



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

ESCOLA DE ENGENHARIA

ENGENHARIA DE MATERIAIS



ENG 02298 – TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO

***SÍNTESE DE HIDROXIAPATITA
REFORÇADA COM ALUMINA OBTIDA
ATRAVÉS DE ASPERSÃO DE SOLUÇÃO POR
CHAMA***

*Felipe Alves Koops
00135873*

*Professor Orientador:
Dr. Carlos Pérez Bergmann*

*Co-orientador:
MSc. Diogo Kramer Topolski*

Dezembro / 2010

ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO	5
2. OBJETIVOS	7
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	8
3.1. BIOMATERIAIS	8
3.2. BIOCERÂMICAS	10
3.2.1. <i>Cerâmicas Bioativas</i>	13
3.3. MATERIAIS COMPÓSITOS	15
3.3.1. <i>Biomateriais Compósitos</i>	17
3.4. HIDROXIAPATITA	18
3.5. ALUMINA	23
3.6. SÍNTESE DA HIDROXIAPATITA-ALUMINA	29
3.6.1. <i>Método Via-Úmida</i>	29
3.6.2. <i>Aspersão de Solução por Chama</i>	30
4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	35
4.1. MATERIAIS	35
4.2. MÉTODOS	36
4.2.1. <i>Obtenção de Pós por Via Úmida</i>	36
4.2.2. <i>Obtenção de Pós por Aspersão de Solução por Chama</i>	39
4.2.2.1. <i>Aparato de Obtenção de Pós por Aspersão de Solução por Chama</i>	39
4.2.2.2. <i>Parâmetros Operacionais</i>	41
4.2.2.3. <i>Preparo da Solução</i>	41
4.2.2.4. <i>Tratamento Térmico da HA-Al₂O₃</i>	42
4.2.2.5. <i>Conformação dos Corpos-de-Prova</i>	42
4.3. CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS OBTIDOS	42
4.3.1. <i>Granulometria por Difração de Laser</i>	42
4.3.2. <i>Fases presentes por Difração de Raios X</i>	43
4.3.3. <i>Morfologia, Tamanho de Partícula e Análise Química por EDS</i>	43
4.3.4. <i>Área Superficial e Porosidade Total por BET</i>	43
4.3.5. <i>Ensaio de Dureza</i>	44
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	45
5.1. FORMAÇÃO DA HIDROXIAPATITA-ALUMINA	45

5.2. AGLOMERADOS, AGREGADOS E MORFOLOGIA	47
5.3. ENSAIO DE DUREZA	55
6. CONCLUSÕES	57
7. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS	58

RESUMO

Este trabalho de diplomação teve como objetivo o estudo e desenvolvimento da técnica de aspersão de solução por chama para obtenção de hidroxiapatita reforçada com alumina, e a caracterização desse material por diferentes técnicas. Também foi realizada uma comparação entre a aspersão de solução por chama e o método via-úmida.

A síntese de hidroxiapatita-alumina por chama foi realizada a partir de cloreto de alumínio hexahidratado – $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, acetato de cálcio P.A. – $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, fosfato de amônio bibásico P.A – $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ e ácido nítrico - HNO_3 P.A..

As reações químicas da aspersão de solução por chama resultaram na formação *in situ* de fases cristalinas para o pó como-sintetizado. A totalidade de fase cristalina foi obtida após um tratamento térmico a 900°C do pó como-sintetizado.

Na caracterização dos pós, obtidos foram utilizadas técnicas como análise granulometria por difração de laser (GDL), análise cristalográfica por difração de raios X (DRX), morfologia por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Na comparação das durezas entre os pós foi utilizado microdurômetro.

Por análise granulométrica, constatou-se um tamanho de partícula médio de $10,42 \mu\text{m}$ para o pó como-sintetizado por aspersão de solução por chama e $17,11 \mu\text{m}$ pela síntese por via úmida e $14,1 \mu\text{m}$ para o pó calcinado a 900°C . As análises por MEV confirmaram a agregação das partículas do pó sintetizado, a partir de partículas preponderantemente esféricas e algumas com morfologia irregular.

A dureza dos pós sintetizados por aspersão de solução por chama e via úmida foram de 12,606 e 17,672 HV respectivamente.

1. INTRODUÇÃO

Um conceito simples para materiais compósitos seria o de um composto de duas ou mais fases distintas, ou seja, um material heterogêneo. O principal objetivo em se produzir um compósito é de combinar diferentes materiais para produzir um único dispositivo com propriedades superiores às dos componentes unitários.

O desenvolvimento de biomateriais mostra-se fundamentalmente importante, no sentido que desse desenvolvimento prescreve-se uma melhoria no nível de vida das pessoas, representada por um aumento na expectativa de vida, na saúde em geral e no bem estar da população. Dessa forma, observa-se nos últimos anos um enorme esforço no intuito de se produzir novas tecnologias nessa área.

A utilização de implantes e enxertos tem aumentado significativamente nos últimos anos, principalmente devido ao aumento da vida média da população e ao índice elevado de acidentes automobilísticos. Além do impacto financeiro, as próteses contribuem para altas taxas de mortalidade e agravos, grande número de cirurgias de revisão e dias de internação, além dos impactos negativos na qualidade de vida dos pacientes. Já o tecido ósseo tem a capacidade de regeneração com a produção de novo tecido com a mesma alta organização estrutural original. No entanto, esta capacidade regenerativa é limitada pelo tamanho da lesão. Assim, defeitos ósseos extensos, provocados por traumas, infecções, neoplasias e anomalias de desenvolvimento não se regeneram espontaneamente, representando um problema atual na medicina e odontologia. O preenchimento de defeitos ósseos com osso autógeno (do mesmo indivíduo) é uma opção de tratamento regenerativo. Entretanto, o osso autógeno tem uma disponibilidade limitada para enxertos. Substitutos apropriados e biocompatíveis para enxertos são, portanto requeridos. Outra opção é a utilização de osso alógeno (de outro indivíduo), o que geralmente não é desejável por constituir um possível vetor de doenças. Alguns biomateriais podem ser usados com sucesso para o preenchimento de cavidades ósseas na reposição de osso perdido após a remoção de um tumor ou trauma.

Os biomateriais mais empregados como substitutos ósseos são as biocerâmicas à base de fosfatos de cálcio, em particular a hidroxiapatita - $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$. A hidroxiapatita sob a forma sintética vem sendo bastante utilizada por ser um material bioativo (AFSHAR *et al.*, 2003; AOKI, 1991), o que a torna um excelente biomaterial para implantes de longa permanência (LE GEROS; LE GEROS, 1990). Por causa da sua similaridade química com a fase mineral dos tecidos ósseos, ela favorece o crescimento ósseo nos locais onde se encontra, fenômeno chamado de osteocondução, estabelecendo ligações de natureza química com o tecido ósseo, sendo que as células não distinguem entre a hidroxiapatita e a superfície óssea. (AFSHAR *et al.*, 2003; AOKI, 1991; HENCH, 1997; SAERIA *et al.*, 2003).

Reforços cerâmicos de alumina são adicionados a matrizes cerâmicas objetivando o aumento da tenacidade desses materiais. Existem muitas aplicações para alumina em implantes intra-ósseos em odontologia e em próteses de quadril em ortopedia: juntas de tornozelo, cotovelo, ombro, pulso e dedos; em cranoplastia e na reconstrução das paredes orbitais; em implantes cocleares no caso de surdez profunda; em reconstrução bucomaxilofacial; na substituição de ossículos do ouvido médio entre outras.

A relação entre os parâmetros de processos de síntese de partículas de hidroxiapatita e as características microestruturais e morfológicas é importante fator para a ampliação da aplicação destes biomateriais, notoriamente quando existem possibilidades de agregar outros constituintes, como a alumina, agora no âmbito de materiais compósitos, para que as propriedades de interesse se intensifiquem. É nesse contexto que o presente trabalho se insere.

2. OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho constitui-se na obtenção e caracterização de pós de hidroxiapatita reforçada com alumina através aspersão de solução por chama e a comparação com a técnica de via-úmida.

Como objetivos específicos, foram desenvolvidos os seguintes trabalhos investigativos:

- preparação da hidroxiapatita-alumina para síntese de pós de alumina por aspersão de solução por chama;

- tratamento térmico dos pós obtidos;

- caracterização física, mineralógica e morfológica da hidroxiapatita-alumina sintetizada, pela utilização das técnicas de: i) difração de raios X; ii) microscopia eletrônica de varredura; iii) granulometria por dispersão de laser; iv) EDS para os elementos presentes v) BET para a determinação da área superficial.

- comparação entre o método via-úmida e aspersão de solução por chama com medidas de microdureza.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Biomateriais

A utilização de biomateriais data de antes das civilizações antigas. Olhos, orelhas, dentes e narizes artificiais foram encontrados nas múmias egípcias. Chineses e indianos utilizaram ceras, colas e tecidos na reconstrução de partes perdidas ou defeituosas do corpo. Durante séculos, o avanço dos materiais sintéticos, técnicas cirúrgicas e métodos de esterilização têm possibilitado o uso de biomateriais. Hoje em dia, a prática médica utiliza um grande número de dispositivos e implantes. Biomateriais em forma de implantes (sutura, placas de fixação, implantes de quadril, ligamentos, enxertos vasculares, válvulas cardíacas, lentes intra-oculares, implantes dentários, etc.) e dispositivos médicos (marca passos, biosensores, coração artificial, tubos sanguíneos, etc.) são amplamente utilizados para repor e/ou restaurar a função do órgão ou tecido traumatizado ou degenerado, para ajudar na cura, melhorar a função, corrigir anomalias e assim melhorar a qualidade de vida do paciente (RAMAKRISHNA, 2001).

A ciência dos biomateriais, segundo Ratner (1996), é o estudo da aplicação de materiais para a solução de problemas da biologia e medicina e é um campo caracterizado por necessidades médicas, pesquisa básica, desenvolvimento tecnológico avançado, considerações éticas, envolvimento industrial e regulamentação federal.

Os biomateriais utilizados podem ser divididos em duas categorias: biológico e sintético. Os materiais biológicos são compostos por polipeptídios (proteínas), polissacarídeos, ácido nucléico, poliéster, HA ou suas composições (IKADA, 2002). A Tabela 3.1 apresenta a classificação dos biomateriais.

Vantagens inigualáveis dos materiais biológicos sobre os sintéticos são as suas excelentes atividades fisiológicas como a adesão seletiva das células (por exemplo, colágeno e fibrina), similar propriedade mecânica com os tecidos naturais (por exemplo, válvula cardíaca animal e vaso sanguíneo) e a biodegradabilidade (por exemplo, gelatina e quitina). Entretanto, similar ao material sintético, materiais biológicos possuem muitas

deficiências incluindo o risco de infecção viral, reação antigênica, suprimento instável de material e deterioração que acompanha o longo prazo de implantação. A biodegradabilidade do material biológico poderá ser vantajosa ou desvantajosa e depende da sua aplicação biomédica.

Tabela 3.1 - Classificação de biomateriais segundo a procedência (HENCH,1993).

Material orgânico			Material Inorgânico	
polipeptídeo	polissacarídeo	poliéster	fosfatos	carbonatos
Colágeno Gelatina Fibrina Albumina Seda de fibroína	Celulose Amido Dextran Quitina Quitosana Hyaluronate Alginate Agarose	Poli(2-hidroxibutirato) (PHB)	Hidroxiapatita [Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ (OH) ₂] Fosfato tricálcio [Ca ₃ (PO ₄) ₂]	Carbonato de cálcio [CaCO ₃]

Segundo Park (1980), a palavra biomaterial pode ser interpretada de duas maneiras: primeiro, como material biológico como tecidos e madeiras; e segundo, como material de implante que repõe a função do material biológico.

Para Kawachi (2000), os materiais utilizados na substituição de ossos enquadram-se em uma classe denominada de biomateriais e devem apresentar propriedades físicas e biológicas compatíveis com os tecidos vivos hospedeiros, de modo a estimular uma resposta adequada dos mesmos. Os materiais sintéticos utilizados para esses fins podem ser metais, polímeros, compósitos, cerâmicos e vidros, como mostra a Tabela 3.2.

Em geral, os biomateriais não devem ter uma resposta do tecido hospedeiro e, para tanto, devem se assemelhar quimicamente ao mesmo. As características mais importantes associadas a um material que deverá substituir um tecido ósseo são a porosidade e a capacidade do material implantado de promover íons para o ambiente vizinho. Estas características são especialmente encontradas em um tipo especial de biomaterial: as biocerâmicas.

Tabela 3.2 - Aplicação dos biomateriais sintéticos (KAWACHI, 2000).

BIOMATERIAL	VANTAGENS	DESVANTAGENS	APLICAÇÕES
Polímeros			
Poliétileno PTFE Poliéster Poliuretano PMMA Silicona	Elasticidade, fácil fabricação, baixa densidade	Baixa resistência mecânica, degradação dependente do tempo	Suturas, artérias, veias; maxilofacial (nariz, orelha, maxilar, mandíbula, dente); cimento, tendão artificial; oftalmologia.
Metais e ligas			
Aço inoxidável Liga de titânio Liga de cobalto cromo	Alta resistência à tração, alta resistência ao desgaste, energia de deformação alta	Baixa biocompatibilidade, corrosão em meio fisiológico, perda das propriedades mecânicas com tecidos conectivos moles, alta densidade	Fixação ortopédica (parafusos, pinos, placas, fios, hastes); implantes dentários
Cerâmica e vidros			
Alumina Zircônia Carbono Fosfatos de cálcio Porcelana Vidros bioativos	Boa biocompatibilidade, resistência à corrosão, inércia química, alta resistência à compressão	Baixa resistência à tração, alto módulo elástico, alta densidade	Ossos, juntas, dentes, válvulas, tendões, vasos sanguíneos e traquéias artificiais
Compósitos			
Fibra de carbono-Resina termofixa Fibra de carbono-termoplástico Carbono-carbono Fosfato de cálcio-colágeno	Boa biocompatibilidade, inércia química, resistência à corrosão, alta resistência à tração.	Difícil fabricação.	Válvula cardíaca artificial (carbono ou grafite pirolítico), implantes de juntas de joelho (fibra de carbono reforçada com polietileno de alta densidade)

3.2. Biocerâmicas

A primeira biocerâmica testada foi o gesso de Paris. Os primeiros pesquisadores tomaram por hipótese que a implantação de sais minerais de cálcio e/ou fosfatos nos defeitos ósseos poderia estimular a reparação óssea pelo suprimento de minerais

disponíveis que seriam incorporados na regeneração óssea (HULBERT et al, 1982). As biocerâmicas compõem-se de uma extensa gama de materiais, como os monocristais, policristais, vidros, vitro-cerâmicas e compósitos (HENCH, 1993).

A década de 70 marcou o início do uso mais intenso de materiais cerâmicos com propriedades que possibilitam a sua classificação como biocerâmicas. A primeira biocerâmica com uso muito difundido neste período foi a alumina densa (α -Al₂O₃) (HULBERT, 1970), que se apresenta como bioinerte.

Biocerâmicas são definidas como materiais cerâmicos projetados para alcançar um comportamento fisiológico específico e que são utilizadas como material para manufatura de dispositivos protéticos ou órgão artificial interno. De acordo com Bose et al (2002), Hench (1993) e Zavaglia (1993), aplicações de biocerâmicas para implante encontram-se nas mais diversas áreas – ortopédica, buco-maxilo-facial e odontológica, ou seja, para substituição de articulações, de dentes, reparação de patologias periodontais, reconstrução maxilofacial, substituição e estabilização da mandíbula, fusão espinhal, enxerto ósseo e suporte para enzimas.

