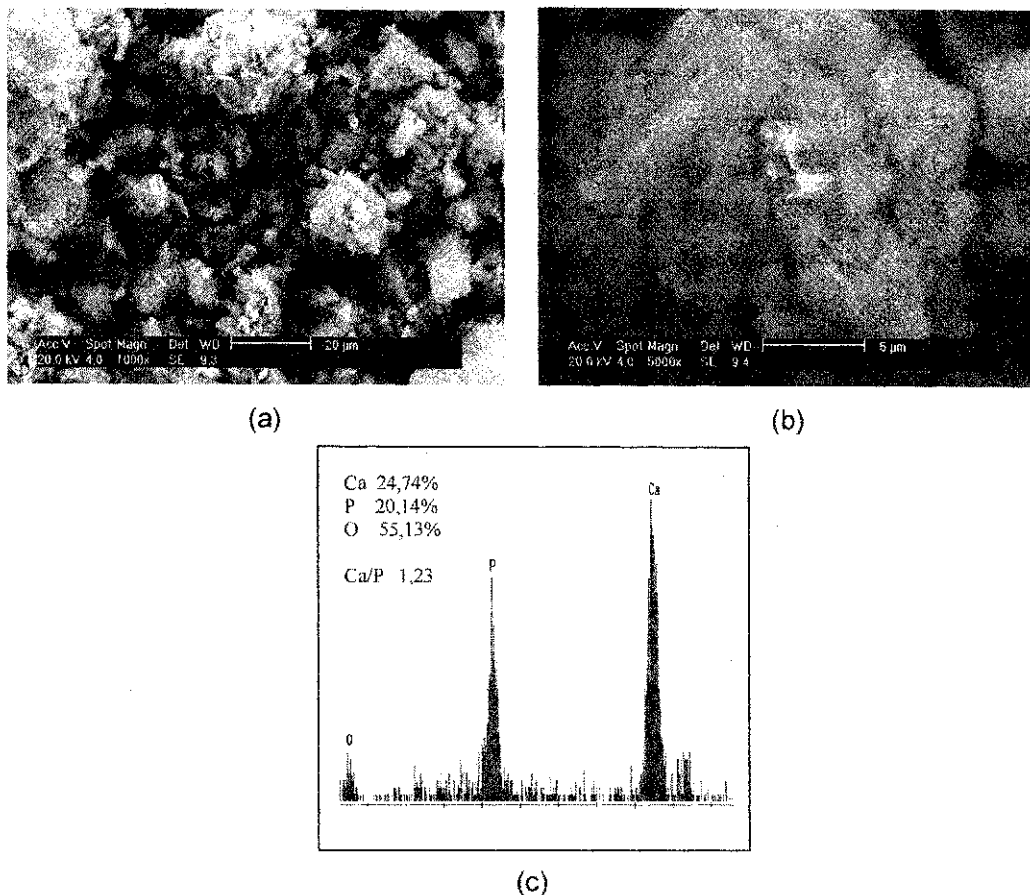


Figura 30: Micrografias referente a amostra 167STT3M (a) aumento de 1000x; (b) aumento de 5000x e (c) EDS referente ao aumento de 5000x.

As fotomicrografias de varredura mostram que as partículas de fosfato de cálcio da amostra 167STT3M não apresentam uma forma uniforme como o aumento de 5000x (b) percebe-se nitidamente esta irregularidade proveniente de outras fases confirmado pelo resultado da difração de raios-X. Na Figura 30 (c) é mostrado o EDS realizado na amostra 167STT3M. Os picos que aparecem na amostra indicam presença de Ca, P e O. Os valores dos

resultados do percentual atômico é igual a 24,74 para o Ca, 20,14 para o P e 55,13 para o O. A média relativa Ca/P é 1,23.

Na Figura 31 (a) e (b) é apresentada as microscopias de varredura da amostra 167STT5M preparada com Ca/P 1,67 a 5 molar sem tratamento térmico.

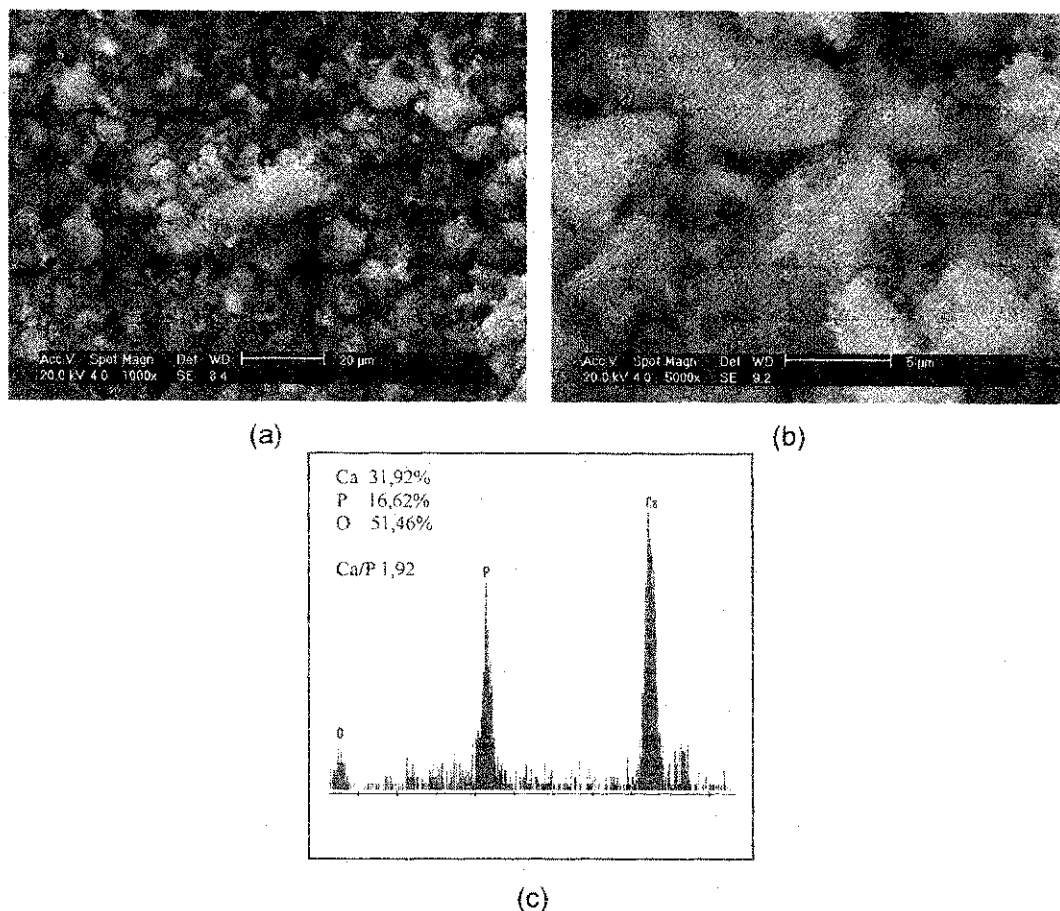


Figura 31: Micrografias referente a amostra 167STT5M (a) aumento de 1000x; (b) aumento de 5000x e (c) EDS referente ao aumento de 5000x.

Os cristais de fosfato de cálcio da amostra 167STT5M apresentam partículas irregulares como também finas partículas nanométricas como podem ser visto nas micrografias (a) e (b) da Figura 31, sua morfologia mostra claramente um aglomerado de cristais de fosfatos de cálcio crescendo em todas as direções. No resultado do EDS Figura 31 (c) da amostra 167STT5M a percentagem atômica registrada para o Ca foi 31,92, para o P foi 16,62 e para

o O 51,46. A média relativa Ca/P é 1,92. Quanto a influência da molaridade nas amostras preparadas com Ca/P 1,67 percebe que quando aumentamos a concentração molar nas soluções de partida verifica-se formação de nova fase resultando em uma combinação de fases.

As micrografias (a) e (b) apresentadas na Figura 32 é referente a amostra 200STT1M preparada a 1 molar que não foi submetida a tratamento térmico.

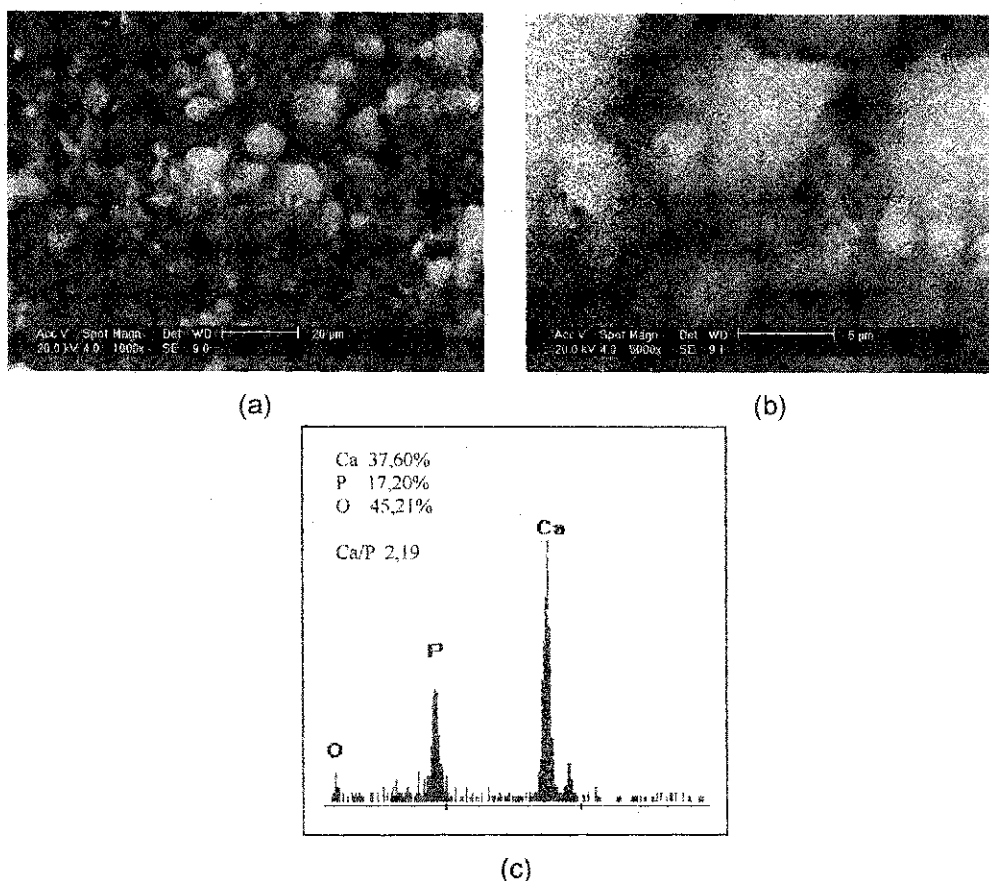


Figura 32: Micrografias referente a amostra 200STT1M (a) aumento de 1000x; (b) aumento de 5000x e (c) EDS referente ao aumento de 5000x.

