

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS
CURSO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

GUILHERME GUEDES MORENO

**SÍNTESE DA HIDROXIAPATITA UTILIZANDO CASCA DE OVO DE
CODORNA COMO FONTE ALTERNATIVA DE CÁLCIO**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

LONDRINA

2015

GUILHERME GUEDES MORENO

**SÍNTESE DA HIDROXIAPATITA UTILIZANDO CASCA DE OVO DE
CODORNA COMO FONTE ALTERNATIVA DE CÁLCIO**

Trabalho de conclusão de curso apresentado na disciplina de TCC 2 do curso de Engenharia de Materiais da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, como requisito parcial para obtenção do diploma em Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Márcio Florian

LONDRINA

2015



Ministério da Educação
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Campus Londrina
Coordenação de Engenharia de Materiais



TERMO DE APROVAÇÃO

Título da Monografia

SÍNTESE DA HIDROXIAPATITA UTILIZANDO CASCA DE OVO DE CODORNA COMO FONTE ALTERNATIVA DE CÁLCIO

Por

GUILHERME GUEDES MORENO

Monografia apresentada no dia 08 de junho de 2015 ao Curso Superior de Engenharia de Materiais da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Câmpus Londrina. O candidato foi arguido pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho aprovado

Prof. Dr. Márcio Florian

(UTFPR - Departamento Acadêmico de Engenharia de Materiais)

Prof. Dr. Lucas Berti

(UTFPR - Departamento Acadêmico de Engenharia de Materiais)

Prof. Dr. Pollyane Marcia de Souto

(UTFPR - Departamento Acadêmico de Engenharia de Materiais)

Prof. Dr. Odney Carlos Brondino

Responsável pelo TCC do Curso de Engenharia de Materiais

Obs.: A Folha de Aprovação assinada encontra-se na Coordenação do Curso de Engenharia de Materiais

RESUMO

MORENO, Guilherme G. Síntese da Hidroxiapatita Utilizando Casca de Ovo de Codorna Como Fonte Alternativa de Cálcio. 2014. 45 pgs. Trabalho de Conclusão de Curso – Curso de Engenharia de Materiais, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Londrina, 2015.

A hidroxiapatita (HAP) é um dos fosfatos de cálcio mais estudados para aplicação em implante ósseo e dentário, devido à sua alta biocompatibilidade e suas características bioativas, tais como osteoindução e osteocondução. A presente pesquisa verificou a viabilidade do uso da casca de ovo de codorna como fonte alternativa de cálcio para a produção deste biomaterial. O óxido de cálcio obtido a partir da calcinação da casca do ovo de codorna foi utilizado por meio de reação via úmida com duas diferentes fontes de fosfato: ácido fosfórico (H_3PO_4) e fosfato de potássio monobásico (KH_2PO_4) separadamente. O método de reação por via úmida foi escolhido pelo baixo custo dos equipamentos, versatilidade do sistema de síntese e diferentes possibilidades de características da amostra obtida, de acordo com os parâmetros de síntese escolhido. As amostras obtidas foram submetidas à tratamentos térmicos para avaliação do efeito da temperatura na morfologia da amostra. Os resultados de ambas as sínteses foram analisados por difração de raios X (DR-X), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de infravermelho (IV). A partir da difração de raios X foi possível perceber que a amostra obtida foi HAP, uma vez que as difrações eram compatíveis com a ficha padrão da HAP, fato esse que se confirmou com a espectroscopia de infravermelho da amostra, que confirmou a fase sintetizada é a HAP por meio das ligações fósforo - oxigênio. Já a análise de microscopia eletrônica de varredura mostrou que os parâmetros de síntese empregados levaram a formação de partículas agregadas, de tamanhos na ordem de micrometros. Pela análise de microscopia foi possível notar ainda que o tratamento térmico é mais influente na amostra obtida via KH_2PO_4 , uma vez que nessa amostra houve mudança no formato de partícula em temperaturas de tratamento térmico acima de $1000^{\circ}C$. Foi comprovado que a síntese da HAP é possível, através de ambas rotas, e que é possível a obtenção da mesma sem a presença de outras fases de fosfato de cálcio.

Palavras Chave: Hidroxiapatita. Casca de Ovo de Codorna. Síntese via úmida. Caracterização.

ABSTRACT

MORENO, Guilherme G. Synthesis of Hydroxyapatite Using Quail Eggshells as an Alternative Source of Calcium. 2014. 45 pgs. Trabalho de Conclusão de Curso – Curso de Engenharia de Materiais. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Londrina, 2015.