Devido ao aumento do número de materiais cerâmicos utilizados como biomateriais e os diversos aspectos envolvidos na interação com os tecidos vivos, têm-se procurado classificá-los em diversos grupos. Assim, em termos gerais, as biocerâmicas são classificadas em bioinertes e bioativas. De acordo com a Conferência da Sociedade Européia para Biomateriais realizada na Inglaterra em 1986, o termo bioinerte não é adequado, já que todo material induz algum tipo de resposta do tecido hospedeiro, mesmo que mínima, devendo, por este motivo, ser evitado. No entanto, o termo ainda é comumente utilizado, tendo sido definido por June Wilson como sendo um material que apresenta uma resposta interfacial mínima que resulta na ligação ou na rejeição do tecido hospedeiro, formando uma cápsula fibrosa ao redor do material. Como exemplos de biocerâmicas bioinertes podemos citar a alumina (α -Al₂O₃), zircônia (ZrO₂) e dióxido de titânio (TiO₂). Por outro lado, uma biocerâmica bioativa, termo ainda aceito, é definida como aquela que induz uma atividade biológica específica. Como exemplos destas últimas destacam-se a hidroxiapatita [Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂], o fosfato tricálcico [Ca₃(PO₄)₂] e os biovidros (KAWACHI,2000).

Segundo Hulbert (1982), as biocerâmicas são classificadas em três subgrupos, fundadas na reatividade química delas dentro de um ambiente fisiológico. São elas:

A) biocerâmicas bioinertes: alumina e zircônia,

B) biocerâmicas com superfície reativa: biovidro, $\text{Na}_2\text{O-CaO-CaF}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ e apatita $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3$

C) biocerâmicas reabsorvíveis: $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Os materiais cerâmicos podem ser bioinertes, que não interagem com o corpo humano, bioativos, que interagem com o corpo humano ligando-se fortemente aos tecidos, ou reabsorvíveis, quando acabam sendo consumidos pelo organismo após determinado período.

As cerâmicas podem ser agrupadas em 3 classes, que são: inertes, porosas e bioativas, de acordo com a resposta desenvolvida na interface osso/implante (HENCH,1993). Para três tipos de respostas existem diferentes meios que possibilitam a adesão do sistema musculoesquelético e estas dependem do tipo de material do implante e são classificadas de acordo com a Tabela 3.3.

Tabela 3.3 - Classificação de biocerâmicas (HENCH,1993).

Tipo de biocerâmica	Tipo de fixação	Descrição da adesão	Materiais
Praticamente inerte	Morfológica	Crescimento ósseo nas irregularidades da superfície com ação de adesivo ou por pressão conveniente no defeito ou vazio.	Monocristais e alumina policristalina, zircônia.
Porosa para intracrescimento	Biológica	Ocorre o intracrescimento ósseo, com fixação mecânica do osso no material.	Alumina policristalina porosa e metais revestidos com hidroxiapatita.
Superfície reativa	Bioativa	Adesão química diretamente com o osso.	Vidros bioativas ou hidroxiapatita.

Uma das primeiras restrições do uso clínico das biocerâmicas está certamente relacionada com a vida útil sob o complexo estado de tensão atuante, a qual geralmente manifesta uma lenta propagação de trinca e fadiga. Manifestações estas que acarretam em fracasso de muitas das aplicações clínicas (HENCH, 1993).

A tenacidade à fratura de um corpo sinterizado constituído de 100% de HA apresenta-se em torno de $1,1\text{MPa}\cdot\text{m}^{-2}$, já em compósitos são relatados em contribuições científicas valores de até $2,8\text{MPa}\cdot\text{m}^{-2}$, valor este que amplia em muito as possibilidades de aplicação em implantes estruturais (MATSUNO et al, 1996).

3.2.1. Cerâmicas Bioativas

O termo bioatividade foi usado primeiro para descrever a habilidade que certas composições de vidros, desenvolvidas no fim da década de 60 e início da de 70, têm de se ligarem ao tecido ósseo circundante ao implante, induzindo a formação de uma camada de HA em sua superfície. Hoje, sabe-se que outros materiais cerâmicos como a HA sintética, o fosfato tricálcio sinterizado e algumas vitro-cerâmicas também podem ser bioativos sob certas condições de síntese (ANDRADE e DOMINGUES, 2006).

Materiais artificiais implantados geralmente são encapsulados por tecidos fibrosos ou colágeno. Esta é uma reação normal para proteção do corpo de substâncias estranhas e os materiais implantados são, conseqüentemente, isolados ao redor do tecido ósseo e não ocorre a ligação com o tecido vivo (OHTSUKI et al, 2007).

A habilidade da cerâmica bioativa de criar uma forte união ao redor do tecido ósseo é atribuída a um complexo mecanismo de troca de íons, formação de sílica gel e precipitação de camadas de HA na sua superfície quando estão em contato com fluídos do corpo. A camada de HA mostra ser muito eficiente em promover a osseointegração do implante.

Além disso, foi descoberto recentemente que os produtos da dissolução do vidro bioativo exercem um efeito positivo na manifestação de características genéticas, regulando a osteogênese (BROVARONE *et al.*, 2006).

Sabe-se que a superfície de uma cerâmica bioativa (CBA) 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. As espécies iônicas inorgânicas dissolvidas no plasma, uma solução saturada em relação aos fosfatos de cálcio, apresentam um grande potencial de precipitação neste meio. Apesar desta condição metaestável para que ocorra a precipitação do fosfato de cálcio, a superfície do material tem que induzir uma nucleação heterogênea, seguida pelo crescimento de uma camada de HA (ANDRADE, DOMINGUES, 2006).

O titânio metálico e suas ligas são amplamente utilizados na reconstrução ortopédica por causa da sua excelente biocompatibilidade. Prótese de quadril e implante dentário de titânio metálico e sua liga são clinicamente utilizadas em pacientes. Recentemente foi descoberto que o titânio e sua liga podem formar uma camada bioativa com o tecido ósseo após ele ser submetido a uma modificação da superfície, como tratamento térmico alcalino e oxidação anódica. Entretanto, as propriedades mecânicas do metal são muito maiores que do tecido ósseo, que pode induzir concentração de tensão ao redor do implante e resultar numa falha do implante, mesmo que a mesma seja recoberta por uma camada de material bioativo. Assim, é muito importante o desenvolvimento de materiais bioativos com propriedades mecânicas análogas ao osso cortical humano (YANG et al, 2006).

Os vidros bioativos também são estudados intensamente e são conhecidos por poderem se depositar diretamente ao osso através da nova camada de apatita formada na interface. Eles são mais dissolvíveis e possui maior habilidade de formar ossos do que a HA sintética, que é devido a sua rápida reação superficial inicial com o fluido ósseo (LEE e KIM, 2006). Segundo Macedo (2004), os vidros bioativos ajudam na regeneração óssea e recuperação clínica, com melhores resultados que outros materiais. Este material mostrou ainda a propriedade de osteocondutividade e formação de osso na interface biocompatível para migração óssea e possibilitar que a superfície bioativa seja colonizada por células osteogênicas livres na ferida da cirurgia.

3.3. Materiais Compósitos

Um material compósito é aquele originado da combinação de dois ou mais materiais distintos para obtenção de um terceiro com propriedades particulares. Um deles é denominado matriz e o outro é conhecido como reforço. Ao misturar esses dois materiais, obtém-se o material compósito.

Normalmente essa mistura de materiais tem o propósito de alcançar propriedades específicas que resulta em um grande número de aplicações. O compósito resultante, em geral, dentro de uma determinada faixa de composição percentual de reforço, possui propriedades mecânicas superiores às matérias-primas inicialmente misturadas, tornando-se principal justificativa de se fabricá-los (MIRACLE e DONALDSON, 2001).

Devido a esses resultados serem favoráveis para essa classe de materiais e acompanhado do grande avanço na ciência e tecnologia em novas descobertas, surgiram então, em meados de 80, os materiais compósitos de matriz-cerâmica (CMC). Seu primeiro emprego foi em revestimento de jatos da aeronave F414, também conhecidas como aeronaves F-18E/F (MIRACLE e DONALDSON, 2001) e nessa aplicação pode-se dizer que esses compósitos de matriz cerâmica ofereciam grande resistência a altas temperaturas, peso reduzidos das peças, baixa emissão de ruído, redução no custo ou elevada vida útil, baixa fluência nas peças utilizadas como combustores ou turbinas de jatos (OHNABE *et al.*, 1999).

Embora muitas cerâmicas fabricadas com uma única matéria-prima apresentarem propriedades intrínsecas, seu principal problema na aplicação em motores de aeronaves foi o comportamento extremamente frágil se comparado a essa nova classe de materiais desenvolvida. Esses novos materiais constituídos de mais de um componente apresentavam uma resistência significativa à fragilidade (MIRACLE e DONALDSON, 2001).

Com isso, novas aplicações dos materiais compósitos matriz-cerâmica foram testadas, sobressaindo principalmente em peças de automotores ou de locomotivas. Seu sucesso nessas aplicações foi devido a grande redução do peso final desses meios de transportes e com isso um sistema de freio muito mais eficiente pode ser observado (MIRACLE e DONALDSON, 2001).

De acordo com os tipos de matérias-primas utilizadas para se produzir um material compósito, pode-se classificá-los como: compósitos de matriz-orgânica (CMO's), compósitos de matriz-metálica (CMM's) e compósitos de matriz-cerâmica (CMC's).

Outro critério de classificação muito empregado é quanto à forma e disposição do reforço, podendo ser em fibras contínuas (Figura 3.1-a), em whiskers (Figura 3.1-b), partículas de reforço (Figura 3.1-c) e em trama-urdume (Figura 3.1-d). Geralmente para se obter uma melhora útil nas propriedades, deve se haver uma fração em volume de reforço significativa (MIRACLE e DONALDSON, 2001).

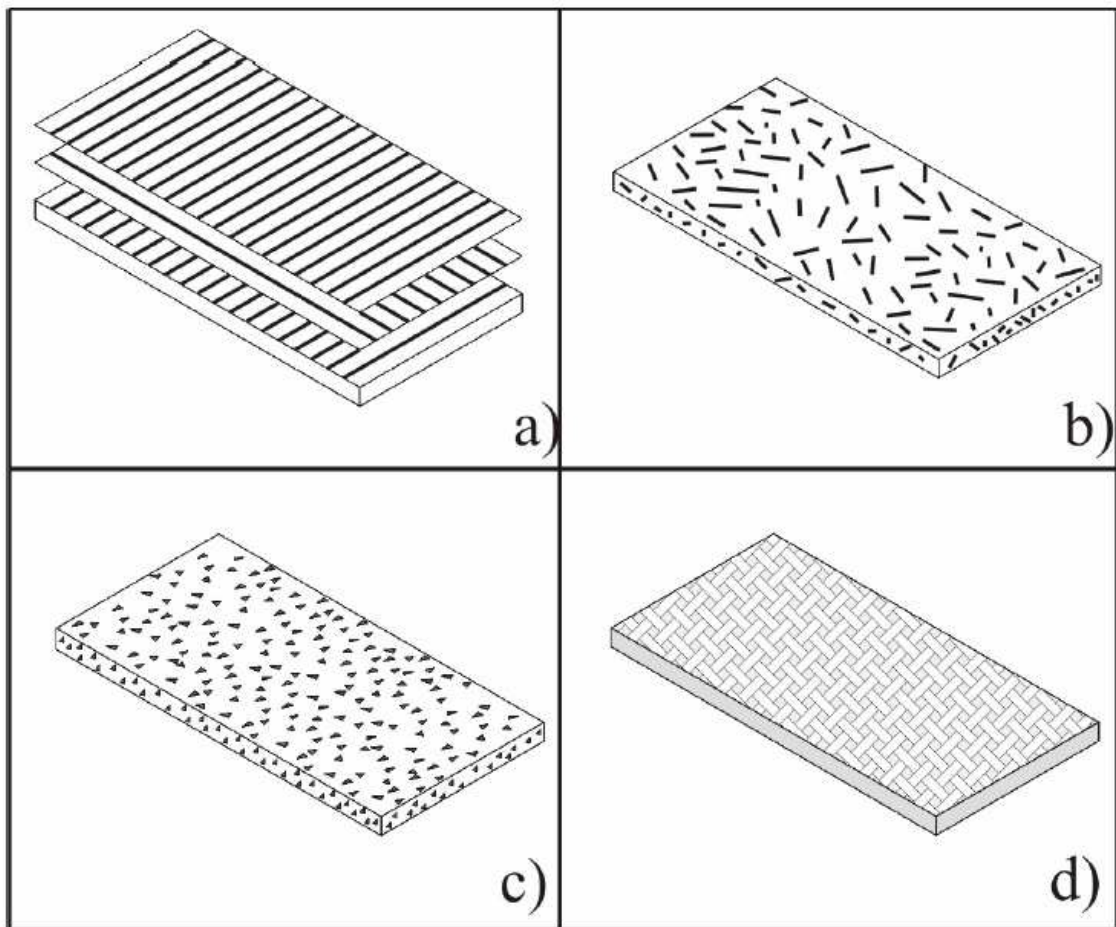


Figura 3.1 - Classificação quanto à forma e disposição do reforço: a – fibras contínuas; b – dispersão de *whiskers*; c – dispersão de partículas; d – fibras em trama-urdume (Amateau, 1998).

Os compósitos de matriz cerâmica (CMC's) receberam muito interesse desde os anos oitenta pelo alto desempenho estrutural principalmente quando aplicados em altas temperaturas. Essa classe de combinação é assunto em muitos programas de pesquisa resultando em produtos de tecnologia de ponta, destacando-se nas empresas de geração de energia e componentes para aplicações espaciais (MIRACLE e DONALDSON, 2001).

O maior interesse em se desenvolver compósitos de matriz-cerâmica é o de alcançar as propriedades estruturais solicitadas em temperaturas operacionais elevadas (AMATEAU, 1998) e atualmente são materiais alternativos disponíveis (MIRACLE e DONALDSON, 2001).

O avanço nos métodos de fabricação e avaliação desses materiais ainda está em aperfeiçoamento, pois existem muitas variedades de matrizes e reforços cerâmicos bem como os métodos usados para sua fabricação (MIRACLE e DONALDSON, 2001).

As características mecânicas dos compósitos cerâmicos são profundamente influenciadas pelos mecanismos de resistência e tenacidade. Para projetá-los é necessário um conhecimento prévio dos constituintes (propriedades e formas), mecanismos de reforços entre a interface da matriz com o reforço. É de fundamental importância também saber que o método de produção pode ter significativo impacto sobre propriedades mecânicas e físicas finais (AMATEAU, 1998; TRAVTZKY, 1998).

3.3.1. Biomateriais Compósitos

As tecnologias modernas exigem que novos materiais tenham um conjunto de propriedades cada vez mais inusitado. Em alguns casos, cerâmicas, polímeros e ligas metálicas não conseguem satisfazer tais especificações. Entretanto, através da combinação de diferentes materiais na mesma estrutura, é possível suprir tais necessidades. Como no caso dos biomateriais, a definição de material compósito ainda não possui uma única convergência.

De maneira ampla, podem-se entender os materiais compósitos como uma mistura física de dois ou mais materiais, combinados para formar um novo material de engenharia útil com propriedades diferentes aos componentes puros, podendo ser obtidos por combinações entre metais, cerâmicas ou polímeros. Callister (2002) define os materiais compósitos como qualquer material multifásico que exiba uma proporção significativa das propriedades de ambas as fases que o constituem, de tal modo que é obtida uma melhor combinação de propriedades, são superiores às propriedades dos seus componentes individuais.

No caso dos materiais compósitos atuarem como biomateriais, existem duas exigências principais para que o seu uso seja possível: cada fase ou constituinte deve ser biocompatível e a área interfacial das fases deve ser estável no meio corporal em que será utilizado o biomaterial compósito.

As principais aplicações dos biomateriais compósitos são como materiais de restauração dental, materiais de implantes ósseos, cimentos acrílicos e de fosfatos de cálcio, elementos articulares e implantes intervertebrais. Os principais problemas associados ao uso de biomateriais compósitos estão no fato de que como são empregados dois ou mais materiais, existe uma maior probabilidade de que ocorram reações teciduais adversas. Além disso, em alguns casos, o reforço utilizado possui o tamanho da célula, o que pode implicar em uma ingestão celular (fagocitose) com posterior transporte para o sistema linfático.

Também é importante destacar que quando é utilizado um biomaterial compósito degradável (absorvível), é necessário considerar a sua taxa de degradação, bem como a ligação matriz – reforço e biocompatibilidade dos produtos de degradação.