O resultado do estudo da caracterização morfológica da amostra 200STT1M Figura 32 (a) e (b), apresenta aglomerados de finas partículas. Na Figura 32 (c), verifica-se no EDS picos correspondente aos elementos Ca, P e O. As percentagens atômicas registradas foram, 37,60 para o Ca, 17,20 para o P e 45,21 para o O. A média relativa Ca/P é 2,19.

A Figura 33 apresenta o MEV e o EDS da amostra 200STT3M referente a amostra preparada com Ca/P 2,0 a 3 molar sem tratamento térmico.

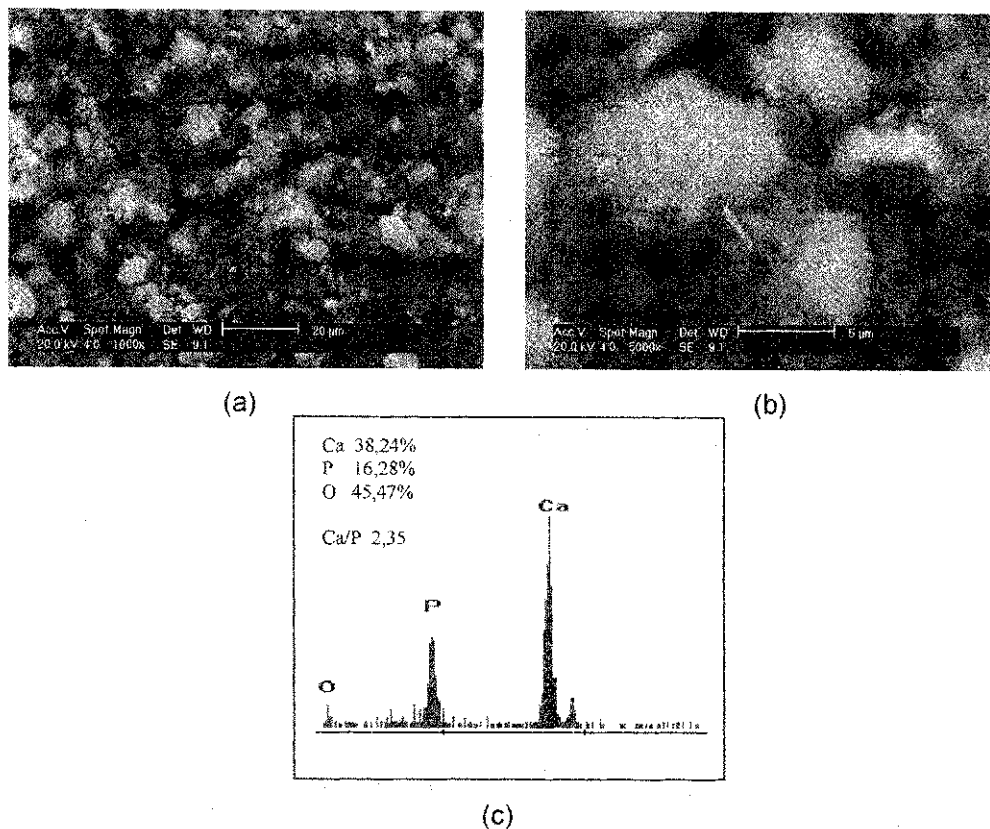


Figura 33: Micrografias referente a amostra 200STT3M (a) aumento de 1000x; (b) aumento de 5000x e (c) EDS referente ao aumento de 5000x.

Os resultados desse estudo mostraram claramente (Figura 33, (a) e (b)), para o caso da amostra 200STT3M uma varredura morfológica de finas partículas que se agrupam em forma de aglomerados, devido predominância da fase hidroxiapatita na amostra. No EDS (Figura 33, (c)) aparecem picos característicos dos elementos Ca, P e O. Com o percentual atômico igual a 38,24 de Ca, 16,28 de P e 45,47 de O e média relativa Ca/P 2,35.

As micrografias da Figura 34 (a) e (b) é referente a amostra 200STT5M preparada com Ca/P igual a 2,0 a 5 molar sem tratamento térmico.

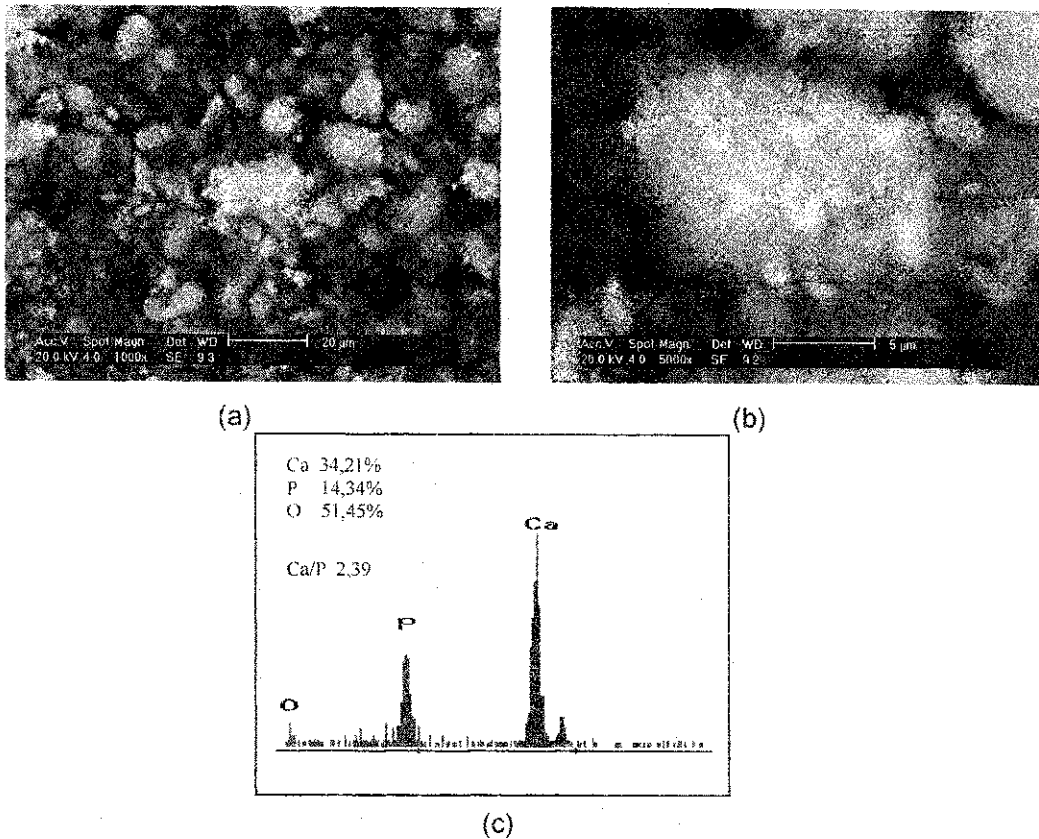
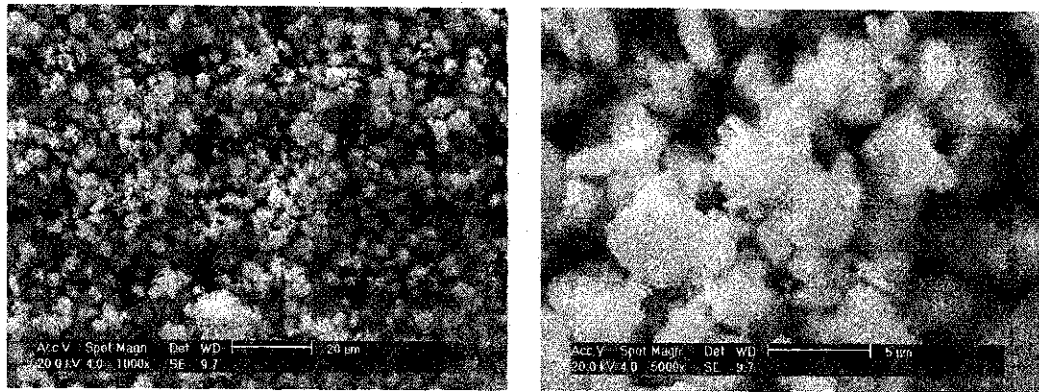


Figura 34: Micrografias referente a amostra 200STT5M (a) aumento de 1000x; (b) aumento de 5000x e (c) EDS referente ao aumento de 5000x.