Hydroxyapatite (HAP) is the calcium phosphate most studied for application in bone and dental implants, due to its high biocompatibility and its bioactive characteristics, such as osteoinduction and osteoconduction. This research verified the feasibility of using quail eggshell as an alternative source of calcium for the production of this biomaterial. Calcium oxide obtained from quail egg shell calcination was used for the wet reaction with two different phosphate sources: phosphoric acid (H_3PO_4), and potassium monobasic phosphate (KH_2PO_4) separately. Wet method synthesis was chosen by the low cost of the equipment, the synthesis system versatility and possibilities of different characteristics of the sample obtained according to the synthesis parameters chosen. The samples were subjected to heat treatment to evaluate the effect of temperature on the morphology of the sample. The results of both syntheses were analyzed by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and infrared spectroscopy (IR). From the X-ray diffraction results, it was observed that the sample was obtained HAP, since the diffraction pattern were compatible with the record of HAP, a fact which was confirmed by infrared spectroscopy of the sample, which confirmed the synthesized phase is HAP through the phosphorus - oxygen bonds. Additionally, the analysis of scanning electron microscopy showed that the synthesis parameters employed led to the formation of aggregate particles sizes in the micrometer order. For microscopic analysis, it was possible to note that the heat treatment is more influential in the sample obtained via KH_2PO_4 , since this sample was no change in particle shape in heat treatment temperatures above 1000 °C. It has been proved that the synthesis of HAP from both sources is achievable and that is possible to obtain HAP without other phases of calcium phosphates.

Keywords: Hydroxyapatite. Quail egg shell. Wet process synthesis. Characterization

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Fatores que influenciam a biocompatibilidade.	14
Figura 2 - Estrutura da HAP ao longo do eixo c.	17
Figura 3 - Fluxograma do procedimento experimental.	22
Figura 4 - (A) Estufa utilizada para a secagem das cascas e (B) Disposição das cascas para o processo de secagem.	23
Figura 5 - Recipiente plástico utilizado para armazenar as cascas secas.	24
Figura 6- Ciclos de tratamento térmico para a calcinação das cascas.....	25
Figura 7 - Mobília utilizada na calcinação das cascas: (A) Blocos de zircônia, (B) Cadinho de alumina de base quadrada e (C) Cadinho de alumina em formato cônico.	26
Figura 8 - Sistema montado para a síntese de HAP.	28
Figura 9 - Filtragem da solução.....	29
Figura 10 - (A) Papel filtro seco e (B) HAP retirada do papel filtro.	30
Figura 11 - Gráfico da perda de massa da casca de ovo em função da temperatura.....	32
Figura 12 - Análise de difração de raios X da Casca de Ovo de Codorna.	33
Figura 13 - Análise da difração de raios X da casca de ovo de codorna calcinada.	34
Figura 14 - Micrografia da (A) casca seca e da (B) casca calcinada.....	35
Figura 15 - Difração de raios X da HAP obtida via KH_2PO_4 com diferentes temperaturas de tratamento térmico.	36
Figura 16 - Difração de raios X da HAP obtida via H_3PO_4 com diferentes temperaturas de tratamento térmico.	37
Figura 17 - Microscopia da HAP obtida via KH_2PO_4 sem tratamento térmico.	38
Figura 18 - Micrografias da HAP obtida via KH_2PO_4 , com diferentes temperaturas de tratamento de (A) 900°C, (B) 1000°C e (C) 1100°C.	39
Figura 19 - Micrografia da HAP obtida via H_3PO_4 sem tratamento térmico.....	39
Figura 20 - Micrografias da HAP obtida via H_3PO_4 , com temperaturas de tratamento de: (A) 900°C, (B) 1000°C e (C) 1100°C.	40

Figura 21 - FT-IR da HAP obtida via KH_2PO_4 e tratada em diferentes temperaturas.....	41
Figura 22 - FT-IR da HAP obtida via H_3PO_4 e tratada em diferentes temperaturas.....	42
Figura 23 - Identificação dos picos característicos da HAP no espectro de infravermelho das amostras obtidas.....	43

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Principais fosfatos de cálcio.....	17
Tabela 2 - Propriedades físicas da HAP.	18
Tabela 3 - Reagentes utilizados na síntese da HAP.	26

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Comparação entre as diferentes classes de biomateriais.....	15
Quadro 2 - Classificação da biocerâmicas.....	16
Quadro 3 - Métodos de síntese da HAP.....	20