3.4. Hidroxiapatita

A hidroxiapatita (HA) é um fosfato de cálcio hidratado $[Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2]$, componente majoritário (cerca de 95%) da fase mineral dos ossos e dentes humanos, sua razão Ca/P é 1,67. A hidroxiapatita é o material utilizado pelos vertebrados para compor o esqueleto, devido à sua capacidade de atuar como reserva de cálcio e fósforo. A palavra

hidroxiapatita é formada pela junção das palavras *hidroxi* e *apatita*. Hidroxi refere-se ao grupo hidroxila (OH) e apatita ao nome do mineral de fosfato de cálcio.

“Apatita” é um termo geral para minerais cristalinos com a composição de $M_{10}(ZO_4)_6X_2$. Muitos elementos ocupam as posições M, Z e X. Abaixo são apresentados alguns exemplos (AOKI, 1991).

M = Ca, Sr, Ba, Cd, Pb;
Z = P, V, As, S, Si, Ge, CO₃;
X = F, Cl, OH, O, Br, CO₃;

Minerais naturais de compostos de apatita são encontrados em rochas ígneas (especialmente pegmatitas) e em rochas de cálcio metamórfico, já as apatitas biológicas são encontradas em ossos e dentes de vertebrados (AOKI, 1991). As apatitas biológicas, que são denominadas de hidroxiapatita-cálcio, diferem da hidroxiapatita pura na estequiometria, composição e outras propriedades físicas e mecânicas. As hidroxiapatitas puras ou estequiométricas não estão presentes em sistemas biológicos. As hidroxiapatitas biológicas têm sido descritas como apatitas deficientes de cálcio, não estequiométricas, impuras, ou apatitas contendo carbonatos. Apatitas deficientes de cálcio sintéticas não são encontradas em sistemas biológicos.

A estrutura da hidroxiapatita pertence ao sistema hexagonal, grupo espacial P63/m (caracterizado por um eixo C de 6 unidades perpendiculares a 3 eixos equivalentes mantendo um triângulo de 120°), com dimensões de célula cristalina de $a = 9,423$ e $c = 6,875$ Å. Esses valores das dimensões de célula unitária valem para hidroxiapatita mineral ou hidroxiapatita pura preparada por reação em estado sólido ou precipitação e sinterização a 1100°C. A célula unitária de hidroxiapatita tem seis grupos PO_4^{-3} , cinco grupos Ca^{+2} e dois grupos OH^- (LE GEROS, 1990; LE GEROS, 1991). A estrutura cristalina da hidroxiapatita é mostrada na Figura 3.2. Na Figura 3.3, são mostrados os padrões de difração da hidroxiapatita e vários outros tipos de apatita incluindo, o osso humano e esmalte..

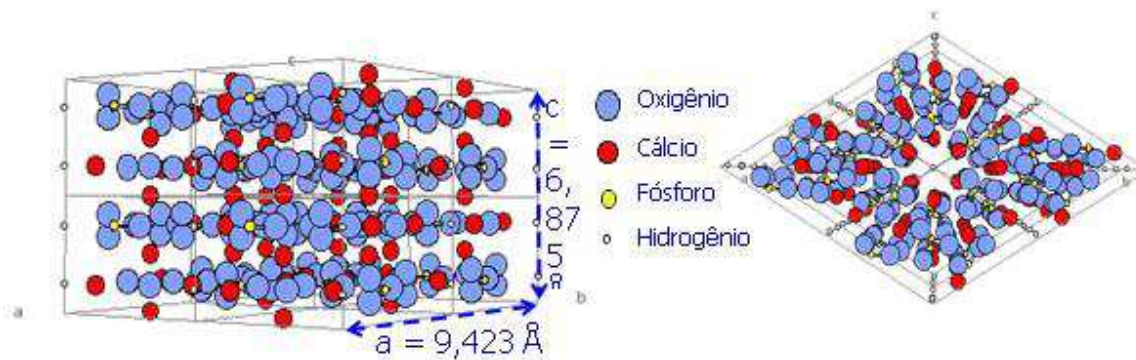


Figura 3.2 - Estrutura cristalina da hidroxiapatita (AOKI, 1991).

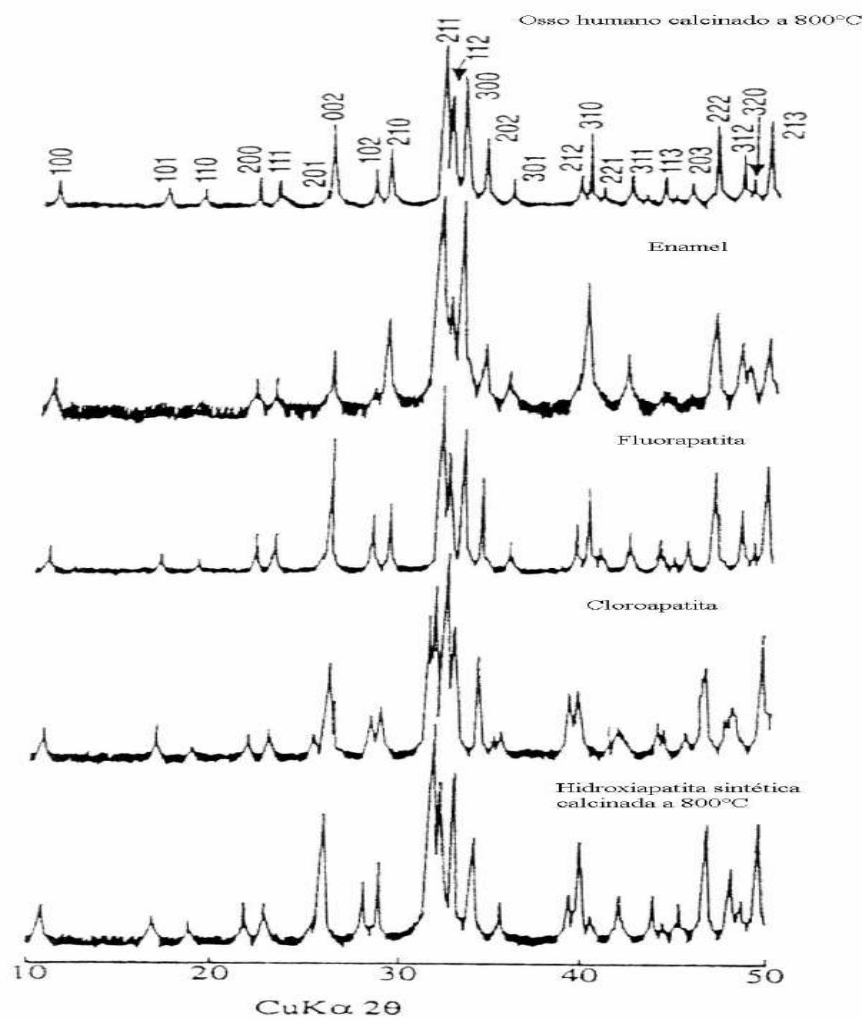


Figura 3.3 - Padrão de difração da hidroxiapatita (AOKI, 1991).

A hidroxiapatita é solúvel em soluções ácidas, enquanto que em soluções alcalinas ela se apresenta insolúvel, e fracamente solúvel em água destilada. Porém, a solubilidade da hidroxiapatita em água destilada aumenta com a adição de eletrólitos. Além disso, a solubilidade da hidroxiapatita modifica-se na presença de aminoácidos, proteínas, enzimas e outros compostos orgânicos. A solubilidade da hidroxiapatita sintética é extremamente baixa, sendo que para hidroxiapatita sinterizada a taxa de solubilidade em tecido subcutâneo é cerca de 0,1 mg/ano. Contudo, a taxa de solubilidade depende diretamente da forma, porosidade, cristalinidade. Através dos diferentes métodos de preparo, pode-se obter hidroxiapatita desde praticamente absorvível até não absorvível em meios fisiológicos (AOKI, 1991). É importante ressaltar que a solubilidade da hidroxiapatita não cristalina – deficiente de cálcio - é menor que a hidroxiapatita pura – estequiométrica.

Devido à similaridade química da hidroxiapatita com a fase mineral dos tecidos ósseos, a hidroxiapatita é um dos materiais mais biocompatíveis conhecidos, favorecendo o crescimento ósseo para os locais em que ela se encontra (osteocondutor), estabelecendo ligações de natureza química com o tecido ósseo, permitindo a proliferação de fibroblastos, osteoblastos e outras células ósseas, sendo que as células não distinguem entre a hidroxiapatita e a superfície óssea, o que indica a grande similaridade química superficial.

A superfície da hidroxiapatita permite a interação de ligações do tipo dipolo, fazendo que moléculas de água, proteínas e colágeno sejam adsorvidos na superfície induzindo, assim, a regeneração tecidual. As principais aplicações da hidroxiapatita são reparos de defeitos ósseos em aplicações odontológicas e ortopédicas, aumento de rebordo alveolar, regeneração guiada de tecidos ósseos, reconstrução bucomaxilofacial, equipamentos percutâneos, reparo e substituição de paredes orbitais, substituição do globo ocular e extensivamente no recobrimento de implantes metálicos.

As propriedades mecânicas da hidroxiapatita, como de qualquer material cerâmico, são fortemente influenciadas pela presença de defeitos ou porosidades. Com isso, sua aplicação é fortemente influenciada por esses fatores. Para aplicação como biomateriais

porosos, são introduzidos poros (com diâmetro maior que 100 μm) na matriz cerâmica, visando possibilitar o crescimento de tecido ósseo.

O fator de Weibull (m) de implantes de hidroxiapatita é baixo na presença de soluções fisiológicas ($m = 12$), o qual representa uma baixa segurança sob carga de tração.

Devido as suas propriedades mecânicas, mostradas na Tabela 3.4, a utilização da hidroxiapatita, bem como as biocerâmicas de fosfato de cálcio, é restrita a alguns tipos de implantes. Abaixo, são mostradas algumas dessas aplicações.

- Pós;
- Peças pequenas, em locais nos quais os implantes não serão submetidos a carregamento mecânico, por exemplo, em implantes de ouvido médio;
- Fase bioativa em compósitos cerâmica bioativa/polímero;
- Reforço de ligas leves em implantes odontológicos;
- Revestimento em implantes de ligas metálicas;
- Implantes porosos com baixos níveis de carregamento, onde o crescimento ósseo atua como reforço do implante.

Tabela 3.4 - Propriedades mecânicas da hidroxiapatita sinterizada (AOKI, 1991)

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

Tabela 3.5 - Propriedades mecânicas de alguns tecidos duros (AOKI, 1991)

Material	Resistência à Compressão / MPa	Resistência à Flexão / MPa	Módulo de Elasticidade / GPa
Osso Cortical	88,3 – 163,8	88,9 – 113,8	3,88 – 11,7
Dentina	295	51,7	18,2
Esmalte Dentário	384	10,3	82,4

3.5. Alumina

Segundo Brown *et al.* (1991), a alumina é encontrada na crosta terrestre como um componente em minerais de aluminossilicatos como a bauxita. Sua principal forma de obtenção é através do processo Bayer. A bauxita é encontrada em diferentes estados de pureza e é dividida em duas classificações: mineral refratário e mineral metalúrgico.

O mineral refratário de bauxita é fornecido pela China, Brasil e Guiana através da calcinação em alta temperatura do material: diáspore ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) na China e gibsite ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) na Guiana e Brasil. Em ambos os casos a calcinação deve atuar no controle de determinadas especificações físicas e químicas, assim como na pureza da alumina obtida. Durante a calcinação, fases complexas de coríndon (Al_2O_3), mulita, silicatos e titanato de alumínio (em menor quantidade) podem ser formadas.

A bauxita, para a extração do metal alumínio, é encontrada no Brasil, Jamaica, Austrália e leste da África, contendo como principais impurezas óxido de sódio, ferro e sílica. A alumina é extraída do minério quando dissolvida em hidróxido de sódio formando uma solução de aluminato de sódio onde é separado do óxido de ferro e da sílica que saem na forma de um rejeito conhecido como lama vermelha.

A alumina pura é precipitada a partir do aluminato de sódio e calcinada para várias graduações de alumina. Aproximadamente 92% da alumina produzida por esse método é utilizada para produzir alumínio pelo processo Hall-Heront, que leva a uma grande quantidade de aplicações químicas e cerâmicas.

As aluminas de alta pureza utilizadas na indústria cerâmica e derivadas do processo Bayer são classificadas como: alumina tabular, alumina fundida e alumina especialmente calcinada.

A alumina tabular é produzida pela calcinação em alta temperatura (~2000°C) em grandes fornos rotatórios a óleo. A alumina fundida é produzida pela fusão elétrica da alumina calcinada. Ambas as aluminas contêm mais de 99,5 % de Al_2O_3 com Na_2O como a maior impureza ($\leq 0,3\%$) e porosidade menor que 5%. As aluminas tabular e fundida são utilizadas na indústria de refratários nas formas moída e graduada para uso em uma grande quantidade de produtos de alta qualidade como refratários para fundição e monolíticos em aplicações em altos fornos e na indústria petroquímica.

Os pós de alumina calcinada são a maior matéria-prima pura bruta utilizada na indústria cerâmica para aplicações eletrônicas e de Engenharia. Os pós são produzidos em uma grande quantidade de graduações para alcançar exatamente especificações químicas, tamanho de partícula e forma cristalina para atender um grande número de produtos. A quantidade normal de Na_2O proveniente do processo Bayer pode ser reduzida a quantidades específicas de sódio durante o refino e calcinação, enquanto propriedades físicas podem ser ajustadas durante a calcinação no forno rotativo e subsequentemente na moagem a seco.

Tendências atuais conduzem a tornar melhor o controle graduado da alumina visando-se produzir materiais com tamanho médio de partículas abaixo de 0,5 μm , bem como no suprimento de grãos atomizados. O processo de atomização dos pós é bastante utilizado em fábricas de materiais cerâmicos.

Um grande número de estruturas transitórias de Al_2O_3 pode ser formado no aquecimento inicial dos hidratos de alumina durante os processos de calcinação e sinterização. Entretanto, todas as estruturas são transformadas irreversivelmente para $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$ (coríndon). Esta estrutura é do tipo hexagonal e é estável em temperaturas acima de 1200°C, sendo utilizada em diversas aplicações estruturais e elétricas. A $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\gamma$ é utilizada em aplicações de catálise. Os diferentes caminhos pelos quais se obtém alumina através do processo Bayer estão mostrados na Figura 3.4, assim como as fases formadas

durante o processo. Com o aumento da pressão, tamanho de partícula e taxa de aquecimento, o diagrama se desloca para a direita (GALLAGHER, 1991).

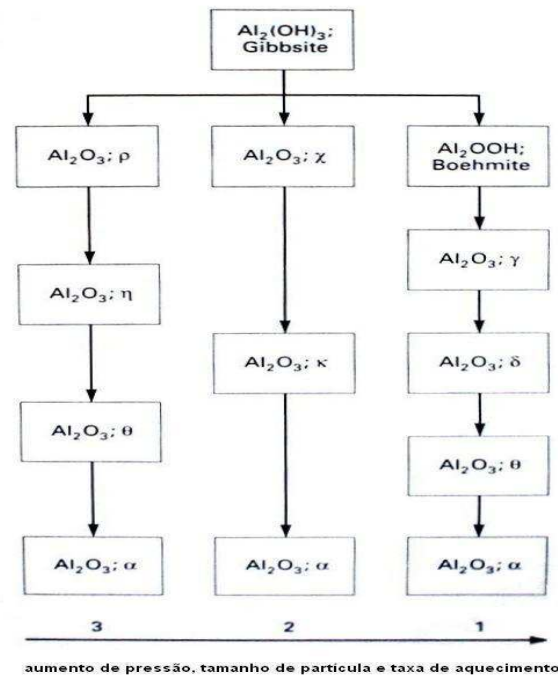


Figura 3.4 - Diagrama representando os diferentes caminhos utilizados pelo processo *Bayer* para se obter alumina (GALLAGHER, 1991).