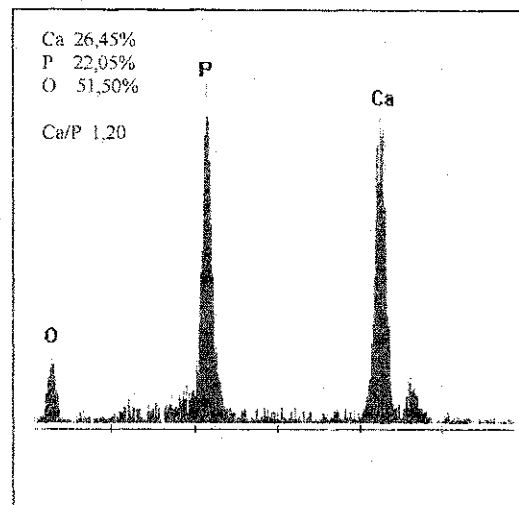
O resultado das micrografias (a) e (b) da Figura 34 referente a morfologia de superfície da amostra 200STT5M é semelhante aos resultados das amostras 200STT1M e 200STT3M, os cristais de fosfato de cálcio aparecem na forma irregular se agrupando e formado aglomerados de partículas densas, No EDS apresentado na Figura 34 (c) os principais picos mostram presença de Ca, P e O. O percentual atômico desses elementos é 34,21 de Ca, 14,34 de P e 51,45 de O e a média relativa Ca/P é 2,39.

Os resultados do MEV e EDS, figura 35, refere-se a amostra de Ca/P 1,0 submetida a tratamento térmico de 900 °C por duas horas e preparada a 1 molar.



(a)

(b)



(c)

Figuras 35: Micrografias referente a amostra 100CTT1M (a) aumento de 1000x; (b) aumento de 5000x e (c) EDS referente ao aumento de 5000x.

Na Figura 35, com uma ampliação de 1000x (a), é possível notar uma heterogeneidade na sua estrutura. Com um aumento de 5000x (b), observa-se que os cristais apresentam formatos irregulares. Por sua vez, os resultados das micrografias mostram que as partículas são agrupadas na forma de aglomerados. Podem-se notar três picos principais correspondendo aos elementos Ca, P e O. As atomicidades registradas foram 26,45 para o Ca, 22,05 para o P e 51,50 para o O. Como se trata de uma combinação de fase, o resultado obtido pelo DRX é confirmado pela micrografia, não se pode obter com esses dados a relação Ca/P de cada fase devido se ter mais de uma fase no material 100CTT1M. Mas se pode calcular uma média relativa coerente com

as fases obtidas por difração de raios-X. A média relativa da amostra 100CTT1M é 1,20.

A Figura 36 apresenta as micrografias e o EDS da amostra 100CTT3M condicionado a tratamento térmico a 900 °C por duas horas.

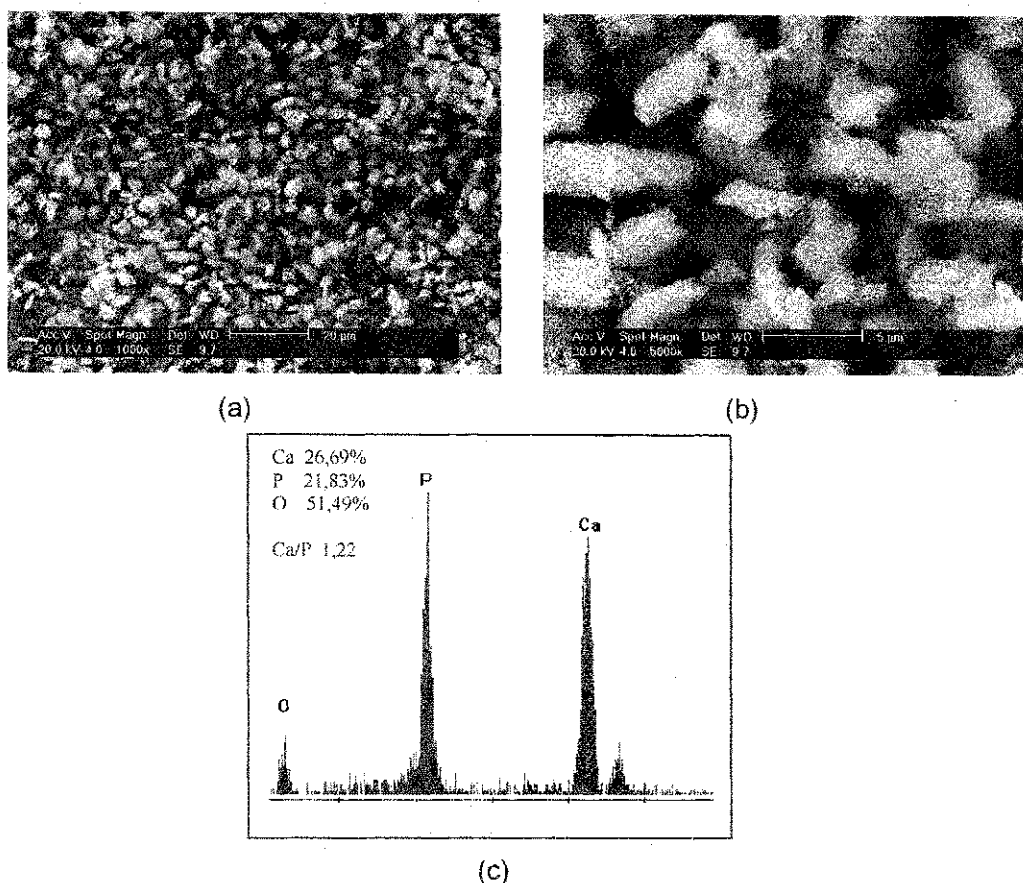


Figura 36: Micrografias referente a amostra 100CTT3M (a) aumento de 1000x; (b) aumento de 5000x e (c) EDS referente ao aumento de 5000x.

Para as micrografias (a) e (b) apresentadas na Figura 36, referente a amostra 100CTT3M preparada a 3 molar, mostram a evolução da microestrutura com relação a amostra 100CTT1M, entre os cristais irregulares surgem alguns cristais na forma de bastonete o que confirma a formação de outra fase. As partículas das micrografias se apresentam agrupadas na forma de aglomerados. No EDS (Figura 36, (a) e (b)) os principais picos identificado pelo detector de energia dispersiva, correspondem aos elementos Ca, P e O. O

equipamento registrou uma porcentagem de 26,69 para o Ca, 21,83 para o P e 51,49 para o O. Como a amostra 100CTT3M contém mais de uma fase, não podemos calcular a relação Ca/P desse material para cada fase, mas pode-se obter a média relativa Ca/P que é 1,22.

A Figura 37 abaixo mostra os resultados das micrografias e o EDS da amostra Ca/P 1,0, preparado a 5 molar e sinterizado a 900 °C.

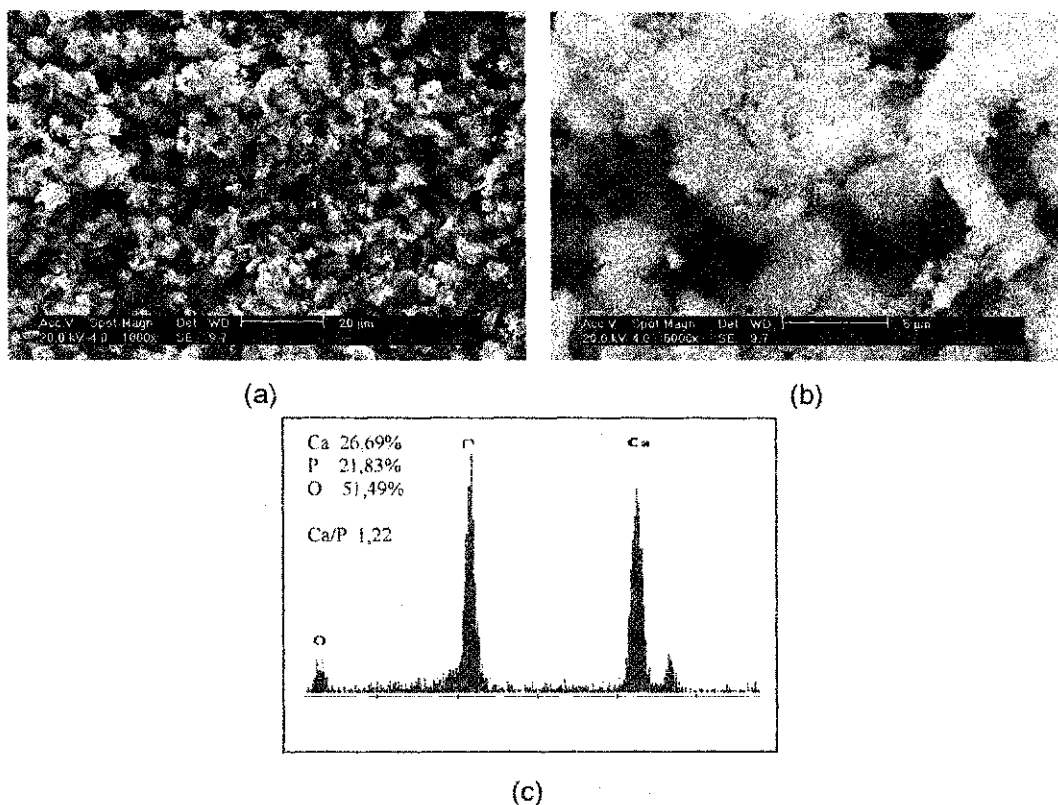


Figura 37: Micrografias referente a amostra 100CTT5M (a) aumento de 1000x; (b) aumento de 5000x e (c) EDS referente ao aumento de 5000x.