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	11
1.1 OBJETIVOS.....	12
1.1.1 Objetivo Geral	12
1.1.2 Objetivo Específico.....	12
1.2 JUSTIFICATIVA.....	12
2 REFERENCIAL TEÓRICO	14
2.1 BIOMATERIAIS.....	14
2.1.2 Biocerâmicas.....	15
2.2 FOSFATOS DE CÁLCIO.....	16
2.3 HIDROXIAPATITA	17
2.3.1 Métodos de Síntese da Hidroxiapatita.....	18
3 METODOLOGIA.....	22
3.1 PREPARAÇÃO DAS CASCAS DE OVO DE CODORNA	23
3.1.1 Recebimento e Armazenamento das Cascas	23
3.1.2 Análise Termogravimétrica das Cascas	24
3.1.3 Tratamento Térmico das Cascas	24
3.2 SÍNTESE DA HIDROXIAPATITA	26
3.2.1 Cálculo da Estequiometria da Reação	27
3.2.3 Dissolução do Óxido de Cálcio.....	27
3.2.4 Mistura dos Reagentes.....	28
3.2.5 Tratamento Térmico da HAP	30
3.3 CARACTERIZAÇÃO DA HAP	30
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	32
4.1 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA DA CASCA DE OVO DE CODORNA.....	32
4.2 ANÁLISE DA CALCINAÇÃO DAS CASCAS DE OVO DE CODORNA.....	33

4.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS X DA HAP SINTETIZADA (DRX)	35
4.4 ANÁLISE DE MICROSCOPIA ELETRÓNICA DE VARREDURA DA HAP SINTETIZADA (MEV).....	38
4.5 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO (IV).....	41
5 CONCLUSÕES	44
REFERÊNCIAS.....	46

1 INTRODUÇÃO

Nas últimas três décadas a expectativa de vida no Brasil vem aumentando, devido à melhoria do serviço médico oferecido e pelo maior cuidado da população com sua saúde, e com o aumento da expectativa de vida ocorre o envelhecimento tardio da população do país. A parcela da população mais idosa está sujeita à diversos males relacionados a sua elevada idade, entre eles estão as doenças que afetam o tecido ósseo, tais como osteoporose e perda de massa óssea, doenças estas que afetam muito a qualidade de vida desta parcela da população (KAWACHI, BERTRAN, *et al.*, 2000).

Além disto, a parcela da população mais jovem também está exposta a problemas em sua estrutura óssea, principalmente por causa de acidentes de trabalhos e automobilísticos, cada vez mais frequentes (KAWACHI, BERTRAN, *et al.*, 2000).

Com o aumento no número de problemas do tecido ósseo, a demanda por tratamento é crescente e isto leva a uma extensiva pesquisa sobre as formas de tratamento deste tipo de doença. Muitas destas doenças ou lesões no tecido ósseo levam a perda de porções de material, e estes defeitos são geralmente tratados através do enxerto de osso natural na região da lesão. Entretanto, o uso do material natural não elimina a possibilidade de rejeição do implante pelo organismo do paciente (BEZZI, CELOTTI, *et al.*, 2003).

Uma das formas de tratamento de destaque dos problemas do tecido ósseo é o uso de biomateriais para interagir com o osso. Dentre os biomateriais as biocerâmicas de fosfato de cálcio têm destaque devido às propriedades como ausência de toxicidade, ausência de reações a corpos estranhos e em alguns casos a habilidade de se ligar com o tecido hospedeiro (KAWACHI, BERTRAN, *et al.*, 2000).

Dentre os fosfatos de cálcio, a hidroxiapatita (HAP) vem se destacando para aplicações para tratamentos de doença do tecido ósseo e este destaque pode ser explicado pela sua alta similaridade com o tecido ósseo humano e de suas características de osteocondução e osteoindução, que aceleram a velocidade de recuperação do paciente (SADAT-SHOJAI, KHORASANI, *et al.*, 2013).

Este projeto teve como foco o estudo da viabilidade da obtenção da hidroxiapatita a partir da casca de ovo de codorna como fonte de cálcio, uma fonte de cálcio que é atualmente resíduo da indústria alimentícia. O método de síntese proposto é o de precipitação química, através de duas rotas síntese distintas, alterando a fonte de íons fosfato. Na primeira rota é proposto o uso do ácido fosfórico (H_3PO_4), enquanto na segunda rota propõem-se a utilização do fosfato de potássio monobásico (KH_2PO_4).