Devido a uma forte ligação química entre os íons Al^+ e O^- (pois tem alto calor de formação (-400Kcal/mol)), a alumina tem uma estabilidade química até muito próximo do seu ponto de fusão (2050°C), a maior dureza dentre os óxidos industrialmente utilizados e alta resistência mecânica. Quanto as suas propriedades físicas e mecânicas, pode-se observar que a resistência mecânica é alta em temperatura ambiente, mas diminui bastante a partir de temperaturas acima de 1100°C. Entretanto, como o coeficiente de expansão térmica é elevado, a resistência ao choque térmico é menor que para materiais como Si_3N_4 e SiC, que também são materiais de alta resistência. A tenacidade à fratura (K_{IC}) em temperatura ambiente varia de 3,85 a 3,95MPa.m^{0,5} para uma alumina sinterizada com uma densidade relativa de 95% e tamanho de grão de 2µm. Para uma alumina prensada à quente com densidade relativa de 99,5% e tamanho de grão de 2µm, K_{IC} varia de 4,18 a

$5,9\text{MPa}\cdot\text{m}^{0,5}$ (GALLAGHER, 1991). Quanto às propriedades elétricas, a alumina é um material tipicamente isolante elétrico. A resistividade para cerâmicos de alta pureza com uma baixa concentração alcalina é maior que $10^{15}\Omega$, a temperatura ambiente.

Em relação às propriedades químicas, a alumina é quimicamente bastante estável e tem uma alta resistência à corrosão. Esse material é insolúvel em água e muito pouco solúvel em ácidos fortes e soluções alcalinas. A pressão de vapor (em KPa) é pequena inclusive em altas temperaturas: 0,13 em 2148°C , 1,33 em 2385°C e 13,3 em 2665°C .

A estrutura cristalina da alumina é característica das estruturas A_2X_3 . Nesta estrutura cristalina têm-se os ânions formando quase um sistema hexagonal de empacotamento fechado e os cátions ocupando $2/3$ dos interstícios octaédricos. Os cátions estão aproximadamente numa coordenação octaédrica. Quando estão na posição octaédrica se repelem, de modo que acabam por não estar centrado no interstício. As posições dos ânions estão também distorcidas entre 2 e 4% (GALLAGHER, 1991). A Figura 3.5 apresenta o empacotamento das estruturas de coríndon (A_2X_3).

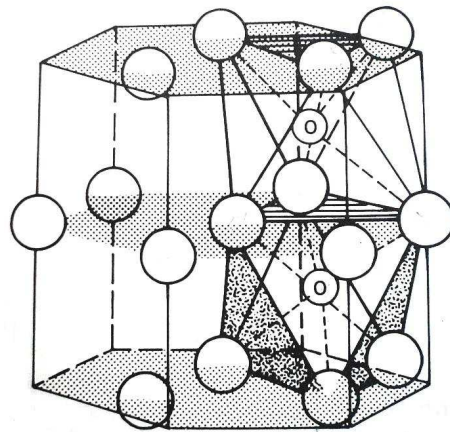


Figura 3.5 - Forma de empacotamento das estruturas A_2X_3 (coríndon) (GALLAGHER, 1991).

Assim como para os materiais cerâmicos em geral, a alumina tem muitas de suas propriedades de interesse como material para Engenharia vinculada a sua microestrutura. A perda da resistência mecânica com o aumento da porosidade é bem conhecida para os

materiais cerâmicos (KINGERY, 1976 e CALLISTER, 2005). A

Equação 3.1, de origem empírica, descreve esta relação para corpos cerâmicos à base de alumina, onde a resistência à flexão (σ_{rf}) diminui exponencialmente em função da fração volumétrica da porosidade (P). O gráfico de pontos experimentais é apresentado na Figura 3.6.

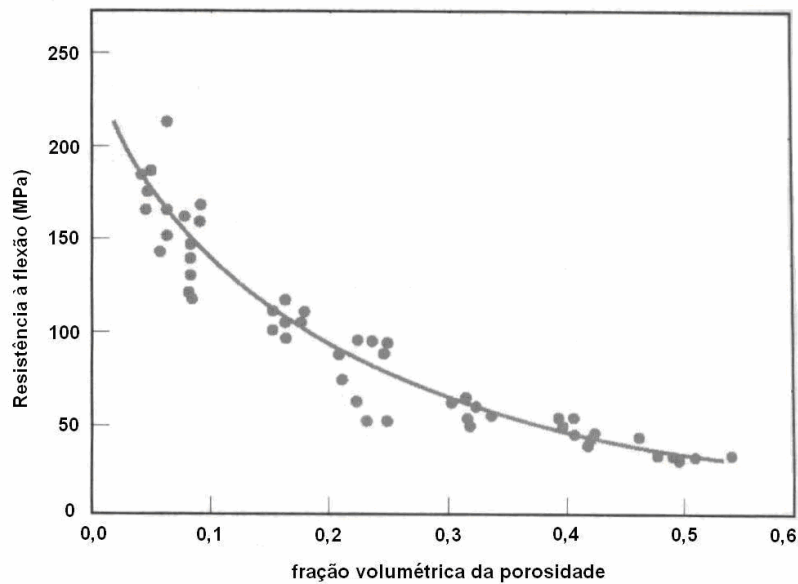


Figura 3.6- Variação da resistência à flexão de um material cerâmico à base de alumina em função da porosidade (KINGERY, 1976 e CALLISTER, 2005).

$$\sigma_{rf} = \sigma \cdot \exp(-nP)$$

Equação 3.1

Onde:

σ_{rf} = resistência à flexão do material com porosidade (MPa);

n = constante experimental;

P = porosidade (fração volumétrica).

O efeito da temperatura sobre as propriedades mecânicas da alumina pode ser sumarizado pela Figura 3.7. A temperatura provoca uma diminuição da resistência mecânica, bastante acentuada para temperaturas maiores que 1000°C. Na verdade, o gráfico da Figura 3.7 pode ser dividido em 3 áreas. Uma, até ~500°C, onde a fratura é frágil, e a resistência mecânica é determinada pelos defeitos pré-existentes. Segundo alguns autores, poderia aqui haver uma união entre defeitos localizados na superfície com outros imediatamente abaixo desta, fazendo com que a resistência mecânica caia em função do aumento do defeito principal (DAVIDGE, 1979). Uma segunda região, entre ~500°C e ~1100°C, de estabilidade da resistência mecânica. A terceira região, para temperaturas acima de 1100°C, é caracterizada pela deformação plástica ocorrente no contorno de grão, antes da clássica deformação plástica por movimento de discordâncias, a altas temperaturas (>1400°C) (DAVIDGE, 1979).

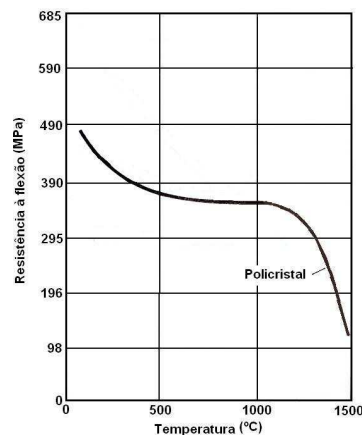


Figura 3.7 - Variação da resistência mecânica de uma alumina policristalina sem fase vítrea (Miyayama, 1991).

3.6. Síntese de Hidroxiapatita-Alumina

3.6.1. Método Via-Úmida

Esse tipo de processo é geralmente favorecido por satisfazer os requisitos para que se tenham propriedades adequadas como biocompatibilidade. Para tanto, urge um controle rigoroso para que se obtenha, com precisão, partículas com mesma estequiometria. Mesmo com esse rigoroso controle, esse método é o mais utilizado pela comunidade científica.

Uma das principais desvantagens dos métodos de síntese de pós de hidroxiapatita por via úmida é que este método, geralmente, resulta em pós com partículas aglomeradas. Os aglomerados ao se consolidarem formam grânulos, os quais apresentam uma característica indesejável para um pó cerâmico.

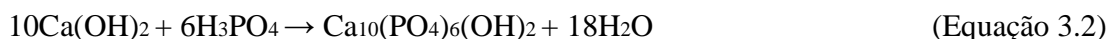
Para a preparação da apatita deficiente de cálcio sintética, cuja razão Ca/P encontra-se na faixa de 1,4 – 1,63, utiliza-se um sistema aquoso por precipitação ou hidrólise com temperaturas entre 25°C à 100°C. Já a hidroxiapatita sintética pura não é obtida por sistemas aquosos, mas por reação em estado sólido a temperaturas acima de 900°C ou hidrotermicamente a 375°C (LE GEROS, 1991).

O método via úmida é conveniente para produção de pós de hidroxiapatita com baixa ou nenhuma cristalinidade. Esse processo apresenta-se de duas formas: uma delas envolve reações de neutralização de soluções ácidas e alcalinas (A) e a outra, envolve reações entre sais de fosfato e cálcio (B).

A. Reação ácido – base

A partir desse método, pode-se obter, como produto final, partículas pequenas menores que 1µm e cristalinidade similar ao do tecido ósseo, ou seja, baixa cristalinidade. O controle dessa reação é de um grau elevado de complexidade para se obter pós de hidroxiapatita de características desejadas, pois não é fácil encontrar a proporção exata entre os íons Ca^{2+} e PO_4^{3-} na solução no processo de preparação. É de suma importância o controle da razão Ca/P, pois essa é decisiva na composição química e nas propriedades da

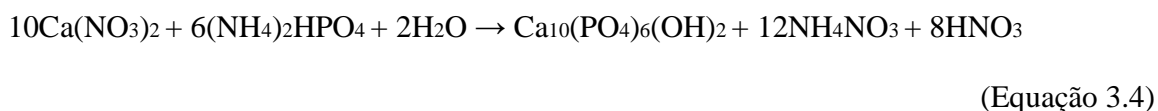
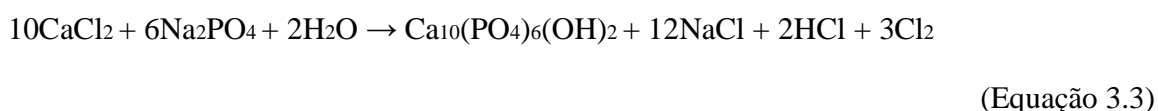
hidroxiapatita resultante (AOKI, 1991). No entanto, esse método é apropriado para a produção industrial por apresentar, como subproduto de reação, a água (KOLTHOFF, 1969). Abaixo é mostrada a equação 3.2 para a obtenção via este processo (AOKI, 1991; LE GEROS, 1991):



É importante ressaltar que esta reação envolvendo ácido fosfórico e hidróxido de cálcio é muito utilizada pela comunidade científica.

B. Reações entre sais de fosfato e cálcio

Este método permite a obtenção de partículas pequenas menores que 10 μm e baixa cristalinidade, característica similar ao tecido natural. Abaixo são mostradas as equações 3.3 e 3.4 para se alcançar a hidroxiapatita (AOKI, 1991; LE GEROS, 1991):



3.6.2. Aspersão de Solução por Chama

A tecnologia envolvendo a aspersão de uma solução em uma chama está associada à formação de finas partículas a partir da fase gasosa ou vapor em uma chama. Acredita-se que esta tecnologia tem sido praticada desde os tempos pré-históricos, conforme descrições observadas em pinturas nas paredes de cavernas na China (PRATSINIS, 1998). Esta técnica foi pioneiramente descrita por Ulrich em 1971, através da combustão de SiCl_4 em uma chama para obter pós de sílica. Como um processo de fabricação de partículas cerâmicas

esféricas de tamanho micrométrico e com estreita distribuição de tamanho, a técnica de aspersão de solução em uma chama não tem seus princípios completamente conhecidos (KANG *et al.*, 2002). Assim, poucos trabalhos foram reportados na literatura em relação ao uso desta técnica na síntese de pós de fosfato de cálcio, em especial a hidroxiapatita.

O recente interesse no desenvolvimento e estudo do processo de aspersão de solução em chama deve-se principalmente ao enorme potencial que esta técnica apresenta na produção de nanopartículas bem como devido ao baixo custo na obtenção de tais produtos (PRATSINIS, 1998; ROTH, 2007). Stark e Pratsinis (2002) citam que esta técnica é largamente empregada para a produção de negro de fumo, onde hidrocarbonetos aromáticos (óleos) são aspergidos em uma chama à base de gás natural onde metade deste óleo é queimado para que ocorra a pirólise da outra metade e assim obter o negro de fumo. Atualmente, este processo é amplamente utilizado pela indústria com o intuito de produzir em grande escala pigmentos de titânia, sílica e alumina, por exemplo. Destacam-se grandes empresas como DuPont, Cabot, Degussa, Kemira, Tioxide, Corning Glass, General Electric entre tantas outras líderes no setor químico.

Apesar de ser considerada uma técnica industrialmente consolidada, os princípios e fundamentos da síntese de partículas em um chama ainda não são completamente compreendidos. Isto se deve principalmente ao fato de que as reações químicas e a formação das partículas ocorrem em curtíssimos espaços de tempo no processo, algo em torno de segundos ou até menos. Consideram-se ainda as altas temperaturas envolvidas no processo, o que dificulta a obtenção de amostras para sua caracterização bem como desenvolvimento de modelos teóricos.

De acordo com a literatura atual, a técnica de aspersão de solução em chama envolve a formação de vapores ou um aerossol dos compostos precursores, onde estes reagem em altas temperaturas (chama) levando à formação de um pó cerâmico, tipicamente na forma de agregados. Agregado pode ser definido como um grupo de partículas que se mantém unidas devido à fortes ligações como aquelas associadas com ligações covalentes ou metálicas. As partículas primárias que compõem os agregados podem variar em diâmetro desde poucos até centenas de nanômetros, dependendo do material e dos parâmetros do processo.

Devido à elevada densidade de energia na chama, pode-se utilizar soluções precursoras em elevadas concentrações. Além disto, a temperatura na chama pode atingir valores entre 1000 a 2400°C.

O controle das características das partículas durante a síntese por chama é essencial, uma vez que as propriedades dos materiais posteriormente conformados com estas partículas dependem do tamanho, distribuição de tamanho, morfologia, grau de agregação, composição química e cristalinidade das mesmas. Qin *et al.* (2005) citam que a temperatura da chama, tamanho da partícula e estrutura cristalina são fortemente afetados pela solução precursora utilizada.

A chama desempenha um papel fundamental neste processo, onde recentemente uma grande atenção tem sido dada a esta, principalmente em termos da solução precursora, configuração da chama, tipo de precursor, temperatura e composição do oxidante. A forma da chama pode ser influenciada pelo tipo de combustível utilizado bem como pelo modo de injeção de ar. A temperatura de chama é um dos parâmetros que afeta fortemente o processo e características dos pós obtidos. Consideram-se ainda fatores como composição do gás oxidante, presença de aditivos ou dopantes, gradiente de temperatura na chama bem como existência de campo elétrico. O tempo de residência da partícula na chama é outro fator importante no processo, afetando a cristalinidade, morfologia, coalescência ou sinterabilidade do produto final.

Materiais obtidos através de síntese em chama usualmente são finas partículas primárias que se mantêm unidas por fortes ligações químicas (fusão, sinterização ou coalescência). Tipicamente, o número de partículas primárias que compreendem um agregado de partícula varia desde poucas até centenas, com tamanhos entre 1 a 500µm. Nucleação homogênea a partir de uma fase gasosa produz partículas muito pequenas em uma elevada concentração. Inicialmente estas partículas coalescem devido à colisão. Conforme ocorre o resfriamento, o processo de coalescimento da partícula esférica propriamente dita se encerra. Entretanto, as entidades individuais permanecem fixas e na presença de mais material produzido a partir da fase gasosa, tornam-se permanentemente unidas. O processo aleatório de chegada de mais partículas aumenta até um agregado, que é uma cadeia não-linear de esferas, que podem conter centenas de esferas unidas. Com o

decorrer do processo, diminuição a densidade de partículas e com declínio da temperatura, a colisão e fixação continuam, mas não há mais deposição que levam à união de partículas. Estas entidades transientes são chamadas de aglomerados. Aglomerado é um grupo de partículas que se mantém unidas por ligações fracas, como forças de van der Waals, forças eletrostáticas ou tensão superficial. A Figura 3.8 apresenta os aglomerados, agregados e partícula.