A morfologia da superfície da amostra 100CTT5M mudou muito após tratamento térmico, isto denota mudança de fase como mostrada nas micrografias do MEV da Figura 37 (a) e (b), onde foram observadas também partículas irregulares e em formas de bastonetes similares o da amostra 100CTT3M crescendo em todas as direções, agrupando-se na forma de aglomerados. O resultado da análise qualitativa elementar por EDS, apresenta picos referentes ao Ca, P e O, e o percentual de cada elemento registrado para

a amostra 100CTT5M é 30,51 para o Ca, 24,23 para o P e 45,25 para o O. Como a amostra 100CTT5M também contém mais de uma fase, não podemos identificar a relação Ca/P de cada fase, mas se tem uma média relativa Ca/P 1,26. O aumento da concentração molar para as amostra preparada com Ca/P 1,0 e submetida a tratamento térmico não influenciou na morfologia das amostras.

A Figura 38 mostra os MEV e o EDS da amostra Ca/P 1,67, obtida a 1 molar e calcinada a 900 °C.

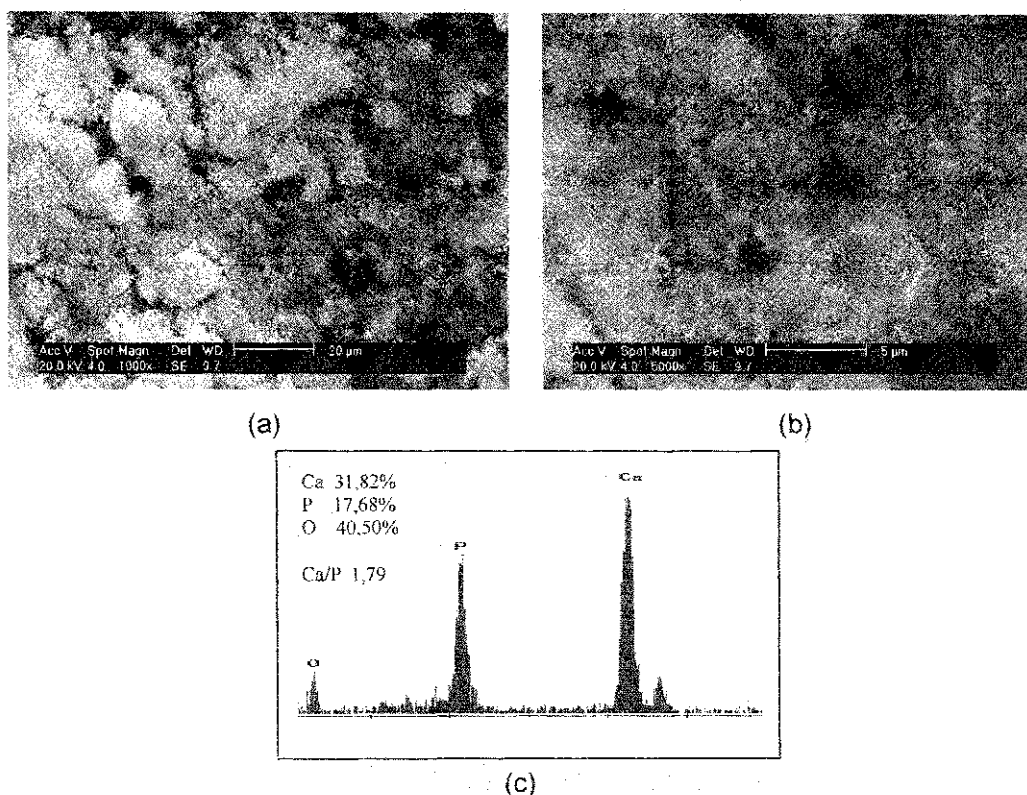


Figura 38: Micrografias referente a amostra 167CTT1M (a) aumento de 1000x; (b) aumento de 5000x e (c) EDS referente ao aumento de 5000x.

Os resultados desse estudo mostraram claramente (Figura 38, (a) e (b)), que a amostra 167CTT1M apresenta uma morfologia formada por aglomerados de finas partículas nanométricas indicando haver uma única fase na composição do fosfato de cálcio. Mantendo o mesmo resultado da amostra que não foi submetida a tratamento térmico. O EDS mostrado na Figura 38 (c), referente a amostra 167CTT1M, mostra picos que garantem a presença de Ca,

P e O na amostra. A percentagem atômica de Ca, P e O foram de 31,82, 17,68 e 50,50 respectivamente fornecendo uma razão Ca/P de 1,79.

A Figura 39 (a) e (b) mostram a morfologia da amostra 167CTT3M preparada com Ca/P 1,67 a 3 molar com tratamento térmico.

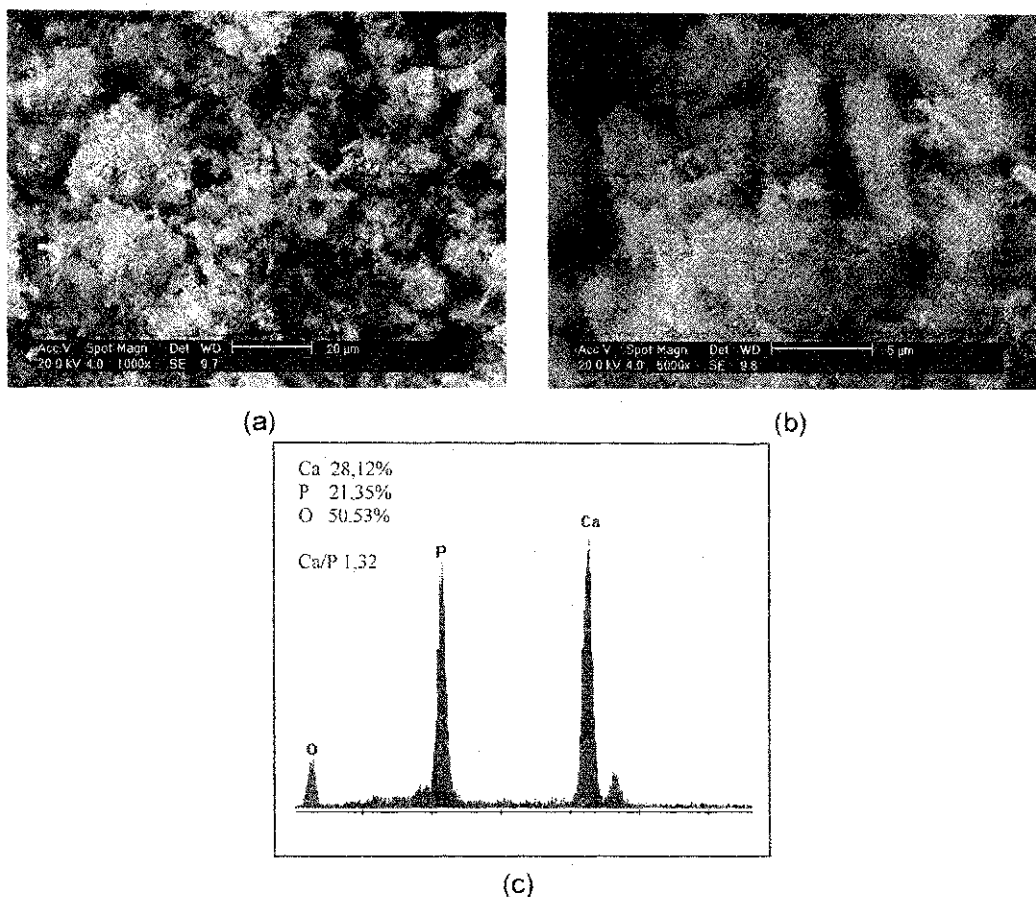


Figura 39: Micrografias referente a amostra 167CTT3M (a) aumento de 1000x; (b) aumento de 5000x e (c) EDS referente ao aumento de 5000x.

Os resultados desse estudo mostraram claramente (Figura 39, (a) e (b)), para o caso da amostra 167CTT3M uma varredura morfológica irregular proveniente de uma combinação de fases onde as partículas nanométricas precipitam e se agrupam em forma de aglomerados. No EDS (Figura 39, (c)) aparecem picos característicos dos elementos Ca, P e O. Com o percentual atômico igual a 28,12 de Ca, 21,35 de P e 50,53 de O, fornecendo uma média relativa Ca/P 1,32.

A Figura 40 mostra os resultados da amostra 167CTT5M que foi submetida a tratamento térmico e preparada com Ca/P 1,67 a 5 molar.

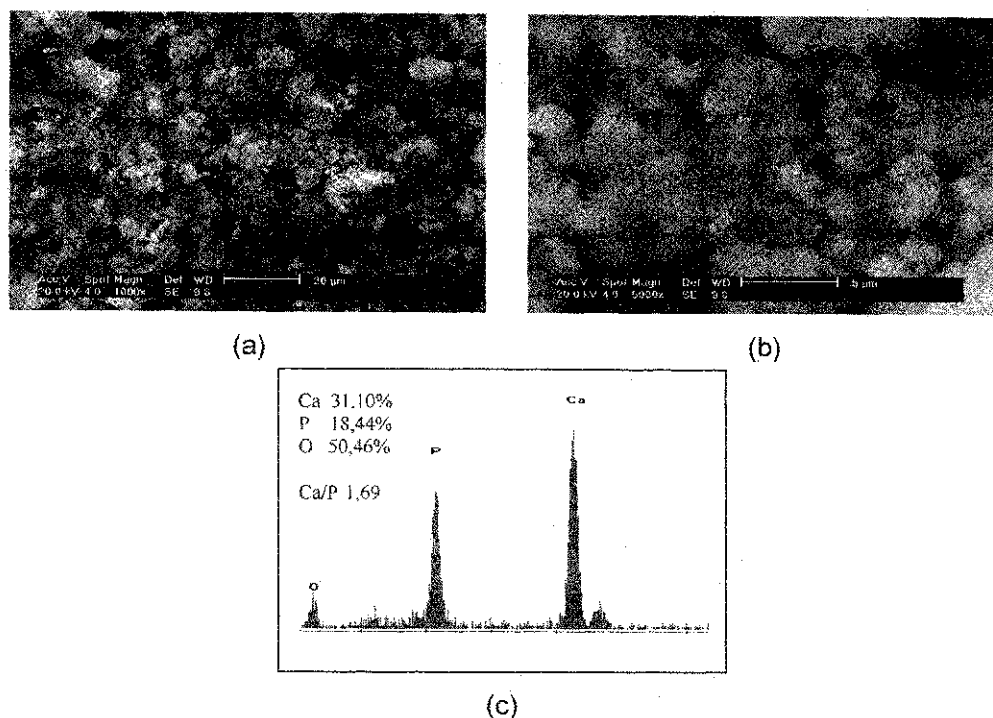


Figura 40: Micrografias referente a amostra 167CTT5M (a) aumento de 1000x; (b) aumento de 5000x e (c) EDS referente ao aumento de 5000x.