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

O objetivo deste projeto é a obtenção da HAP utilizando a casca de ovo de codorna como fonte alternativa de cálcio.

1.1.2 Objetivo Específico

- Obtenção da HAP com tamanho de partícula nanométrica.
- Obtenção da HAP livre da presença de outros fosfatos de cálcio.

1.2 JUSTIFICATIVA

A justificativa desse projeto é o reaproveitamento de um resíduo (casca de ovo de codorna) que é descartado em aterros sanitários em um produto que possivelmente poderá ser utilizado em implantes e próteses, carregadores de medicamento em tratamentos de ação prolongada. A utilização das cascas de ovo de codorna é interessante devido ao seu elevado teor de carbonato de cálcio, e ao constante aumento da produção de ovos de codorna, aumentando assim a quantidade de resíduo acumulado. A viabilidade econômica desse projeto, deve-se ao fato de que a matéria prima poderá ser fornecida gratuitamente, ou com baixo custo, além disso a metodologia de síntese escolhida não necessita de

equipamentos específicos e de alto custo e os reagentes utilizados são de baixo custo. Sendo assim, a síntese por precipitação é um processo simples e rápido, que pode ser utilizado para converter o resíduo de casca de ovo de codorna em um biomaterial de alto valor agregado.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 BIOMATERIAIS

Um biomaterial é qualquer material que possa ser utilizado para a construção de dispositivos com a função de substituir uma parte ou função de um corpo de forma segura, confiável, econômica e fisiologicamente aceitável. Além disso, para ser considerado um biomaterial o mesmo deve ser sintético. (PARK e LAKES, 2007).

Para que um material seja considerado um biomaterial, este deve conter uma série de propriedades que além de permitir a interação com o organismo de maneira segura devem garantir que o material exerça uma função dentro do organismo. Dentre estas propriedades, a biocompatibilidade do material se destaca. É através da biocompatibilidade que a aplicabilidade do material é avaliada. Para ser determinada, a biocompatibilidade leva em consideração diversas propriedades do material, além da região do organismo onde este material será aplicado, conforme mostrado na Figura 1 (PARK e LAKES, 2007).

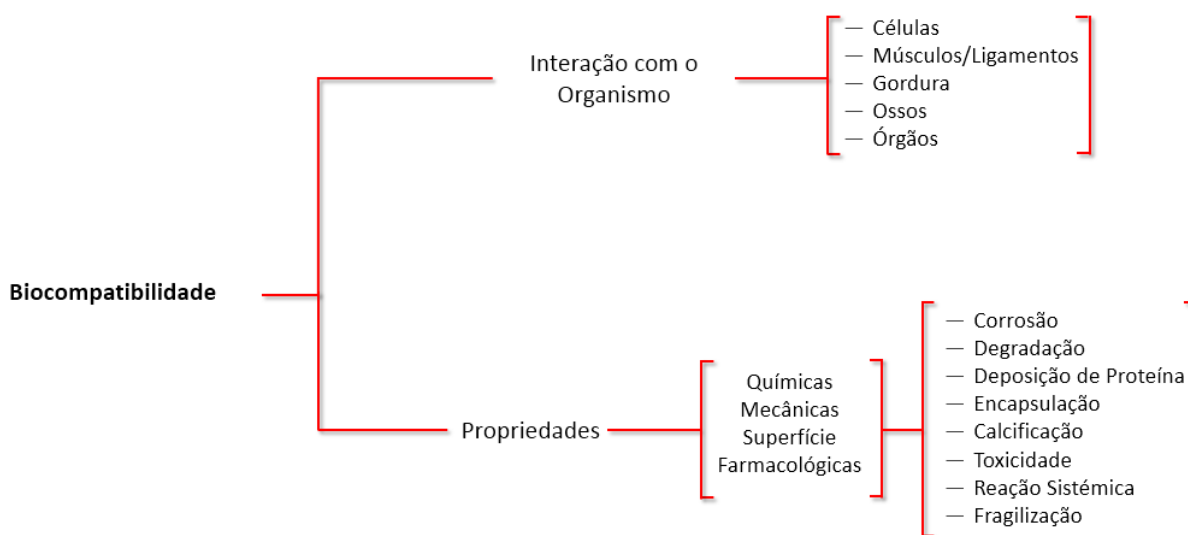


Figura 1 - Fatores que influenciam a biocompatibilidade.
 Fonte: Adaptado de (PARK e LAKES, 2007).