As reações entre os gases precursores, na fase gasosa, resultam em inúmeras espécies que incluem radicais, intermediários e produtos. Assim, um posterior tratamento térmico pode ser necessário para remoção de carbono, nitrogênio e oxigênio.

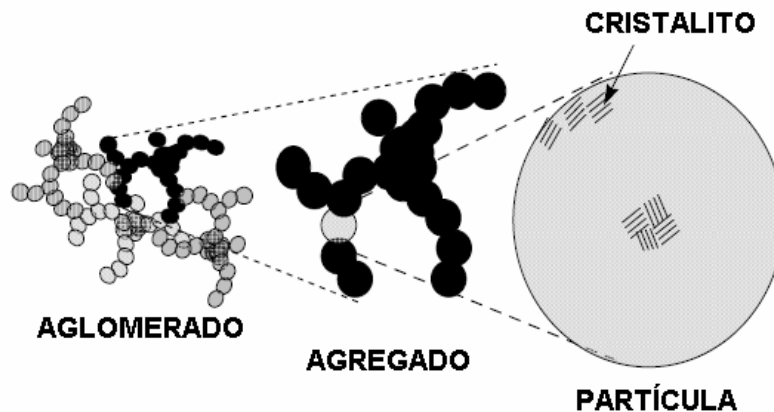


Figura 3.8 - Esquema simplificado dos aglomerados, agregados e cristalito nos pós cerâmicos obtidos pela aspersão de uma solução em chama (CABOT, 2008).

Acredita-se que esta técnica pode suprir tanto economicamente quanto tecnologicamente o atual processo de obtenção de pós de hidroxiapatita. Riman *et al.* (2002) citam que é de grande importância o desenvolvimento de métodos de baixo custo para a produção de hidroxiapatita, principalmente focados no controle preciso do tamanho de partícula, morfologia e composição química.

Além disto, tem-se como vantagem do processo de aspersão de solução em chama o fato de que as partículas produzidas no fluxo gasoso não envolvem subprodutos líquidos

gerados pelos processos químicos e, além disto, as partículas podem ser facilmente separadas do fluxo gasoso, sem nenhum processamento posterior e assim resultando num material de elevada pureza (PRATSINIS e VEMURY, 1996).

4. Procedimento Experimental

4.1. Materiais

Cloreto de alumínio puríssimo hexahidratado – $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Vetec Química – Brasil), acetato de cálcio P.A. – $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Synth), fosfato de amônio bibásico P.A – $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (Synth) e ácido nítrico - HNO_3 P.A. (Vetec Química – Brasil), com purezas respectivas de 99,5%, 99,0%, 98,0% e 65,0% foram os precursores químicos utilizados como materiais de partida no estudo da formação da hidroxiapatita reforçada com alumina.

Como material de comparação foi utilizada a hidroxiapatita gentilmente cedida pelo Laboratório de Biomateriais –LABIOMAT, onde foi adicionada a alumina calcinada APC G cedida pelo Laboratório de Materiais Cerâmicos.

4.2. Métodos

4.2.1. Obtenção de Pós por Via Úmida

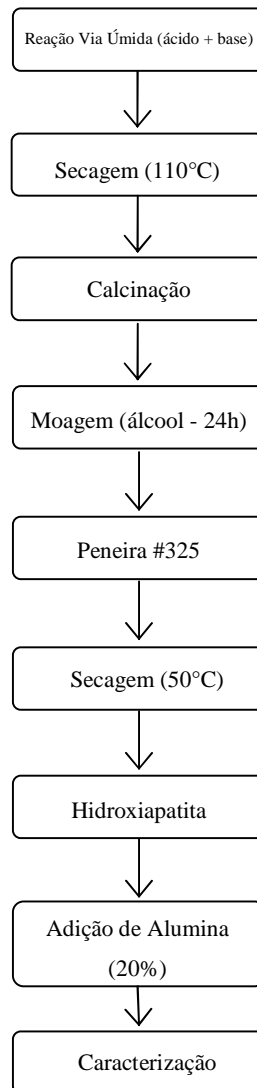


Figura 4.1 - Fluxograma das etapas de obtenção da hidroxiapatita utilizada.

O método via úmida por precipitação é o método mais empregado industrialmente e é bem discutido na literatura. As vantagens desse método são de formarem unicamente como subproduto de reação água, não sendo necessários posteriores tratamentos para

permitir a utilização como biomaterial. Além disso, os reagentes são baratos e de fácil acesso (reagentes com grau de pureza adequado).

A precipitação da hidroxiapatita, via este método se deu pela reação entre uma solução de H_3PO_4 (85% P.A – Nuclear) e uma suspensão contendo $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (P.A - Nuclear) descrita a seguir:



Há de se ressaltar que o método de precipitação utilizando-se ácido fosfórico e hidróxido de cálcio é muito empregado tanto pela comunidade científica (OSAKA et al., 1991; PAUL et al., 1990; RIGO, 1995; SHARMA et al., 1993) quanto industrialmente.

Para manter-se a razão molar Ca/P igual a 1,67, que é característica da hidroxiapatita, foram preparados 300 mL de uma solução contendo H_3PO_4 2,0M e 500 mL de uma suspensão contendo $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 2,0M (para o preparo destas utilizou-se água destilada e deionizada para evitar ao máximo contaminações, tendo em vista a aplicação deste material). Um defloculante orgânico aniônico (poliacrilato de amônio – Disperlan LA, Lambra Ltda) foi adicionado à suspensão de hidróxido de cálcio, anteriormente à etapa de envelhecimento para aumentar a dispersão das partículas na suspensão, o que permitiu utilizar-se concentração de ácido e base maiores do que as usualmente utilizadas.

Este processo de adição de defloculante não é reportado em literatura e foi desenvolvido no Laboratório de Biomateriais, com a obtenção de hidroxiapatita com as mesmas características que a obtida em concentração 0,5 M (ISHIDA et al., 2003), concentração esta normalmente máxima utilizada em dados de literatura, em virtude de que para concentrações maiores ocorre a formação da fase fosfato tricálcico (TCP).

A suspensão de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ foi colocada em um balão de vidro de fundo redondo, o qual foi mantido sob aquecimento e agitação constantes utilizando-se uma manta térmica (Fisaton) com controlador de temperatura e um agitador mecânico (IkaLabortechnik), respectivamente. À suspensão foi adicionada, a uma taxa constante, a solução de 300 mL de H_3PO_4 , esta se encontrava à temperatura ambiente. A adição foi controlada para que a taxa de adição de H_3PO_4 fosse de aproximadamente 2 mL/min. Se a velocidade de adição é suficientemente lenta, pode-se evitar a precipitação de fosfato de cálcio amorfo, obtendo-se

diretamente uma hidroxiapatita com boa cristalinidade (SECKLER et al., 1996). Segundo López et al. (1997), quando se quer alcançar um material estequiométrico, é preferível adicionar a fonte de fosfato sobre a de cálcio, assim consegue-se a nucleação direta de hidroxiapatita precedida da fase intermediária de fosfato de cálcio amorfo. O processo de precipitação dá-se em regime semicontínuo, isto é, por adição lenta dos reagentes para evitar variações bruscas nas condições de reação (SECKLER *et al.*, 1996). Durante todo o processo de adição, assim como a etapa posterior de envelhecimento, a temperatura da síntese foi mantida constante ($90^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$) assim como a agitação (± 200 rpm). Segundo Rigo (1995), temperaturas entre 70 e 90°C propiciam a formação de uma hidroxiapatita com razão mais próxima da estequiométrica.

Ao término da reação via úmida a suspensão obtida foi seca em estufa (a 110°C), desaglomerada com auxílio de um almofariz e calcinada. A temperatura escolhida para a calcinação foi de 1200°C em forno INTI Maitec, pois com tal temperatura é possível obter pós com menor área superficial específica, resultando em uma menor viscosidade aparente para suspensões com alto teor de sólido (LELIÈVRE *et al.*, 1996).

Depois de calcinado, o pó de hidroxiapatita foi moído em álcool por 24 horas para diminuição do tamanho das partículas. A escolha do álcool como meio de moagem se deu por ele possuir menor tensão superficial que a água, interagindo de maneira diferente com as partículas de HA e prevenindo a formação de aglomerados após secagem. A razão entre a massa de corpos moedores e hidroxiapatita foi de 3:1, já de hidroxiapatita e álcool foi de 1:1. Ainda antes de ir para a estufa para sua secagem a 50°C , a suspensão de álcool foi passada na peneira #325. Após ser seca a 50°C na estufa, o pó de hidroxiapatita foi desaglomerado com auxílio de um almofariz e posteriormente foi adicionada a alumina.

4.2.2. Obtenção de Pós por Aspersão de Solução por Chama

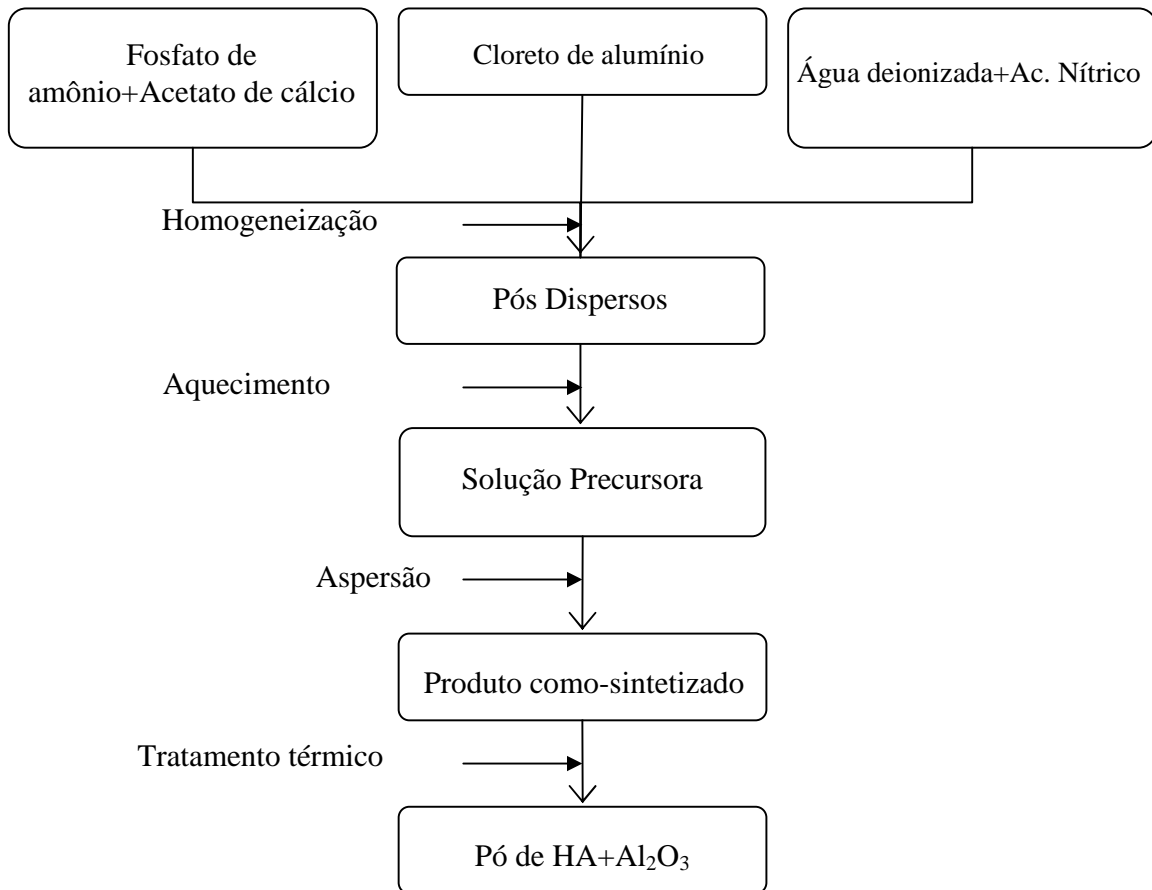


Figura 4.2 - Fluxograma de obtenção de hidroxiapatita reforçada com alumina a partir de aspersão por chama.

4.2.2.1. Aparato de Obtenção de Pós por Aspersão de Solução por Chama

A obtenção dos pós de HA-Al₂O₃ pelo processo de processo de Apersão de Solução por Chama (ASC) foi realizada pelo aparato apresentado na Figura 4.3. A solução precursora, é conduzida até um sistema atomizador tipo bico atomizador de um *spray drying* de dois fluidos, a própria e ar comprimido à pressão de 4 atm, gerando um aerossol

que é conduzido pelo fluxo de ar comprimido, até a chama piloto. A partir disto, tem-se a formação do pó que é coletado por uma capela acoplada a um sistema de filtração. O pó retirado do sistema de filtração denomina-se hidroxiapatita-alumina como-sintetizado. Deve-se destacar o fato de que a maioria dos componentes empregados no equipamento tem baixo custo.

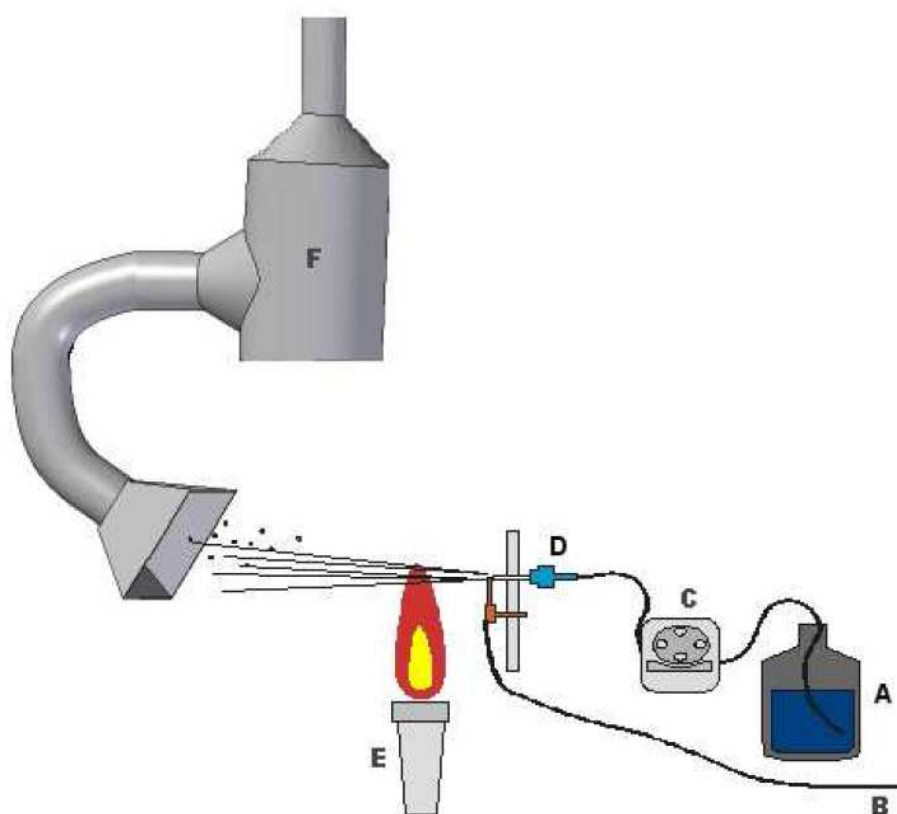


Figura 4.3 – Diagrama esquemático do aparato empregado na obtenção de HA-Al₂O₃ pela técnica de ASC. A) Solução precursora; B) Entrada de ar comprimido; C) Bomba peristáltica; D) Bico Atomizador; E) Chama piloto; F) sistema de captação.

Para o controle do fluxo da solução precursora, foi utilizada uma bomba peristáltica marca Masterflex L/S, fabricada pela COLE-PARMER INSTRUMENT COMPANY. Um bico de Bunsen foi empregado como chama piloto, tendo como combustível GLP, e como

comburente, o oxigênio do ar atmosférico. A chama principal é formada quando a solução precursora, após ser atomizada, atravessa a chama piloto. O gás atomizador faz com que a solução precursora seja desviada para a chama piloto. A função da chama foi a de fornecer a energia necessária para que ocorram as reações químicas que levam à formação do HA- Al_2O_3 como-sintetizado.