O resultado da amostra 167CTT5M apresentado nas micrografias da Figura (a) e (b) é semelhante ao da amostra 167CTT3M aparecem na superfície do material cerâmico partícula com formas irregulares agrupando-se na forma de aglomerados. O resultado da análise qualitativa elementar por EDS, apresenta picos referentes ao Ca, P e O, e o percentual de cada elemento registrado para a amostra 167CTT5M é 31,10 para o Ca, 18,44 para o P e 50,46 para o O, com média relativa Ca/P igual a 1,69. A influência da molaridade nas amostras preparadas com Ca/P 1,67 em diferentes concentrações (1M, 3M, 5M) que foram submetidas a tratamento térmico obtiveram resultado semelhante as amostra sem tratamento térmico. Identificando-se que o aumento da concentração molar nas soluções de partida induz formação de nova fase no material cerâmico resultando em uma combinação de fases.

As micrografias apresentadas na Figura 41 é referente a amostra 200CTT1M preparada a um molar que foi submetida a tratamento térmico.

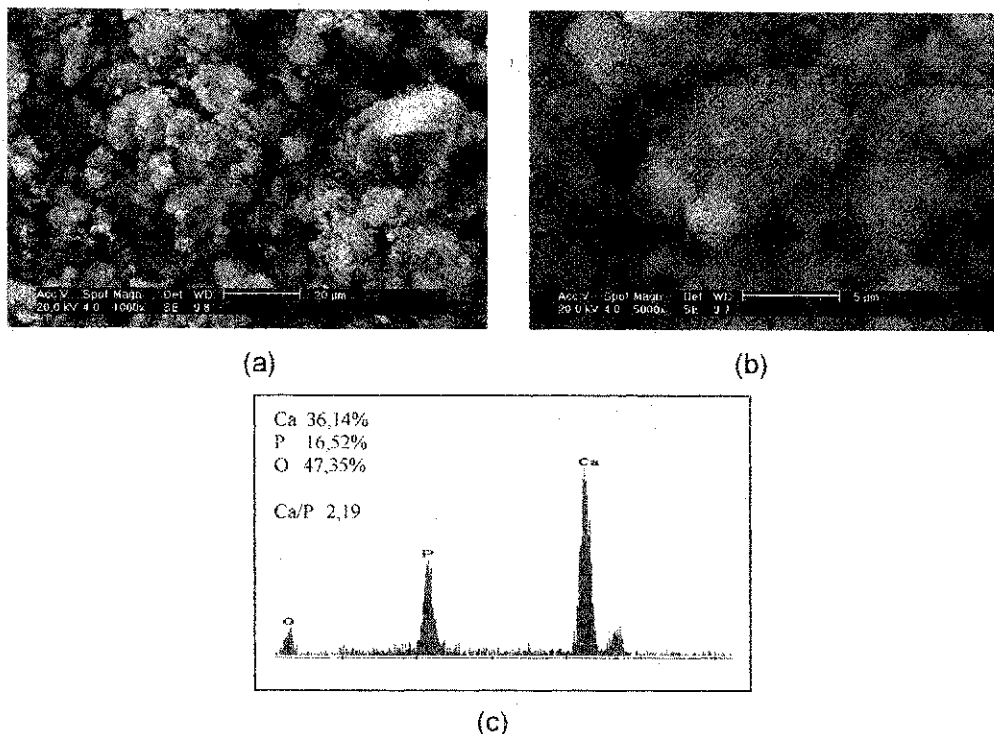


Figura 41: Micrografias referente a amostra 200CTT1M (a) aumento de 1000x; (b) aumento de 5000x e (c) EDS referente ao aumento de 5000x.

A amostra 200CTT1M apresenta finas partículas (Figura 41 (a) e (b)) Na micrografia observa-se um agrupamento dessas partículas formando aglomerados de cristais de fosfato de cálcio. O EDS apresentado na Figura 41 (c) confirma a presença dos elementos Ca, P e O na amostra 200CTT1M. A percentagem atômica desses elementos na amostra é a seguinte: 36,14 para o Ca, 16,52 para o P e 47,35 para o O, a relação Ca/P é 2,18. O desvio estequiométrico elevado para Ca/P é devido excesso de Ca na amostra.

A Figura 42 apresenta as micrografias da amostra 200CTT3M preparada na razão Ca/P 2,0 a 3 molar e submetida a tratamento térmico.

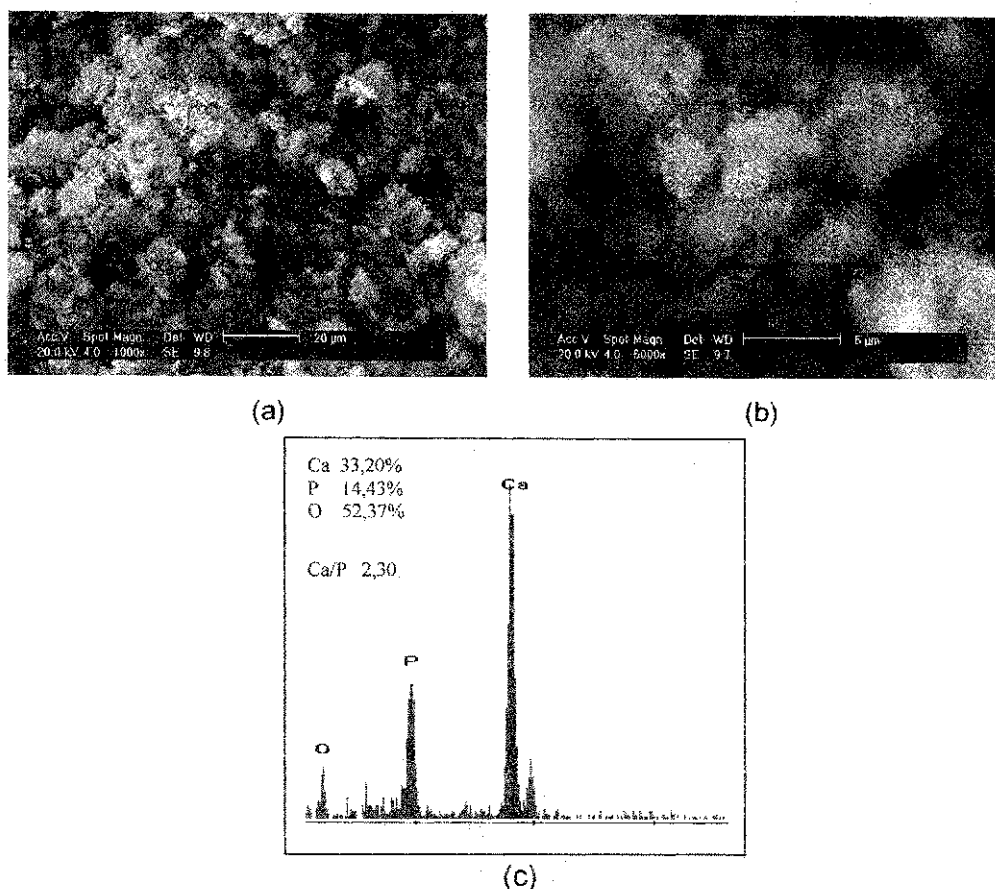


Figura 42: Micrografias referente a amostra 200CTT3M (a) aumento de 1000x; (b) aumento de 5000x e (c) EDS referente ao aumento de 5000x.

As micrografias da Figura 42 apresentam uma morfologia com finas partículas ampliação 1000x (a). Com um aumento de 5000x (b), observa-se que as partículas se unem formando aglomerados em todas as direções. O EDS Figura 42 (c) confirma a presença de Ca, P e O. E registrou um percentual de 33,20 de Ca, 14,43 de P e 52,37 de O para a amostra 200CTT3M. A razão atômica para a amostra 200CTT3M é Ca/P 2,30.

A Figura 43 apresenta o MEV e EDS da amostra 200SCTT5M preparada com Ca/P 2,0 a 5 molar e submetida a tratamento térmico.