A classe dos biomateriais é composta por materiais metálicos, poliméricos, cerâmicos e compósitos. Cada um destes tipos de biomaterial apresenta suas próprias vantagens, desvantagens e aplicações, como ilustrado no Quadro 1.

Quadro 1 - Comparação entre as diferentes classes de biomateriais.

Classe do Biomaterial	Vantagens	Desvantagens	Aplicações
Polímeros	Resilientes	Baixo Módulo Elástico	Suturas
	Fácil Fabricação	Deformam com o Tempo	Vasos Sanguíneos
	Baixa Densidade	Podem Sofrer Degradação	Encaixe de Quadril
Cerâmicas	Biocompatibilidade	Difícil Fabricação	Implantes Ósseos
	Resistência ao Desgaste	Frágeis	Implantes Dentários
	Bioatividade	Fracas em Tração	Recobrimentos de Implantes Metálicos
Metais	Fácil Fabricação	Alto Módulo Elástico	Parafusos e Placas
	Resistentes ao Desgaste	Alta Densidade	Substituição de Articulações
	Resistência Mecânica	Não Bioabsorvíveis	Implante de Raiz Dentária
Compósito	Resistentes	Dificuldade de Fabricação	Implantes ósseos de polietileno reforçado com fibra de carbono
			Resinas de restauração de dentes com inclusões inorgânicas

Fonte: Adaptado de (PARK e LAKES, 2007) e (CARTER e NORTON, 2013).

2.1.2 Biocerâmicas

Biocerâmicas são os materiais cerâmicos que podem ser utilizados na reconstrução ou reparo de partes do organismo humano (CARTER e NORTON, 2013). Os materiais cerâmicos são utilizados extensivamente no campo biomédico, e esta vasta aplicação pode ser explicada pela alta biocompatibilidade, resistência à corrosão, elevada rigidez, resistência ao desgaste e finalmente a facilidade de se aderirem ao tecido ósseo (SMITH e HASHEMI, 2012).

As biocerâmicas podem ser divididas em três grupos de acordo com a sua reatividade química com o organismo humano, como é mostrado no Quadro 2. As três classes possíveis são: biocerâmicas quase inertes, biocerâmicas absorvíveis e cerâmicas bioativas. As biocerâmicas quase inertes implantadas no corpo levam a uma resposta protetiva do organismo, que cria uma camada fibrosa e não aderente ao redor do implante. Já as cerâmicas bioativas levam a formação de uma ligação na interface implante/tecido imitando o processo natural de recuperação do tecido. As biocerâmicas absorvíveis por sua vez, dissolvem no corpo sendo assim substituídas pelo tecido que a cerca (CARTER e NORTON, 2013)

Quadro 2 - Classificação da biocerâmicas.

Classe da Biocerâmica	Reação com o Organismo	Exemplos
Quase Inerte	Mecânica	Alumina, Zircônia, Carbono Vítreo
Bioativa	Ligação Interfacial	Hidroxiapatita, Biovidros
Absorvível	Dissolução	Fosfato Tricálcio (TCP), Sulfato de Cálcio

Fonte: (CARTER e NORTON, 2013).

2.2 FOSFATOS DE CÁLCIO

Os fosfatos de cálcio são materiais de interesse em diversas áreas do conhecimento, tais como química, agricultura, bioquímica e bioengenharia. Contudo a aplicação mais notável dos fosfatos de cálcio diz respeito à sua excelente biocompatibilidade, podendo assim serem aplicadas em tecidos humanos sem que ocorram processos de toxicidade local ou sistêmica e reação do organismo hospedeiro a corpos estranhos (KARAMPAS e KONTOYANNIS, 2013).

O principal fator da grande aceitação dos fosfatos de cálcio para aplicações biomédicas é seu alto grau de biocompatibilidade, característica esta que é associada com a similaridade química dos fosfatos de cálcio com os constituintes encontrados em tecidos ósseos (BET, GOISSIS e PLEPIS, 1997). As características positivas da biocompatibilidade dos fosfatos de cálcio podem ser explicadas por sua composição química, uma vez que são basicamente formados por íons de cálcio e fosfato, estes que por sua vez participam ativamente do equilíbrio iônico entre o fluido biológico e a biocerâmica (KAWACHI, BERTRAN, *et al.*, 2000).

Existem diversos tipos de fosfatos de cálcio, que possuem diferentes composições químicas e diferentes propriedades. Um dos fatores que influenciam a formação dos fosfatos de cálcio é a relação entre cálcio e fósforo durante a reação. Para diferentes relações Ca/P, diferentes estruturas serão apresentadas pelos fosfatos (SADAT-SHOJAI, KHORASANI, *et al.*, 2013). Na Tabela 1 estão apresentados os diferentes sais de fosfato de cálcio.