4.2.2.2. Parâmetros Operacionais

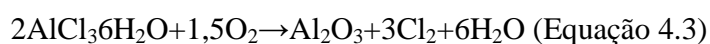
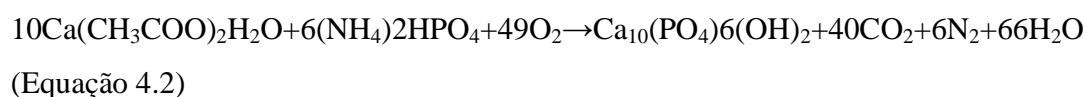
É de extrema importância que os parâmetros sejam obedecidos para que as reações sejam efetivas. Os parâmetros operacionais fixados estão apresentados na Tabela 3.1.

Tabela 4.1 –Parâmetros fixados durante a obtenção de HA- Al_2O_3 pela técnica de ASC.

Distância chama piloto – sistema atomizador	50 mm
Pressão do gás atomizador	4 atm
Fluxo da solução precursora	2,5 mL/min
Fluxo do gás atomizador	1,5 L/min
Distância do sistema de captação – chama piloto	100 mm

4.2.2.3. Preparo da Solução

Neste estudo, os precursores cloreto de alumínio, acetato de cálcio e fosfato de amônio foram diluídos em água deionizada. Sob agitação magnética, foram aquecidos até 70°C, quando foi adicionado o ácido nítrico nas quantidades estipuladas de Ca/P 1,67 com 20% de alumina para reação formada.



4.2.2.4. Tratamento Térmico da HA-Al₂O₃

Como o HA-Al₂O₃ gerado após as reações de síntese apresentou baixa cristalinidade, foi executado um tratamento térmico subseqüentemente à síntese que consistiu no aquecimento dos pós como-sintetizados em um forno elétrico tipo mufla (modelo KK260 (SO1060) do fabricante Linn Elektro Therm GmbH) na temperaturas de 900°C com uma taxa de aquecimento de 50°C/min, e 1 hora de patamar.

4.2.2.5. Conformação dos Corpos-de-Prova

Os corpos-de-prova foram conformados utilizando-se uma prensa hidráulica de simples efeito, uniaxial, em uma matriz metálica de aço ferramenta com área de 520 mm².

A pressão de compactação foi definida em pré-testes, nos quais utilizou-se pressões de compactação de 140 MPa.

Os corpos cerâmicos foram obtidos por queima em um forno elétrico na temperatura de 1200°C. A taxa de aquecimento utilizada foi de 10°C/min até 1200°C, onde o corpo-de-prova ficou por um período de 1h de patamar.

4.3. Caracterização dos Pós Obtidos

4.3.1. Granulometria por Difração de Laser

A distribuição de tamanho dos aglomerados e das partículas do pó sintetizado foi determinada com um granulômetro por difração de laser, fabricado pela Cilas (modelo 1180). A faixa de detecção deste equipamento situa-se entre 0,04 a 2500 µm. As amostras analisadas por esta técnica foram dispersas em água e submetidas a agitação por ultra-som durante 180 s para desaglomeração.

4.3.2. Fases presentes por Difração de Raios X

A determinação das fases cristalográficas e dos tamanhos de cristalitos por difração de raios X (DRX) empregou um difratômetro de raios X Philips (modelo X'Pert MPD), equipado com monocromador de grafite e ânodo fixo operado a 40 kV e 40 mA. Os dados foram coletados via radiação Cu-K α a um passo de 0,05° e tempo por passo de 1 segundo, a fim de determinar as fases presentes nas amostras. Após, utilizou-se um passo de 0,01° e tempo por passo de 4 segundos nas amostras cristalinas para posterior deconvolução dos picos.

4.3.3. Morfologia, Tamanho de Partícula e Análise Química por EDS

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) foi empregado para se verificar os aspectos morfológicos das amostras, que foram previamente fixadas com uma cola adesiva em um porta-amostras. Posteriormente, foi realizado o revestimento das amostras com ouro (*sputtering*). Micrografias de MEV foram registradas a partir de um equipamento Jeol (modelo JSM – 5800). A técnica empregada para a avaliação da análise química foi a microscopia eletrônica de varredura com microsonda EDS acoplada (equipamento: JEOL, modelo JSM-5800).

4.3.4. Área Superficial Específica por BET

A área superficial dos pós de hidroxiapatita alumina sintetizados foi determinada pelo modelo de Braunauer-Emmet-Teller (BET) a partir de isotermas de adsorção. O equipamento utilizado foi o Autosorb Quantachrome (modelo Nova 1000). Esse instrumento calcula a área da superfície total da amostra através do nitrogênio adsorvido (m²), a partir do volume de gás adsorvido (V) em função da pressão relativa (P/P₀). A área superficial é então medida e dividida pelo peso total da amostra testada (g), a fim de se obter a área superficial específica (m²/g).

4.3.5. Ensaio de Dureza

Para se determinar a dureza dos materiais foi utilizado um microdurômetro Micromet 2001 da Buettler. Este equipamento tem capacidade de aplicar cargas que variam de 10 a 500g através de uma pirâmide de diamante sobre a superfície do material. A indentação é medida no microscópio e, em função do seu tamanho e da carga aplicada, o valor da dureza Vickers é lido em uma tabela.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Formação da Hidroxiapatita-Alumina

As análises por DRX dos pós de HA-Al₂O₃ obtidos pelas reações de ASC e por via-úmida são apresentados, respectivamente nas Figura 5.1 e Figura 5.2.

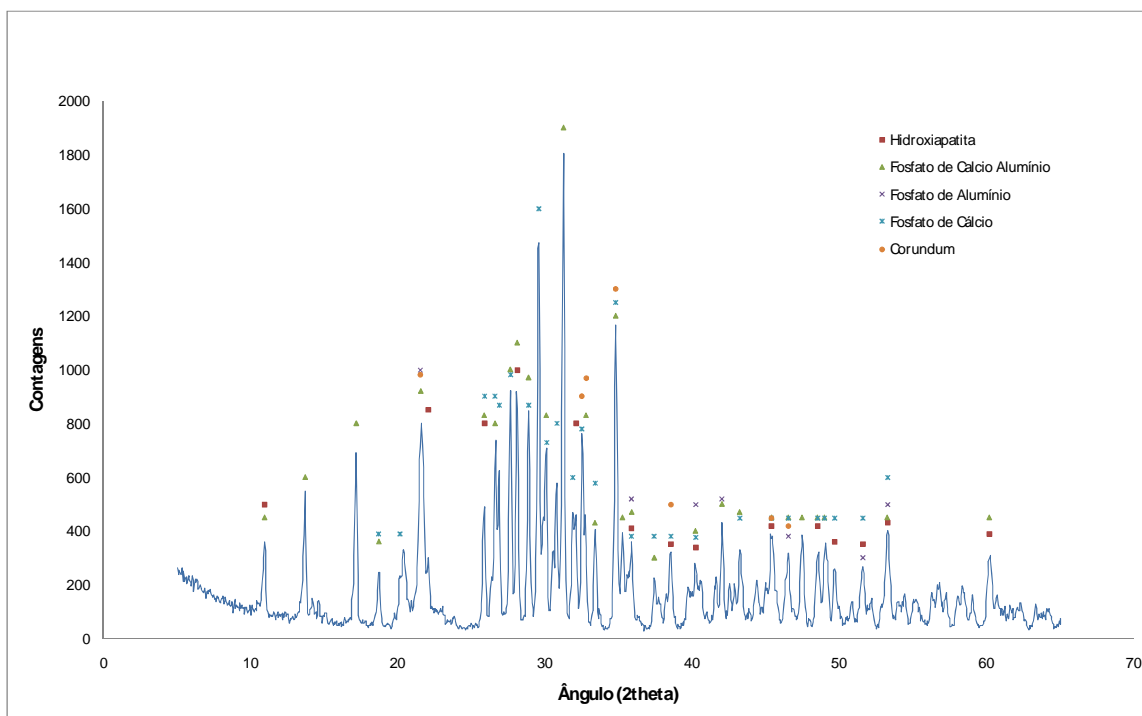


Figura 5.1 – Difração de raios X do pó de HA-Al₂O₃ obtido pelo método de ASC.

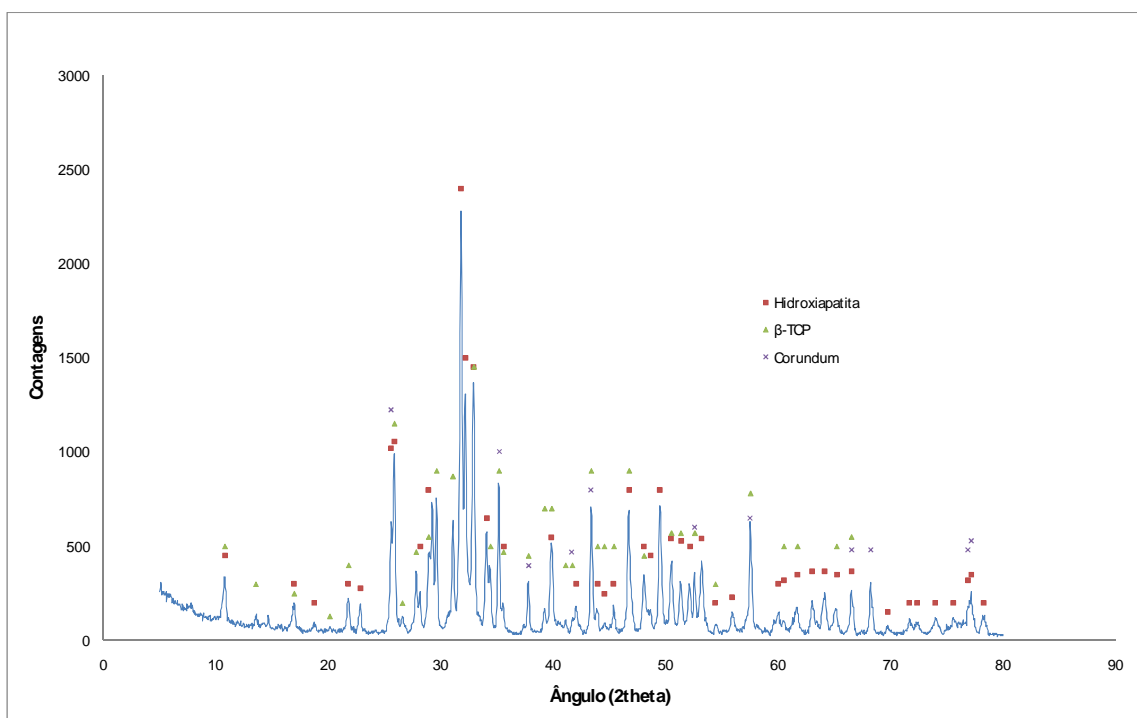


Figura 5.2 – Difração de raios X do pó de HA-Al₂O₃ obtido pelo método de via-úmida.

A reação de ASC apresentou as fases hidroxiapatita, fosfato de cálcio alumínio, fosfato de alumínio, fosfato de cálcio e corundum, ou seja, a reação do cloreto de alumínio com oxigênio não formou somente alumina como se esperava. A presença da fase fosfato de cálcio alumínio deve-se a facilidade com que a HA permite substituições catiônica isomorficas do Ca⁺² por outros cátions metálicos (TRAINA, 1995). Como as reações de formação da Al₂O₃ e da HA ocorrem ao mesmo tempo (devido à presença dos cátions formadores Al⁺³, Ca⁺² e PO₄⁻³ na solução precursora após a passagem pela chama) ocorreu a formação do fosfato de alumínio. A ocorrência do fosfato de cálcio é bastante normal na produção da HA (em várias fases diferentes) e não atrapalha a bioatividade da HA, apesar de possuir uma dureza menor que esta (AOKI, 1991).

A reação de via-úmida apresentou além de HA e corundum apresentou a fase β-TCP (um fosfato de cálcio absorvível) que usualmente precipita neste tipo de reação (AOKI, 1991).

5.2. Aglomerados, Agregados e Morfologia

A formação de agregados e o crescimento de partículas acontecem, substancialmente, em dois momentos. O primeiro é no caminho percorrido pelos pós após a síntese até o sistema de captação e durante a permanência neste. As partículas atomizadas, em sua maioria de forma esféricas, vão aumentando seu diâmetro com a incorporação de finos gerados no processo. Isto também é observado no sistema captador, onde ocorre o choque entre as partículas já residentes e as que estão chegando. O segundo momento é na calcinação da hidroxiapatita- Al_2O_3 como-sintetizado, onde a energia dada ao sistema além de ajudar na cristalização da HA- Al_2O_3 , também gera a formação de agregados de forte ligação. (REED, 1994) (PRATSINIS, 1997)

A aspersão de solução assistida por chama ser um processo rápido reduz a possibilidade de sinterização prematura localizada entre as partículas primárias, porém não necessariamente o elimina. De acordo com as micrografias obtidas dos pós, foi constatada sua agregação.

No decorrer desse estudo, foram analisadas as distribuições e os tamanhos de partículas secundárias, a partir da granulometria por dispersão de laser, com o fim de se apurar o nível de aglomeração existente no pó como-sintetizado, apresentadas nas Tabela 5.1 e Tabela 5.2 e nas Figura 5.3 e Figura 5.4.

Tabela 5.1 - Análise granulométrica por difração a laser da HA- Al_2O_3 por ASC.

Método	D10 (μm)	D50 (μm)	D90 (μm)	Dmédio(μm)
ASC	0,72	5,40	27,67	10,42

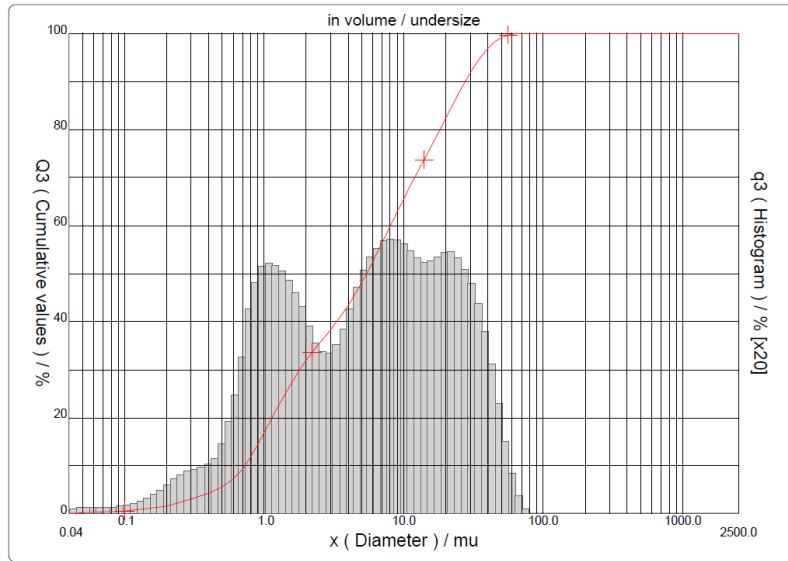


Figura 5.3 - Distribuição do tamanho de partícula do pó HA-Al₂O₃ como-sintetizado por ASC.

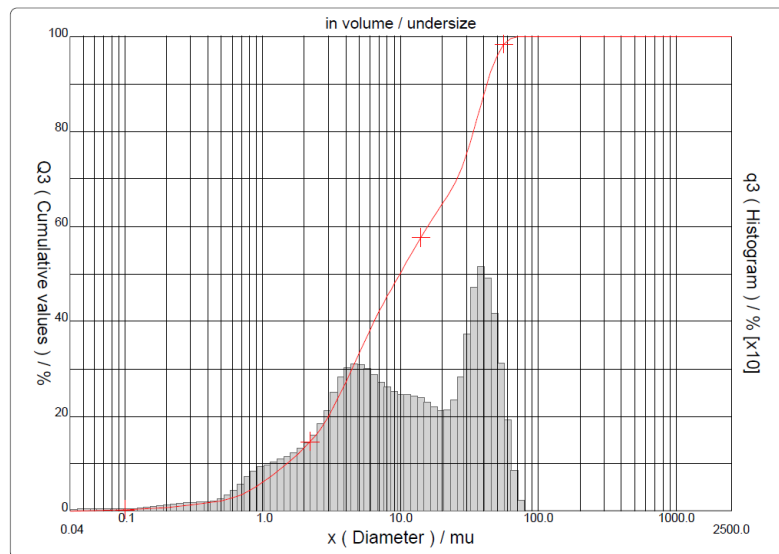


Figura 5.4 - Distribuição do tamanho de partícula do pó HA-Al₂O₃ como-sintetizado por via-úmida.