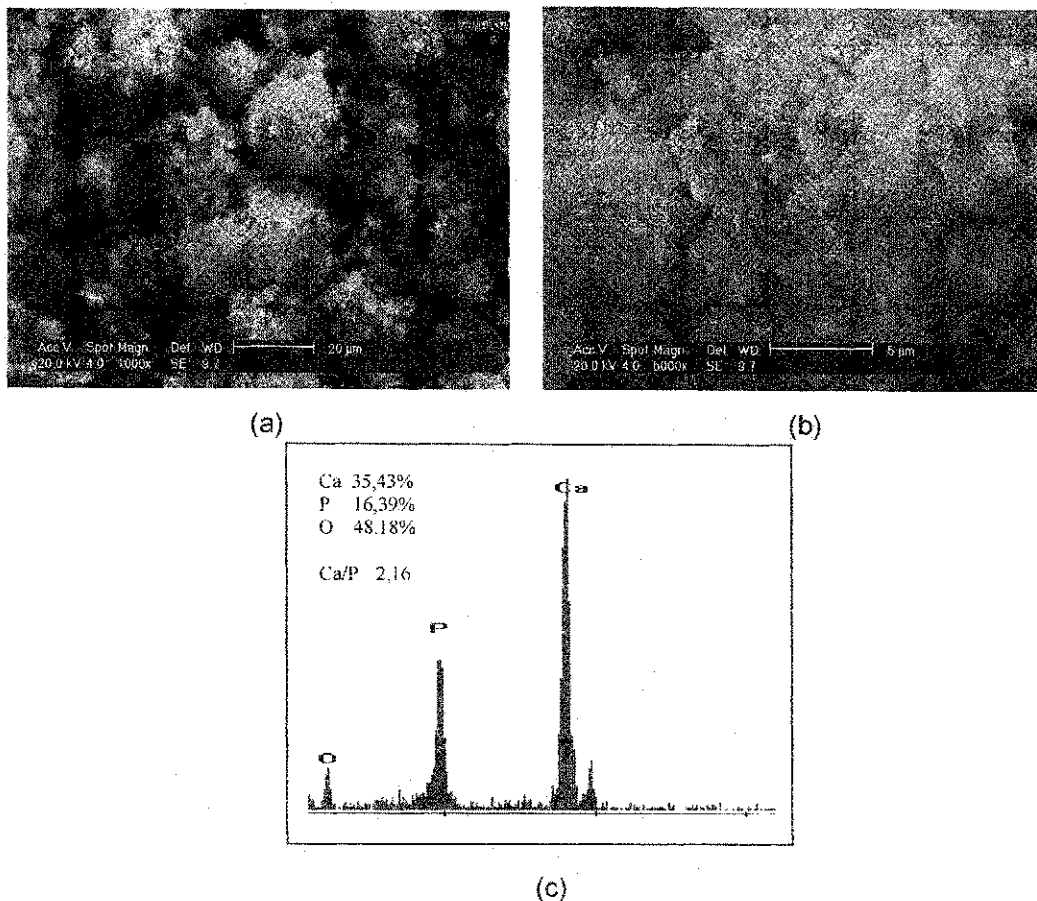


Figura 43: Micrografias referente a amostra 200CTT5M (a) aumento de 1000x; (b) aumento de 5000x e (c) EDS referente ao aumento de 5000x.

Os resultados desse estudo mostraram claramente (Figura 43, (a) e (b)), que a amostra 200CTT5M apresenta uma morfologia formada por finas partículas aglomeradas indicando haver uma única fase na composição do fosfato de cálcio. Mantendo os mesmos resultados das amostras 200CTT1M e 200CTT3M que foram submetidas a tratamento térmico. O EDS mostrado na Figura 43 (c), referente a amostra 200CTT5M, mostram picos que garantem a presença de Ca, P e O na amostra. A percentagem atômica de Ca, P e O foram de 35,43, 16,39 e 48,18 respectivamente fornecendo uma razão Ca/P de 2,16. O aumento da concentração molar nas amostras 200CTT1M, 200CTT3M e 200CTT5M não influenciou na morfologia do material.

5 CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos nesta pesquisa podemos concluir as seguintes afirmações:

Os resultados apresentados nesta pesquisa mostram que o método de obtenção por via úmida para os pós cerâmicos obtidos sem tratamento térmico e com tratamento térmico, permite a obtenção de pós monofásico, bifásico e trifásico dos fosfatos de cálcio de acordo com a estequiometria das soluções, variando-se a relação Ca/P dos reagentes de partida.

As fases obtidas, sem tratamento térmico e com tratamento térmico em diferentes concentrações molares (1M, 3M e 5M), estão em função da preparação estequiométrica da Ca/P das soluções e da temperatura empregada.

As amostras preparadas com Ca/P 1,0 submetidas ou não a tratamento térmico revelaram nas suas caracterizações uma combinação de fases identificada pela difração de raios-X, microscopia eletrônica de varredura e microanálise por raios-X.

As micrografias apresentaram diferentes morfologias provenientes da combinação de fases e o EDS confirmou a presença de Ca, P e O e a média relativa Ca/P foi coerente com as fases presentes que corresponde Ca/P entre 1,0 e 1,5.

A espectroscopia de infravermelho (FTIR) confirmou presença de fosfato apenas nas amostras preparadas com Ca/P 1,0 que foram submetidas a tratamento térmico.

As diferentes molaridades não influenciaram na formação de fases das amostras preparadas com relação Ca/P 1,0.

As amostras submetidas ou não a tratamento térmico e preparadas Ca/P 1,67 (3M e 5M) resultou em uma combinação de fases, as amostras Ca/P 1,67 (1M) evidenciaram a formação de hidroxiapatita monofásica.

As micrografias para as amostras preparadas Ca/P 1,67 que apresentaram combinação de fases resultaram em partículas com diferentes morfologias e a monofásica finas partículas nanométricas, ambas se

agruparam em forma de aglomerados. O EDS confirmou a presença de Ca, P e O.

Os resultados do FTIR confirmaram a absorção do grupo fosfato presentes nas amostras Ca/P 1,67.

Percebeu-se que o aumento da concentração molar nas soluções de partida induz a formação de nova fase nos fosfatos de cálcio nas amostras preparadas Ca/P 1,67.

As amostras preparadas Ca/P 2,0 sem tratamento térmico evidenciaram uma combinação de fases identificada pela difração de raios-X, microscopia eletrônica de varredura e microanálise por raios-X. As amostras submetidas a tratamento térmico evidenciaram a formação de hidroxiapatita monofásica nas amostras preparadas com concentração 1 molar.

As micrografias revelam que os resultados obtidos para a morfologia das amostras que apresentaram combinação de fases ou não foi o mesmo monofásica devido a combinação de fases ter predominância da fase hidroxiapatita. O EDS confirma a presença dos elementos Ca, P e O em todas as amostras.

Os resultados do FTIR confirmaram a absorção do grupo fosfato presentes nas amostras preparadas Ca/P 2,0.

As diferentes molaridades não influenciaram na formação de fases das amostras preparadas Ca/P 2,0.

6 SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS

Em pesquisas futuras é interessante verificar a eficiência por outros métodos de obtenção e adaptar a metodologia de forma que seja possível produzir outros fosfatos de cálcio que tenham aplicações médicas.

Inúmeros fatores devem ser examinados antes que o material possa ser utilizado como implante. Uma das primeiras etapas de avaliação do material biomédico é a avaliação biológica *in vitro*, afim de se estudar o comportamento do material em uma solução que simule o fluido biológico, através de medidas eletroquímicas de potencial desenvolvido na interface do material com o fluido. Também é importante realizar testes de citotoxicidade, onde o biomaterial é colocado em contato com células de mamíferos de uma maneira direta ou indireta. Observa-se o nível de letalidade das células que define se o material é ou não citotóxico. A seguir testes *in vivo* se fazem necessários, para a avaliação do material em termos de biocompatibilidade, definidos como a resposta do meio fisiológico ao corpo implantado. Uma etapa posterior seria verificar a adequação do material em exercer a função pré-estabelecida à qual o implante foi destinado, determinando sua funcionalidade como um substituto de tecido ósseo.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AIROLDI, C.; FARIAS, R.F.; Alcóxidos como precursores na síntese de novos materiais através do processo sol-gel. **Química Nova**, v.27, p.84, 2004.
- AMBROSIO, L.; PELUSO, G.; PROGETTAZIONE, J. N.; Caratterizzazione chimico-fisica e biologica dei Biomateriali. In: VII Congresso Nazionale di Chirurgia Maxillo-facciale, **Monduzzi editore**, v. 3, p.951-957, 1991.
- ANDO, J.; Tricalcium phosphate and it's variation. **Chem. Soc. Japan**, v. 31, n. 2, p. 196-201, 1958.
- AOKI, H. **Science and medical applications of hydroxyapatite**. Tokyo: Takayama Press System Center, p.230 1991.
- BANKOFF, A.D.P.; ZYLBERBERG, T.P.; SCHIAVON, L.M.; A Osteoporose nas Mulheres Pós-Menopausa e a Influencia da Atividade Física: "uma análise de literatura". **Revista da Educação Física**, Maringá, n. 9, p.93-101, 1998.
- BELL, R. N.; In: Synthesis. Vol.III, (ed. **L. F. Audrieth**), McGraw-Hill Book Co., New York, p.98, 1950.
- BOHNER, M.; Calcium orthophosphates in medicine: from ceramics to calcium phosphate cements. **Injury**,v. 31, p. 37-47, 2000.
- BIOMET; Biomet Annual Report. **Biomet Inc.**, Warsaw, Indiana, USA, 2004.
- BRANCO, Oswaldo Luis; KAYATH, Márcia Jeha; VIEIRA, J.G.H.; Hormônio da Paratireóide (1-34) no Tratamento da Osteoporose. **Arq. Bras. Endocrinol Metab.**, São Paulo, v. 47, n. 3, p.285-291, 2003.

CALLISTER, W. D. ; Ciência e engenharia de materiais: uma introdução. **5ª ed LTC**: Rio de Janeiro, p.123, 2002.

CASSIDY, J. T.; Osteopenia and Osteoporosis in Children. **Clin Exp Rheumatol**, Pisa, v. 2, n. 17, p.245-250, 1999.

DE GROOT, K.; Bioceramics consisting of calcium phosphate salts. **Biomaterials**, v. 1, n. 47, p. 47-50, 1980.

DE OLIVEIRA, A.A.R. et al.; Avaliação das propriedades mecânicas de espumas híbridas de vidro bioativo/álcool polivinílico para aplicação em engenharia de tecidos. **Revista Matéria** v.12, p. 140 – 149, 2007.

DOBLARÉ, M.; GARCIA, J.M.; Anisotropic bone remodelling model base on a continuum damage-repair theory. **J.Biomechanics**, Zaragoza, v. 35, p. 1-17, 2002.