Tabela 1 - Principais fosfatos de cálcio.

Nome	Simbologia	Fórmula	Relação Ca/P
Fosfato Monocálcio Monohidratado	MCPM e MCPH	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0,5
Fosfato Monocálcio Anidro	MCPA e MCP	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	0,5
Fosfato Dicálcio Dihidratado	DCPD	$\text{CaHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	1,0
Fosfato Dicálcio Anidro	DCPA e DCP	CaHPO_4	1,0
Fosfato Octocálcio	OCP	$\text{Ca}_8(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	1,33
α Fosfato de Cálcio	α TCP	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	1,5
β Fosfato de Cálcio	β TCP	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	1,5
Fosfato de Cálcio Amorfo	ACP	$\text{Ca}_x(\text{PO}_4)_y \cdot n\text{H}_2\text{O}$	1,2 - 2,2
Hidroxiapatita	HA ou HAP	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6 \cdot (\text{OH})_2$	1,67

Fonte: (SADAT-SHOJAI, KHORASANI, *et al.*, 2013)

2.3 HIDROXIAPATITA

Por ser a fase mais termodinamicamente estável dentre os fosfatos de cálcio, com estrutura hexagonal (GUASTALDI e APARECIDA, 2010) que pode ser vista na Figura 2, a hidroxiapatita (HAP) é o fosfato mais comumente encontrado no sistema ósseo e dentário dos seres humanos, o que torna a HAP um dos sais de fosfato de cálcio mais estudados para aplicações biomédicas. Dentre as propriedades de destaque da HAP pode-se citar a sua alta biocompatibilidade e sua bioatividade. (SADAT-SHOJAI, KHORASANI, *et al.*, 2013).

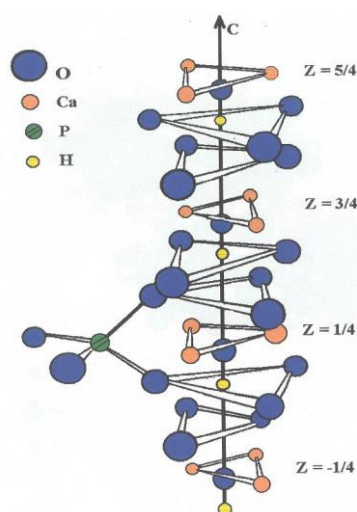


Figura 2 - Estrutura da HAP ao longo do eixo c.
Fonte: Adaptado (MAVROPOLUS, 1999).

Algumas das propriedades físicas da HAP podem ser vistas na Tabela 2.

Tabela 2 - Propriedades físicas da HAP.

Propriedades	Unidade	Valor
Densidade	[g/cm ³]	3,1
Resistência à Ruptura	[MPa]	40 – 300
Resistência à Compressão	[MPa]	300 – 900
Módulo Elástico	[GPa]	80 -120
Dureza	[Knoop]	400 - 4500

Fonte: (CARTER e NORTON, 2013).

Dentre as características de bioatividade da HAP, uma das que mais se destaca é a sua habilidade de formar ligações químicas com tecidos duros de sua vizinhança após a sua implantação, sendo este tipo de ligação estimulada pela liberação local de íons de cálcio pela hidroxiapatita (JARCHO, 1981).

O uso de HAP com tamanho de partículas nanométrico em implantes ósseos, apresenta melhores resultados que o uso de tamanho de partícula maiores pois, quando na forma nanométrica a HAP apresenta alta área superficial e estrutura ultrafina, em condições muito similares a da HAP encontrada naturalmente no osso. Estas características similares a da HAP presente no sistema ósseo humano faz com que a HAP com tamanho de partícula nanométrico seja mais rapidamente absorvida pelo corpo, tenha uma maior bioatividade, além de promover uma melhor adesão entre as células do corpo e o implante (SADAT-SHOJAI, KHORASANI, *et al.*, 2013).

A HAP tem uma vasta gama de possíveis aplicações, além das aplicações biomédicas, tais como substituição de defeitos ósseos ou dentários, agente de *drug delivery* e recobrimento bioativo de implantes metálicos, esta também pode ser aplicada ainda em catalisadores de reações químicas ou em sensores de gases (SADAT-SHOJAI, KHORASANI, *et al.*, 2013).