Tabela 5.2 -Análise granulométrica por difração a laser da HA-Al₂O₃ por via-úmida.

Método	D10 (µm)	D50 (µm)	D90 (µm)	Dmédio(µm)
Via-Úmida	1,49	9,87	42,35	17,11

Usualmente quanto menor o tamanho de partícula, maior será a área superficial específica, porém nos casos estudados isso não ocorreu, pois a técnica ASC gerou pós de HA-Al₂O₃ com uma morfologia mais regular (esférica) e sem poros do que na técnica via-úmida. Isso ocorre devido a diminuição da energia livre das partículas, ocorrendo assim certo coalescimento entre as partículas, diminuindo a área superficial específica.

A Tabela 5.3 apresenta a área superficial específica dos pós de HA-Al₂O₃ obtida a partir dos métodos ACS e via-úmida.

Tabela 5.3 - Áreas superficiais dos métodos ASC e via-úmida

Método	Área Superficial Específica (m/g ²)
ASC	8,976
Via-Úmida	19,206

A morfologia dos aglomerados e dos agregados de HA-Al₂O₃ após tratamento térmico a 900°C por 1 hora obtida por MEV é apresentada nas Figura 5.5 a Figura 5.7. Os agregados exibem partículas esféricas em variados tamanhos, formadas na atomização da solução precursora e com baixa porosidade.

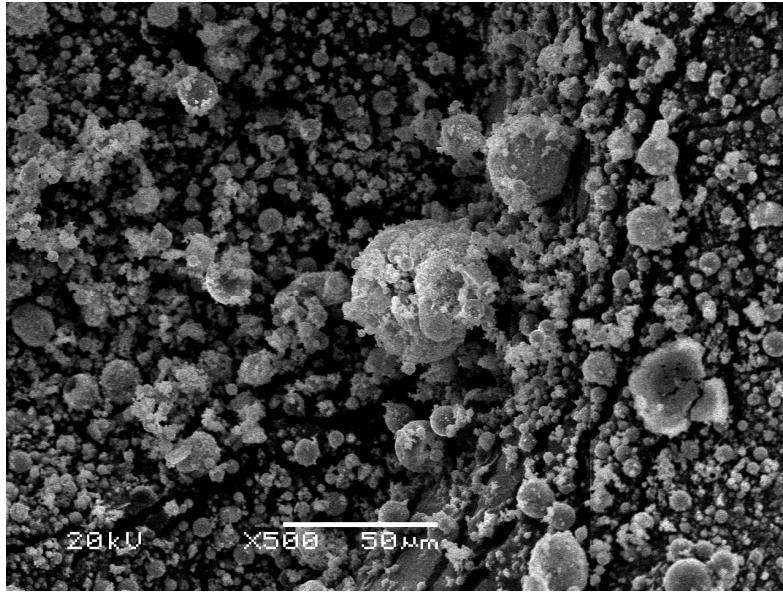


Figura 5.5 - Micrografia por MEV de pós de HA-Al₂O₃ produzidos por ASC, calcinado a 900°C.

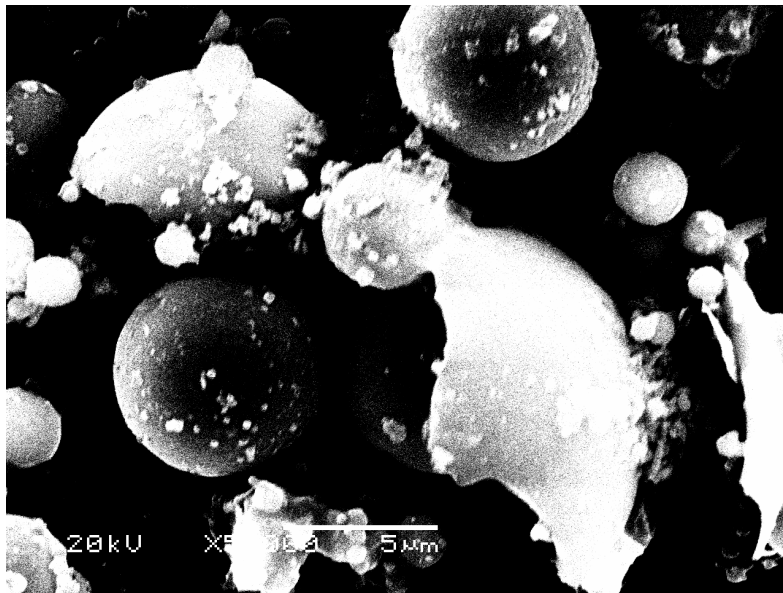


Figura 5.6 - Micrografia por MEV de pós de HA-Al₂O₃ produzidos por ASC, calcinado a 900°C.

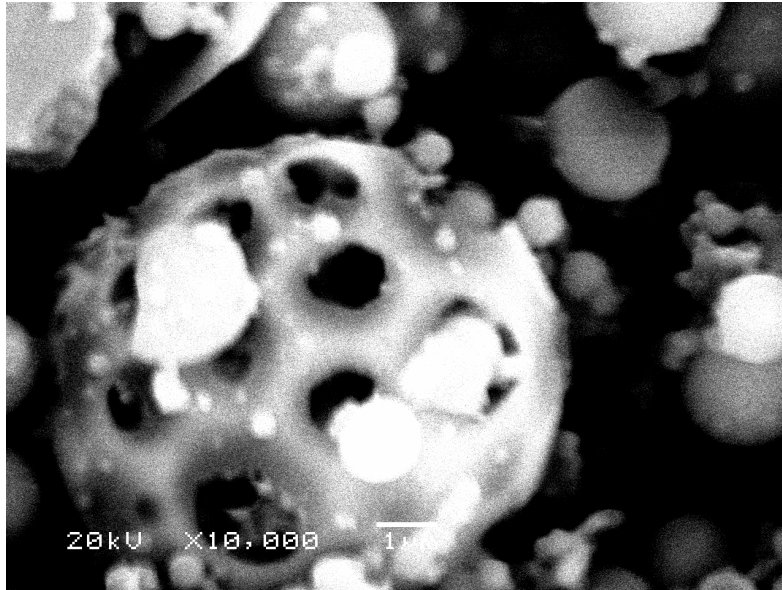


Figura 5.7 - Micrografia por MEV de pós de HA-Al₂O₃ produzidos por ASC, calcinado a 900°C.

As Figura 5.8 e Figura 5.9 apresentam as micrografias dos pós de HA- Al₂O₃ produzidos por via-úmida. Os pós apresentam partículas de larga distribuição granulométrica, algumas são da ordem de 100µm, com morfologia irregular.

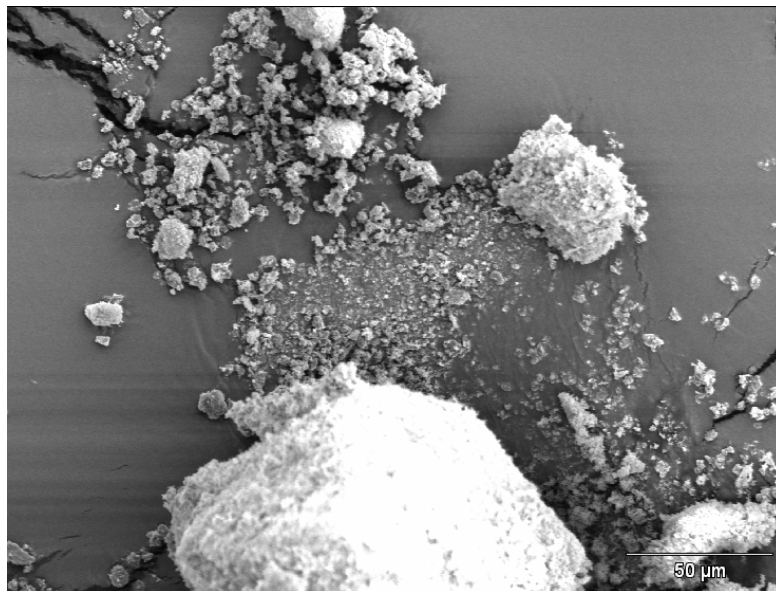


Figura 5.8 - Micrografia por MEV de pós de HA-Al₂O₃ produzidos por via-úmida.

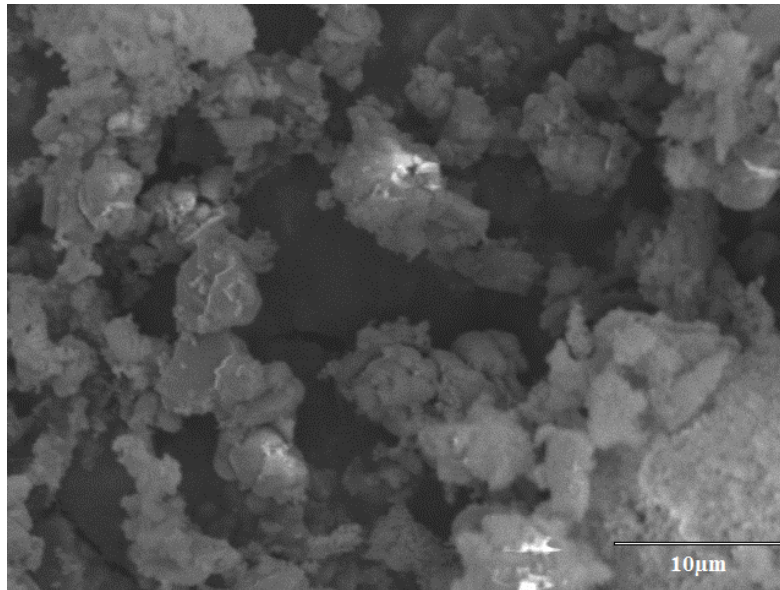


Figura 5.9 - Micrografia por MEV de pós de HA-Al₂O₃ produzidos por via-úmida.

A Figura 5.10 apresenta a micrografia por MEV da reação obtida por ASC na qual foram realizada a análise química pro microsonda EDS. As Figura 5.11 e Figura 5.12 apresentam os perfis de composição dos pontos 4 e 5 da Figura 5.10.

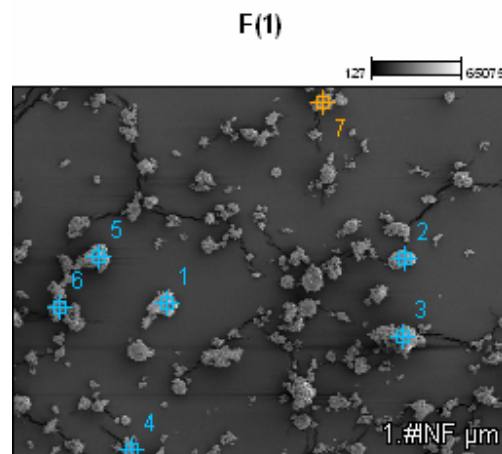


Figura 5.10 – Micrografia por MEV dos pós obtidos por ASC

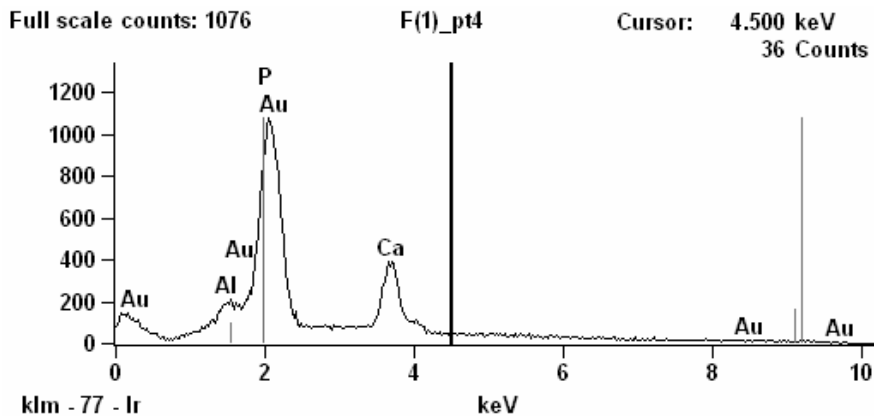


Figura 5.11 – Análise química por EDS no ponto 4.

Os perfis de composição química apresentam picos de P, Ca, Al e Au. A presença de ouro é causada pela metalização das peças. Pode se observar que entre diferentes pontos de análise a relação de tamanho dos picos de Al, P e Ca permanece constante, o que indica uma homogeneidade na composição química entre diferentes partículas.

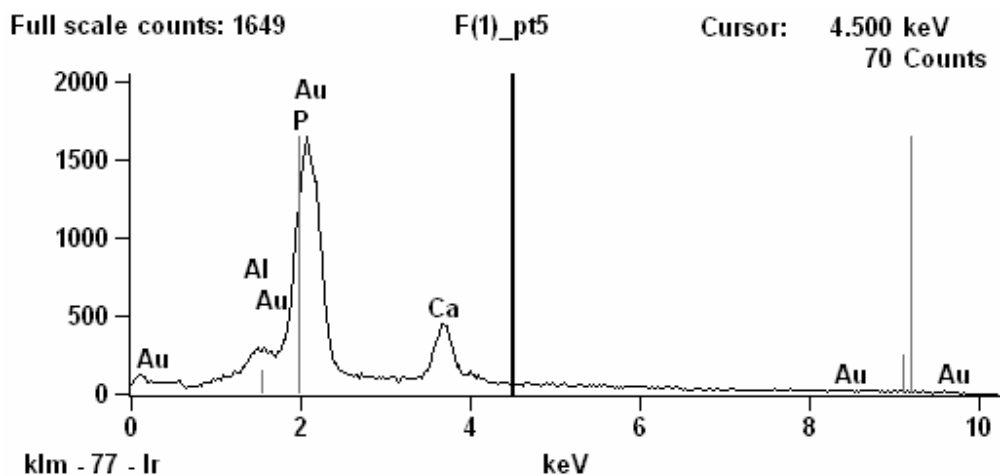


Figura 5.12 - Análise química por EDS no ponto 5.

A Figura 5.13 apresenta o MEV o material obtido por via-úmida. As Figura 5.14 e Figura 5.15 mostram, respectivamente, a análise EDS dos pontos 3 e 4 da Figura 5.13. Nestes perfis de composição química pode se observar uma variação da relação de

intensidade entre os picos de Al, P e Ca. O ponto 4 (Figura 5.15) apresenta um aglomerado com uma quantidade de Al muito maior que o ponto 3 (Figura 5.14), ou seja, demonstra uma heterogeneidade do material.

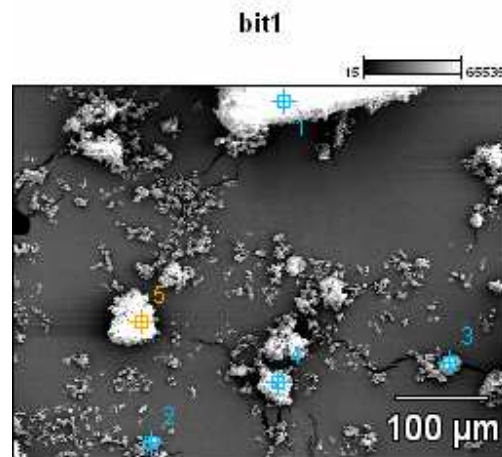


Figura 5.13 - Micrografia por MEV dos pós obtidos por via-úmida.