DRIESSENS, F.; VERBEECK, R.; Relation between physico-chemical solubility and biodegradability of calcium phosphates. In: PUTTER, C.; DE LANGE, G. L.; DE GROOT, K. ; LEE, A. J. C. ; Implant materials in biofunction, **Advances Biomaterials**, Amsterdam Elsevier, v.109, 1988.

ELLIOTT, J.C.; Structure and chemistry of the apatites and other calcium orthophosphates. **Amsterdam: Elsevier**, p. 389, 1994.

EISENBERGER, P.; Biomaterials and medical implant science: present and future perspectives:a sumary report. **J. Biomed. Mater. Res.**, v.32, p. 143-147, 1996.

FOOK, M. V. L.; **Desenvolvimento de técnica de deposição de hidroxiapatita pelo método biomimético na superfície polietileno de ultra-alto peso molecular para aplicação como biomaterial.** 2005. 128f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, IQ – UNESP/SP, São Paulo.

FOOK, A. C. M. B.; **DESENVOLVIMENTO DE BIOCERÂMICAS POROSAS PARA REGENERAÇÃO ÓSSEA.** 2007. 08f. Dissertação (Mestrado em Ciências Engenharia de Materiais), Centro de Ciências e Tecnologia. Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande.

FONSECA, F. M.; **BIOCERAMICAS POROSAS BIFÁSICAS E TRIFÁSICAS À BASE DE HIDROXIAPATITA PRODUZIDAS POR GELCASTING.** 2007. 19f. Dissertação (Mestrado em Ciências Engenharia de Materiais), Departamento de Ciência e Tecnologia. Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro.

FREITAS, J. S.; SALOMÃO, G. C.; GOMES, M. F. T.; *Eclét. Quím.*, v.25, 2000.

FULMER, M. T.; MARTIN, R. I.; BROWN, P. W.; Formation of calcium deficient hydroxyapatite at near-physiological temperature. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine.** v. 3, n.12, p. 299-305, 1992.

GOLMAN, I. L.; ZOTOVA, K. S.; KHUDOLEI, I. P. ; SHEVCHENKO, D. N.; **Chem. Abstr.**, n.64, p.6156, 1966.

HAYEK, E.; NEWESLEY, H.; **Inorganic syntheses.** New York: McGraw Hill, p. 65, 1963.

HELEBRANT, A. JONÁSOVÁ, L.; SANDA, L.; The influence of simulated body fluid composition on carbonated hydroxyapatite formation, **Ceram-Silikáty**, v.46, p.9, 2002.

HENCH, L. L.; Bioceramics: from concept to clinic. **J. Am. Ceram. Soc.** v. 74, n. 7, p. 1487-1510, 1991.

HENCH, L. L.; WILSON, J.; Introduction to bioceramics. **Singapore:Word Scientific.** Publishing Co. Pte. Ltd., v.3, n.1, p. 1-15, 1993.

HILL, P.; ORTH, M.; Bone remodeling. **British J. Orthodontics**, v. 25, p. 101-107, 1998.

HONDA, T. et al.; Post-composition control of hydroxyapatite in an aqueous medium. **J. Mater. Sci.: Mater. Med.**, v.1, n.28, p.114-117, 1990.

JUNQUEIRA L. C. U.; CARNEIRO J.; Histologia Básica. V. 01, **10ª edição**, p.103, 2004.

KATTI, K.S.; Biomaterials in total joint replacement: colloids and surfaces B. **Biointerfaces**. v.39, n.17, p.133-142, 2004.

KANAZAWA, T.; Inorganic Phosphate Materials. **Kodansha** . p.224, 1989.

KANDORI, K.; YASUKAWA, A.; ISHIKAWA, T.; Preparation and Characterization of Spherical Calcium Hydroxyapatite. **Chem. Mater.**, 1, v.1, p.26-32, 1995.

KAWACHI, E.Y.; **Fosfatos de cálcio: porosidade, potencial de interface e comportamento in vivo**. 1997. p.53. Campinas, Programa de Pós-Graduação em Química, UNICAMP, Dissertação de Mestrado.

KAWACHI, E. Y.; BERTRAN C. A.; REIS, R. R. dos.; ALVES, O. L.; Biocerâmicas: Tendências e Perspectivas de uma Área Interdisciplinar. **Química Nova**. v.4, n.23, p.518, 2000.

KNOPLICH, J.; **Prevenindo a Osteoporose: Orientações para Evitar Fraturas**. São Paulo: Ibrasa, n.14, p.78, 1993.

LACERDA, K. A.; LAMEIRAS, F.S.; SILVA, V.V. Síntese e caracterização de matrizes porosas de hidroxiapatita para aplicação como fontes radioativas em braquiterapia Rem: **Rev. Esc. Minas**, v. 59, n. 2, p.217-223, abr./jun. 2006.

LEEuw, N. H.; Density functional theory calculations of local ordering of hydroxy groups and fluoride ions in hydroxyapatite. **Journal of Owner Societies**. v.4, n.108, p.3865-3871, 2002.

LEGEROS, R. Z.; LEGEROS, J. P.; Phosphate minerals in human tissues. In: phosphate minerals. **J.O Niagru and P.B. Moore.Eds.** v.8, n.37, p.351-385, 1984.

LEGEROS, R. Z.; **Calcium phosphate in oral biology and medicine**. São Francisco: Meyers, p.98, 1991.

LERNER, E.; AZOURY, R.; Rapid precipitation of apatite from ethanolwater solution. **J. Crystal Growth**, v. 97, p. 725-730, 1989.

LIU, D.; Fabrication of hydroxyapatite ceramic with controlled porosity. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, v.8, n.21, p. 227-232, 1997.

LYNCH, S. E.; GENCO, R. J.; MARX, R. E.; Tissue Engineering. New York: **quintessence books**, p.132, 1999.

MA, Q. Y.; TRAINA, S. J.; LOGAN, T. J.; RYAN, J. A.; In situ lead immobilization by Apatite. **Environ. Sci. Technol.** v 27, n.43, p. 1803-1810, 1993.

MISCH, C.E.; Density of bone - Effect on treatment plans, surgical approach, and progressive loading. **Int J Implant**. v.6, n.3, p.23-31, 1990.

MOREIRA, A. S. B.; PASTORELI, M. T.; DAMASCENO, L. H. F. et al.; Influence of dimensions of hydroxyapatite granules upon bone integration: an experimental study. **Acta ortop. Bras.** v.11, n.4, p. 240-250, 2003.

MOSTAFA, N. Y.; Characterization, thermal stability and sintering of hydroxyapatite powders prepared by different routes. **Materials chemistry and physics**, 2005.

MRG.; Latin America market for orthopedic devices, **Millenium Research Group**, Toronto, Canadá, 2004.

NEVES, E.; **Morfologia de recobrimentos cerâmicos e cultura de células osteoblásticas para aplicações clínicas**. 2002. 93f. Tese de Mestrado. Universidade Federal de Itajubá, Brasil.

NISHIKAWA, H. et al.; Structure and chemistry of the apatites. **Shingen Kankyo Taisaku**, v. 28, n.50, p.431-436, 1992.

NORDSTROM, E. G.; KARISSON, K. H. ; Carbonatedoped hydroxyapatite. **J. Mater. Sci.**, 1, v.3, p.182-184, 1990.

NUNES, L.M.; AIROLDI, C.; Hidrogenofosfato de titânio lamelar: síntese, troca iônica e intercalação. **Química Nova**, v.24, p.799, 2001.

OLIVEIRA, L. G.; Osteoporose: Guia para Diagnóstico, Prevenção e Tratamento. **Ed.Revinter.**, p.32, 2002.

PARRIS, G. E.; ARMOR, J. N.; Tricalcium phosphate based resorbable ceramics. **Appl. Catal.** v 78, n.1, p.45-64, 1991.

SALEH, J., et al., Obtenção e avaliação de hidroxiapatita in vivo. XVI Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais. Porto Alegre. 2004.

SEEMAN, E.; Invited review: pathogenesis of osteoporosis. **J Appl Physiol**, Austin, v.95, p. 2142-2151, 2003.

SEPÚLVEDA, P.; PANDOLFELLI, V. C.; ROGERO, S. O.; HIGA, O. Z.; BRESSIANI, J. C.; Hidroxiapatita porosa produzida através do gelcasting de espumas visando aplicações biomédicas. **Revista Cerâmica**, v.45, n.296, p.615, 1999.

SHAPOFF, C. A.; BOWERS, G. M.; LEVY, B; MELLONING, J. T.; YUKNA, R. A.; The effects of particle size on the osteogenic activity of composite grafts of allonenic freeze-dried bone and autogenous marrow. **J. Periodontol.**, v.51, n.7, p.625-630, 1980.

STEINBRECHER, L.; HAZEI, J. F.; Inorg. Nucl. Chem. **Letter**, n.4, p.559,1968.

SILVA, O. G. da. **Síntese e caracterização de híbridos inorgânicos-orgânico formados a partir de reações de sinalização da hidroxiapatita e monetita**. 2006. 06f. Dissertação (Mestrado em Química), Centro de Ciências e Tecnologia. Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa.

SILVA, M.H.P.; LIMA, J.H.C.; SOARESB, G.A.; ELIASD, C.N.; ANDRADE, M.C.; BESTF, S.M.; GIBSONG, I.R.; **Surface and Coatings Technology**, v.137, p.270, 2001.

SIMÕES, R. A. G.; **Desenvolvimento de um método analítico para doseamento de cálcio, fósforo e ião hidroxilo na hidroxiapatite**. 2008. 32f. Dissertação (Mestrado em Química), Faculdade de Ciências. Universidade de Lisboa, Portugal.

SITE DO LABORATÓRIO MERCK. Disponível em: < <http://www.carone.com/genetics> >. Acesso em: 07 de julho de 2008.