2.3.1 Métodos de Síntese da Hidroxiapatita

Existem diversas metodologias que podem ser aplicadas para a síntese de HAP. Estes diferentes tipos de síntese levarão a formação de um material com diferentes propriedades físicas. Os métodos utilizados para a síntese de HAP são:

métodos secos, métodos úmidos, métodos de altas temperaturas (SADAT-SHOJAI, KHORASANI, *et al.*, 2013).

Para ilustrar a variedade de metodologia existente, o Quadro 3 (SADAT-SHOJAI, KHORASANI, *et al.*, 2013) mostra algumas características dos processos de síntese seca, úmida e de alta temperatura, além de mostrar algumas das características da HAP obtida por cada um destes métodos.

Quadro 3 - Métodos de síntese da HAP.

Método		Aspectos no Processamento		Característica do Pó					
		Quantidade de Processo	Custo	Morfologia	Grau de Cristalinidade	Pureza	Razão Ca/P	Tamanho	Distribuição de tamanho
Seco	Estado Sólido	Alguns	Baixo	Diversa	Muito Alta	Baixa	Variável	Micrometro	Largo
	Mecanoquímico	Alguns	Baixo	Diversa	Muito Alta	Baixa	Não estequiométrica	Nanômetro	Variável
Úmida	Precipitação Química	Alguns	Baixo	Diversa	Baixo	Variável	Não estequiométrica	Nanômetro	Variável
	Hidrólise	Alguns	Alto	Diversa	Variável	Alta	Estequiométrica	Variável	Variável
	Sol-Gel	Variáveis	Variável	Diversa	Variável	Variável	Estequiométrica	Nanômetro	Estreito
	Hidrotermal	Variáveis	Alto	Tipo Agulha	Muito Alto	Alta	Estequiométrica	Nano ou Micrometro	Largo
	Emulsão	Muitos	Alto	Tipo Agulha	Baixo	Variável	Não Estequiométrica	Nanômetro	Estreito
	Sonoquímico	Alguns	Baixo	Diversa	Variável	Alta	Variável	Nanômetro	Estreito
Alta Temperatura	Combustão	Alguns	Baixo	Irregular	Variável	Alta	Variável	Nanômetro	Largo
	Pirólise	Variável	Baixo	Diversa	Alta	Variável	Estequiométrica	Nano e micrometro agregado	Variável
	Fonte Biogênica	Alguns	Baixo	Diversa	Variável	Alta	Variável	Variável	Variável
	Combinação de Processos	Variável	Variável	Tipo Agulha	Alta	Alta	Estequiométrica	Nanômetro	Variável

Fonte: (SADAT-SHOJAI, KHORASANI, *et al.*, 2013)

2.3.1.1 Síntese da Hidroxiapatita via Precipitação

A técnica de síntese da hidroxiapatita via precipitação é a mais simples para a obtenção de tamanho de partículas nanométricas. Esta técnica se baseia no fato da hidroxiapatita, em temperatura ambiente e pH entre 9,5 a 12, é o fosfato de cálcio mais estável (SADAT-SHOJAI, KHORASANI, *et al.*, 2013).

O procedimento simplificado consiste na adição controlada de um reagente em outro sob condições de leve agitação, sempre mantendo a relação entre Ca/P estequiometricamente de acordo com a relação da HAP (1,67) e mantendo o sistema com condições de pH e temperatura sob controle. Com o decorrer da reação será formado um precipitado, que pode passar por um tratamento de envelhecimento ou ser imediatamente lavado e filtrado. A síntese por precipitação geralmente resulta em partículas com formato cilíndrico, com diâmetro de aproximadamente 23 nm e comprimento de aproximadamente 62 nm (SADAT-SHOJAI, KHORASANI, *et al.*, 2013).

A estrutura da HAP obtida varia muito de acordo com os parâmetros utilizados durante a síntese via precipitação para avaliar a estabilidade da estrutura obtida, por isso tratamentos térmicos são aplicados para avaliar a alteração do tipo de estrutura obtida com a temperatura de tratamento (SADAT-SHOJAI, KHORASANI, *et al.*, 2013). Em muitos casos, a estrutura sofre significativa alteração em altas temperaturas, especialmente em temperaturas superiores a 800°C (ZHOU e LEE, 2011).

Os desafios do uso desta metodologia para a síntese de hidroxiapatita estão no controle do pH, temperatura de reação e o envelhecimento aplicado ao precipitado, uma vez que estes fatores podem influenciar, principalmente, na precipitação de outros sais de fosfatos de cálcio, que podem ser considerados neste caso como impurezas na hidroxiapatita (SADAT-SHOJAI, KHORASANI, *et al.*, 2013).