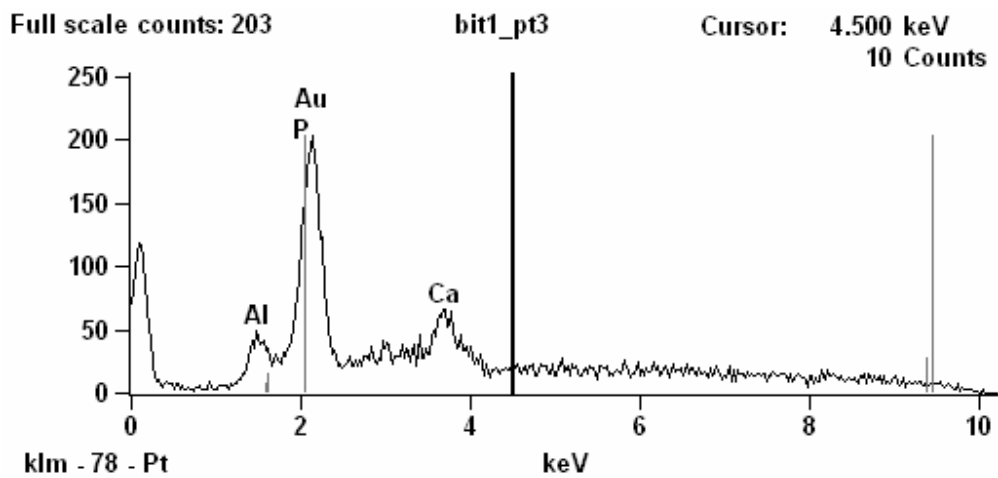


Figura 5.14 - Análise química por EDS no ponto 3.

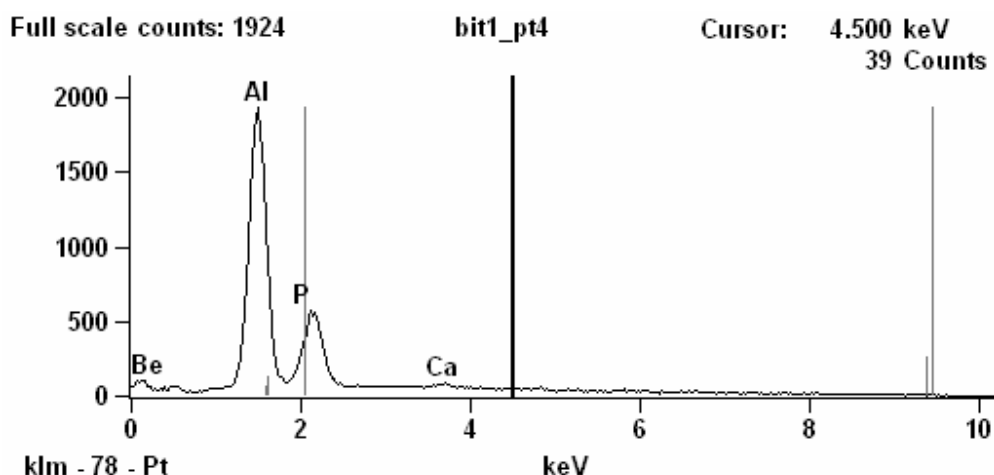


Figura 5.15 - Análise química por EDS no ponto 4.

5.3. Ensaio de Microdureza

Os resultados do ensaio de microdureza dos materiais obtidos por ASC e por via úmida sinterizados a 1200°C são mostrados na Tabela 5.4

Tabela 5.4 – Microdureza média das peças sinterizadas de HA-Al₂O₃ obtidas por ASC e via-úmida.

Método	Microdureza Vickers (HV)
ASC	12,61
Via-úmida	17,67

As peças conformadas com os pós provenientes de técnica de via-úmida apresentaram uma microdureza maior que as produzidas com os pós de ASC. Isto se deve, provavelmente, pela presença das fases de fosfato de alumínio e fosfato de cálcio alumínio. Este percentual de alumínio presente nestas fases de fosfatos diminui a quantidade de alumina presente nesta formulação. Como estas fases possuem uma dureza menor que a alumina na fase corundum, a dureza da formulação diminui.

Porém, ambas as formulações apresentaram dureza inferiores a relatadas em literatura (LE GEROS, 1990), o que indica que a sinterização deve ter sido incompleta.

6. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos na realização dos trabalhos investigativos desenvolvidos no escopo deste trabalho permitem inferir as seguintes conclusões:

1. O método utilizado, síntese por aspersão de solução por chama, baseado nos precursores cloreto de alumínio, acetato de cálcio e fosfato de amônio, seguido de tratamento térmico, resultou na obtenção de pós de HA-Al₂O₃, com a presença de outras fases intermediárias e agregados na forma de aglomerados;
2. A área superficial específica foi de 8,976 m².g⁻¹ para a técnica de aspersão de solução por chama e 19,206 para o método via-úmida.
3. O tamanho dos aglomerados medidos via GDL foram de aproximadamente 10,42 µm para o pó como-sintetizado obtido por ASC e 17,11 µm para o método via-úmida.
4. Imagens por MEV sugerem que a morfologia do pó é composta de aglomerados, densos. Nos pontos analisados por MEV-EDS a composição química constante para a aspersão de solução por chama. A morfologia do método via-úmida apresentou-se irregular e verificou-se uma composição química variável nos pontos escolhidos.
5. A medida de microdureza apresentou valores de 12,606 HV para a aspersão de solução por chama e de 17,672 para o método via-úmida.

7. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

O trabalho investigativo realizado permite sugerir como temas para trabalhos futuros:

- i. Otimização da síntese por aspersão de solução por chama para a obtenção apenas das fases hidroxiapatita e corundum;
- ii. Estudo da obtenção de hidroxiapatita – Al_2O_3 com a utilização de outros reagentes, como nitrato de cálcio e nitrato de alumínio;
- iii. Síntese de hidroxiapatita – Al_2O_3 com maiores percentuais de alumina;
- iv. Variação na temperatura de sinterização com o objetivo de alcançar uma maior densificação;
- v. Produção de corpos-de-prova para a realização de ensaios de compressão e tenacidade à fratura.

REFERÊNCIAS

AFSHAR, A., *et al.* Some Important Factors in the Wet Precipitation Process of Hydroxyapatite. **Elsevier, Materials and Design**, v. 24, p. 197-202, 2003.

AIFANTIS E.C., HACKNEY S.A. e MILLIGAN W.W., Experimental and theoretical investigations of nanostructured materials and composites, **Final Contract Report**, Michigan Technological University, 1995.

AMATEAU, M. F., 1998. Ceramic Composites. In: PETERS, S. T., ed., **Handbook of Composites**: London, Chapman & Hall, p. p.306-332.

ANDRADE, A. L.; DOMINGUES, R. Z. Cerâmicas Bioativas – Estado da Arte. *Química Nova*, 2006, vol. 29, n. 1, pp. 100-104.

AOKI, H. **Science and medical applications of hydroxyapatite**. 1 ed. Tokyo: JAAS, 1991.

BALZAR D., Strain and defects by analyzing <http://www.boulder.nist.gov/div853/balzar/research.htm>, Boulder, CO: NIST, 2003. Diffraction-line broadening, Acesso em: 13.10.2010

BOSE, S. et al. **Processing and characterization of porous alumina scaffolds**. *Journal of materials science: materials in medicine*, 2002, vol. 13, pp. 23-28.

BROVARONE, C. V.; VERNÉ, E.; APPENDINO, P. Macroporous bioactive glass-ceramic scaffolds for tissue engineering. *J Mater Sci: Mater Med*, 2006, vol 17, pp. 1069-1078.

BROWN, A.J., BULTITUDE, J., LAWSON., J.M., WINBOW, H.D., WITEK, S., **Raw materials**, *Engineered materials Handbook Vol. 4, Ceramics and Glasses*, p.43-51, 1991.

CALLISTER, W. D., 2002. *Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução*. In: LTC, ed.5, p. 360

DAVIDGE, R.W., **Mechanical Behavior of ceramics**, Cambridge University Press, 1979.

EDELSTEIN A.S. e CAMMARATA R.C., *Nanomaterials: synthesis, properties and applications*, Physics Publishing, London, 1996.

GALLAGHER, P.K., **Chemical Synthesis**, Department of Chemistry and Materials Science and Engineering, The Ohio State University, Engineered materials Handbook Vol. 4, Ceramics and Glasses, p.52-64, 1991.

GLEITER H., Nanostructured materials: basic concepts and microstructure, **Acta Mater.**, 2000, p. 1-29.

HENCH, L. L.; WILSON, J. Introduction to bioceramics. Singapore. Word Scientific Publishing Co. Pte. Ltd. 1993, Cap. 4-6.

HORN D. E RIEGER J., *Angew. Chem.*, v. 40, 2001, p. 4330.

HULBERT, S. F.; COOKE, F. W. J. **Biomedical Materials Research**. *Symp.*1970, vol. 4, Issue 1.

HULBERT, S. F.; HENCH, L.L.; FORBERS, D.; BOWMAN, L. S. History of Bioceramics. *Ceramics International*, 1982, vol. 8, n.4, pp. 131-140.

IKADA, Y. Biological Materials. In: BARBUCCI, R. **Integrated Biomaterials Science**. Hingham, MA, USA: Kluwer Academic Publisher, 2002. p2. Disponível em <<http://site.ebrary.com/lib/usp/Doc?id=10053355&ppg=33>>. Acessado em: 14 setembro 2010.

ISHIDA, M. A.; VOLKMER, T.M.; SANTOS, L.A. Modificação da condição de precipitação de hidroxiapatita sintética. In: III Congresso Latino Americano de Biomateriais e Órgãos Artificiais, Campinas. **Anais...** Campinas: Brasil, 2003, 1 CD-ROM.

JIAO J. e SERAPHIN S., Single-walled tubes and encapsulated nanoparticles: comparison of structural properties of carbon nanoclusters prepared by three different methods, **J. Phys. Chem. Solids**, v. 61, 2000, p. 1055-1067.

KAWACHI, E. Y.; BERTRAN, C. A.; REIS, R. R.; ALVES, O. L. **Biocerâmicas: Tendências e perspectivas de uma área interdisciplinar**. QUIMICA NOVA, 2000, pp. 518-522.

LE GEROS, R. Z.; LE GEROS, J., P. **Dense Hydroxyapatite in Handbook of Bioactive Ceramics**. CRC Press, v. II, 1990.

LE GEROS, R. Z. **Calcium Phosphates in Oral Biology and Medicine**, EUA, 1991.

LEE, E. J., KIM, H. E. **Production of hydroxyapatite/bioactive glass biomedical composites by the hot-pressing technique**. *J. Am. Cera. Soc.*, 2006, vol. 89, n 21, pp. 3593-3596.

LELIÈVRE, F., BERNACHE-ASSOLANT, D., CHARTIER, T. Influence of powder characteristics on the rheological behavior of hydroxyapatite slurries. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, v. 7, p. 489-494, 1996.

LÓPEZ, A.; VILAR, R. M.; TORRENT, J.; RODRÍGUEZ, R. Precipitación de Hidroxiapatita a Partir de Soluciones Acuosas: I. Proceso Semibatch. In: BIOMAT 97 – Congreso Internacional de Biomateriales, 1997, La Habana/Cuba. **Anais...** La Habana: Universidad de La Habana, 1997.

MACEDO, N. L. et al **Bone defect regeneration with bioactiveglass implantation in rats.**

Journal of Applied Oral Science, 2004, vol. 12, n 2, pp. 137-143.

MACIEL A.P., LONGO E. e LEITE E.R., **Nanostructured tin oxide: synthesis and growth of nanocrystals and nanoribbons**, Quim. Nova, v. 6, 2003, p. 855-862.

MATSUNO et al. Sintering of zirconia coated hydroxyapatite particles. Journal of the Ceramic Society of Japan, 1996, vol. 104, pp.942-945.

MIRACLE, D. B.; DONALDSON, S. L., 2001. Composites. In: ASM INTERNATIONAL HANDBOOK COMMITTEE, ed., **ASM Handbook**: ASM Handbook, v. 21 p. 2605.

OHNABE, H.; MASAKI, S.; ONOZUKA, M.; MIYHARA, K.; SASA, T. Potential application of ceramic matrix composites to aero-engine components. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 30, n.4, p. 489-496, 1999.

OHTSUKI, C.; MIYAZAKI, T.; KAMITAKAHARA, M.; TANIHARA, M. Design of novel bioactive material through organic modification of calcium silicate. Journal of the European Ceramic Society, 2007, vol.27, pp. 1527-1533.

OSAKA, A.; MIURA, Y.; TAKEUCHI, K.; ASADA, A.; TAKAHASHI, K. Calcium Apatite Prepared from Calcium Hydroxide and Orthophosphoric Acid. **Journal of Materials. Science: Materials in Medicine**, Klumwer Academic Publishers Chapman & Hall., USA, v. 2, 1991.

PARK, J. B. Biomaterials: an introduction. New York, Plenum Press, 1980, 251p.

PAUL, W.; SHARMA, C. P. Development of Porous Spherical Hydroxyapatite granules: Application Towards Protein Delivery. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, Klumwer Academic Publishers Chapman & Hall, USA, v.10, 1999.

PRATSINIS, S.E. **Nanotechnology: Overview of Aerosol Manufacture of**

Nanoparticles. <http://nanoparticles.org/primers/>. Acessado em outubro de 2010.

PRATSINIS, S.E.; VEMURY, S. Particle formation in gases: a review. **Powder Technology**, v.88, p.267-273, 1996.

QIN X.; JU YG.; BERNHARD S.; YAO N. Flame synthesis of Y₂O₃ : Eu nanophosphors using ethanol as precursor solvents. **Journal of Materials Research**, v.20, p. 2960-2968, 2005.

RAMAKRISHNA, S.; MAYER J.; WINTERMANTEL, E.; LEONG, K. W. **Biomedical applications of polymer-composite materials:** a review. *Composite Science and Technology*, 2001, vol.61, pp. 1189-1224.

ROCO M.C. *et al.*, **National Technology Initiative: the Initiative and its Implementation Plan**, NSTC, 2000, p. 21.

ROCO M.C., WILLIAMS R. S. e ALIVISATOS P., Nanotechnology Research Directions: IWGN Workshop Report, WTEC, 1999.

ROTH, P. Particle synthesis in flames. **Proceedings of the Combustion Institute**, v.31, p.1773-1788, 2007.

SAERIA *et al.* The wet precipitation process of hydroxyapatite. **Materials Letters**, v. 57, p. 4064-4069, 2003.

SECKLER, M. M.; DERENZO, S.; DANESE, M.; VALARELLI, J. V.; SHIMABUKURO, C.; GIULIETTI, M. Efeito da supersaturação sobre a cristalinidade da hidroxiapatita. In: 11^o Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 1996, Rio de Janeiro. **Anais...** Rio de Janeiro: Brasil, p. 19-24, 1996.

SHARMA, C. P.; PAUL, W.; RATHINAM, K.; MUKHERJEE, P. S.; SIVA KUMAR, R. Synthesis of biocompatible hydroxyapatite powders and granules. **Trends in Biomaterials & Artificial Organs**, v. 7, n. 2, p. 8-11, june 1993.

SIEGEL R. W., Nanostructured materials mind over matter, *Nanostructured Materials*, v. 2, 1993, p. 1-18.

STARK, W.J.; PRATSINIS, S.E. Aerosol flame reactors for manufacture of nanoparticles. **Powder Technology**, v.126, p. 103-108, 2002.

TRAINA, S.J. Lead immobilization from Aqueous Solutions and Contaminated Soils Using Phosphate Rocks. *Environ. Sci. Technol.*, v. 29, p. 1118-1126, 1995.

TRAVTZKY, N. A. Mechanical properties and microstructure of mullite whisker reinforcement magnesium aluminosilicate glass with cordierite composition. **Journal of Materials Science Letters**, v. 17, p. 1609-1611, 1998.

WARREN B. E., **X-ray diffraction**, Addison-Wesley, 1969, p. 254.

WILSON M. *et al.*, **Nanotechnology Basic Science and Emerging Technologies**, Chapman & Hall, 2002, p. 56-58.

YANG, B. S. *et al.* **Preparation of bioactive nanotitania ceramics with biomechanical biocompatibility**. *Journal of Biomedical Materials Research*, 2006, pp. 210-215.

ZAVAGLIA, C.A. de C. **Aplicações de biocerâmica em próteses ortopédicas**. Tese de Livre docência. UNICAMP. 1993.