SITE NAVIBONE. Disponível em: < <http://www.navibone.com> >. Acesso em: 10 de janeiro de 2009.

SKOOG D.A.; HOLLER F.J.; NIEMAN T.A. Princípios de análise instrumental. 5ª ed. Bookman, p.25, 2002.

TEXTO DE OCLUSÃO. Disponível no site: < <http://www.oclusao.com.br> > Acesso em: 05 de janeiro de 2009.

THAMARAISELVI, T.V.; RAJESWARI, S. Biological Evaluation of Bioceramic Materials: a review. **Trends Biomater. Artif. Organs**, v. 18, n.1, p. 9-17, 2004.

TORTORA, G. J.; Corpo Humano: Fundamentos de Anatomia e Fisiologia. Artemed Editora., 4ª Edição, p. 100, 2000.

UEDA, S.; In: New Experimental Chemistry Series, Syntheses of Inorganic Compounds (III), (Chem. Soc. Jpn. Ed.), Vol. 8 Maruzen Co., p.498, 1977.

VARMA, H. K.; BABU, S. S.; Synthesis of calcium phosphate bioceramics by citrate gel pyrolysis method. **Ceramics International.**, v.31,n.4, p. 109-114, 2005.

VAN DER SLUIS I.M.; Muinck Keizer-Schrama S.M.P.F.; Osteoporosis in Childhood: Bone Density of Children in Health and Disease. **J Pediatr Endocrinol Metab**, Londres, v. 14,n. 7, p. 817-832, 2001.

WILLIAMS, D.F. Definitions in biomaterials, Progress in Biomedical Engineering. **J. Periodontol.**, v.4, n.3, p.521-524, 1987.

ANEXO A

Fichas padrões dos fosfatos de cálcio do banco de dados do JCPDS.

i) Ficha padrão 9-345 – α -Pirofosfato de cálcio – Ca/P 1,0 - α -Ca₂P₂O₇.

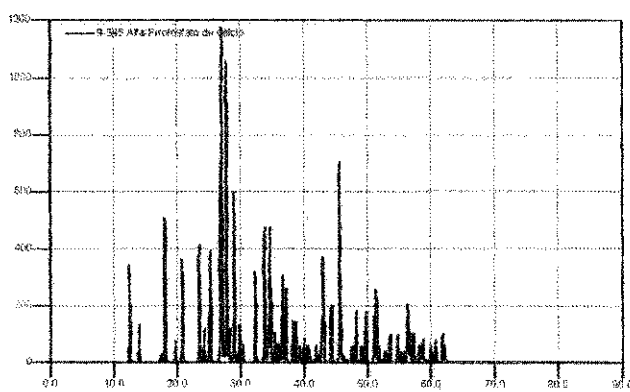


Figura 44: Ficha padrão do α -pirofosfato de cálcio.

Fonte: Banco de dados do JCPDS.

ii) Ficha padrão 9-346 – β -Pirofosfato de cálcio – Ca/P 1,0 - β -Ca₂P₂O₇.

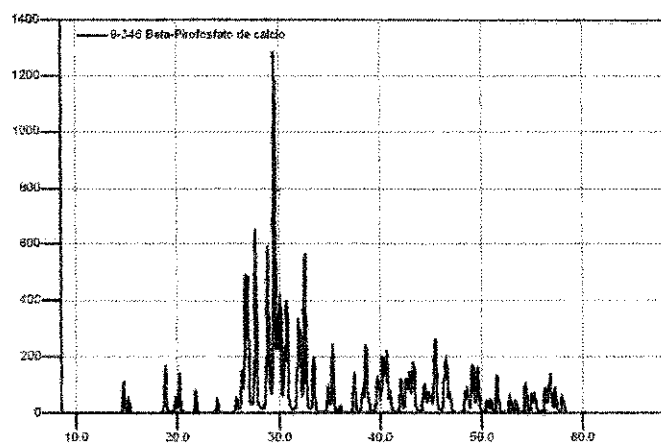


Figura 45: Ficha padrão do β -pirofosfato de cálcio.

Fonte: Banco de dados do JCPDS.

iii) Ficha padrão 9-348 – α -Fosfato tricálcio – Ca/P 1,5 - α -Ca₃(PO₄)₂.

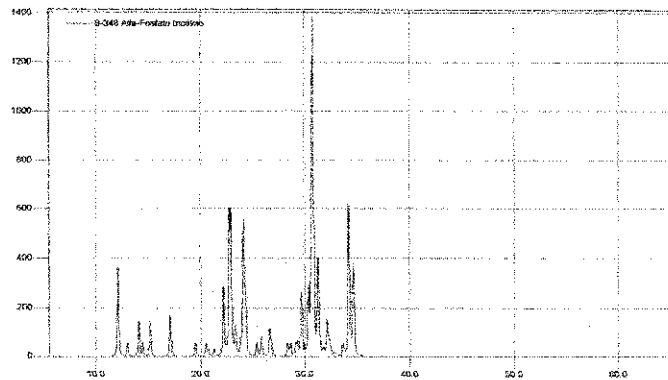


Figura 46: Ficha padrão do α -fosfato tricálcio.

Fonte: Banco de dados do JCPDS.

iv) Ficha padrão 9-432 – Hidroxiapatita – Ca/P 1,67 – Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂.

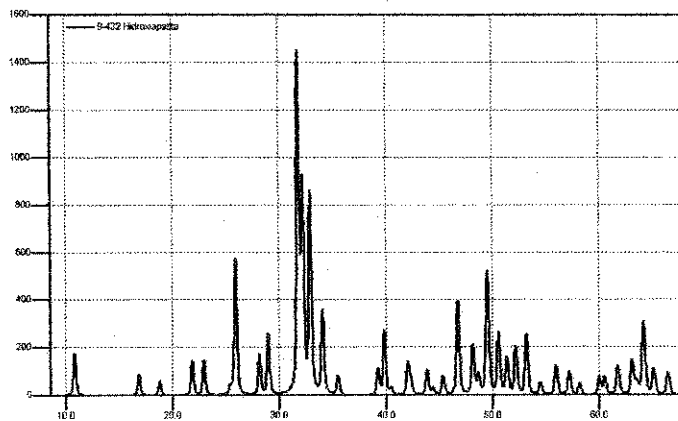


Figura 47: Ficha padrão da hidroxiapatita.

Fonte: Banco de dados do JCPDS.

v) Ficha padrão 9-080 – Monetita – Ca/P 1,0 – $\text{CaPO}_3(\text{OH})$.

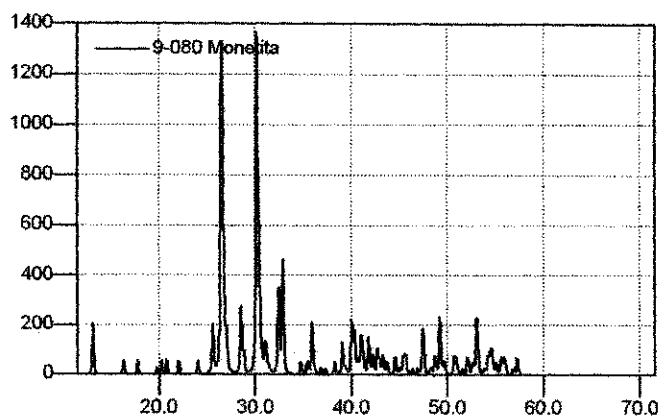


Figura 48: Ficha padrão da monetita.

Fonte: Banco de dados do JCPDS.

vi) Ficha padrão 25-1137 – Fosfato tetracálcio – Ca/P 2,0 – $\text{Ca}_4\text{O}(\text{PO}_4)_2$.

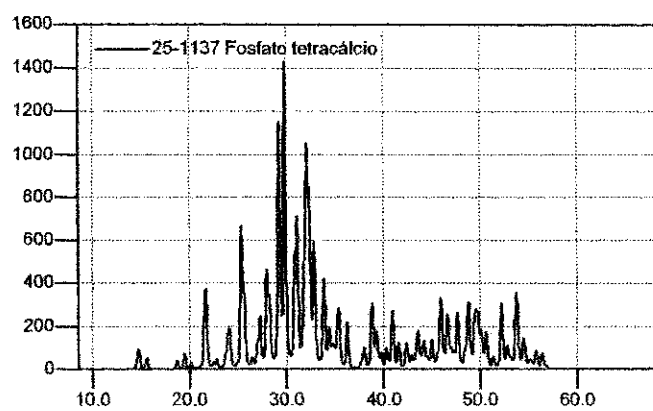


Figura 49: Ficha padrão do fosfato tetracálcio.

Fonte: Banco de dados do JCPDS.

vii) Ficha padrão 9-169 – β -Fosfato tricálcio – Ca/P 1,5 - β -Ca₃(PO₄)₂.

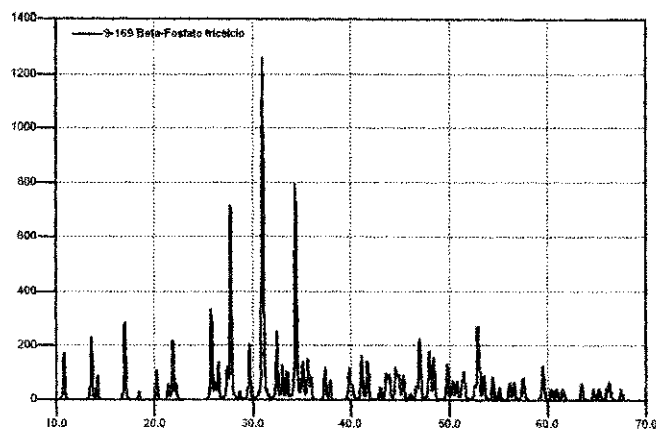


Figura 50: Ficha padrão do β -fosfato tricálcio.

Fonte: Banco de dados do JCPDS.