3 METODOLOGIA

O procedimento experimental necessário para a realização da síntese da HAP a partir da casca de ovo de codorna, é mostrado na Figura 3. Estes procedimentos estão detalhados nas seções que seguem.

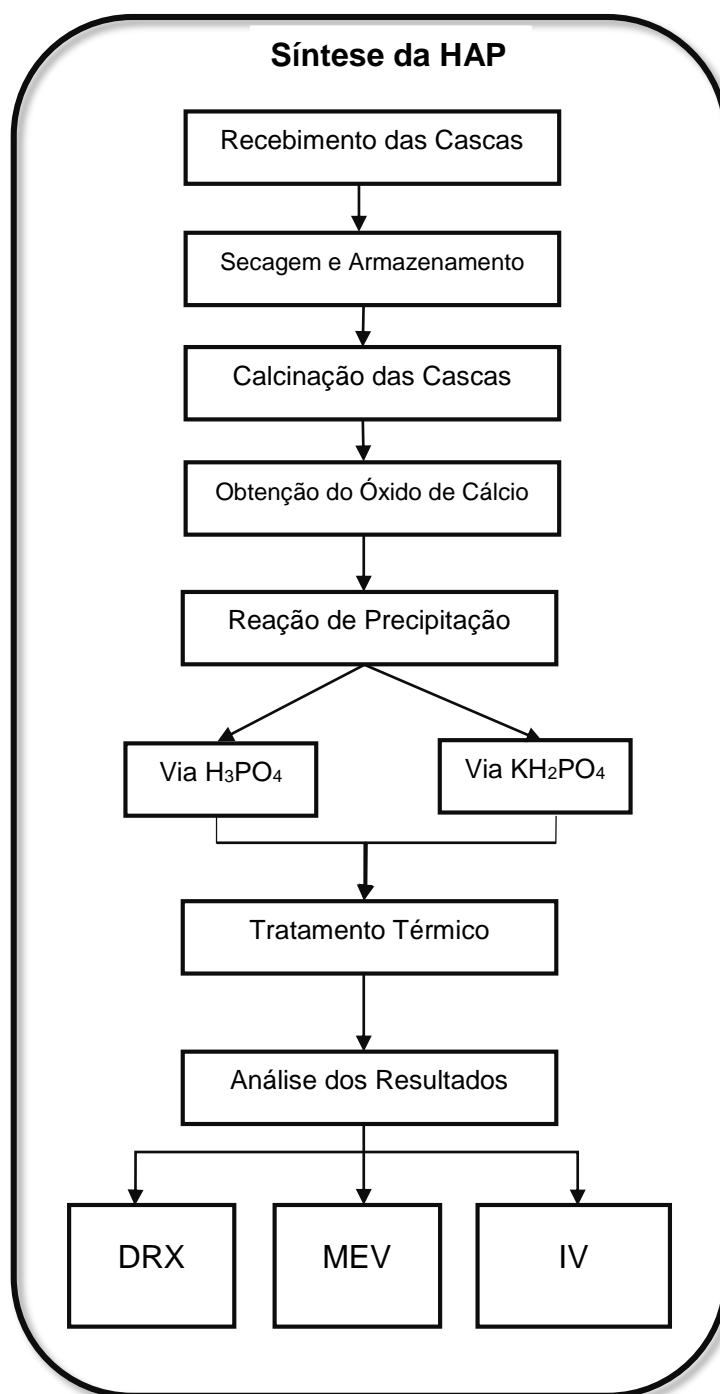


Figura 3 - Fluxograma do procedimento experimental.
Fonte: Autor

3.1 PREPARAÇÃO DAS CASCAS DE OVO DE CODORNA

A preparação das cascas dos ovos para a síntese da HAP foi dividida em três etapas: recebimento e armazenamentos das cascas, análise das cascas e por fim a calcinação das mesmas.

3.1.1 Recebimento e Armazenamento das Cascas

As cascas de ovo de codorna foram obtidas através de uma doação com a empresa MARANATA Alimentos, localizada no município de Cambé (PR). Um dos produtos da empresa são ovos de codorna em conserva, sendo esta uma grande geradora de resíduo de casca de ovo de codorna.

Como o processo da empresa envolve a retirada da casca dos ovos em meio aquoso, o resíduo coletado continha grande quantidade de água. Para o armazenamento mais higiênico das cascas, evitando a proliferação de fungos e o mau cheiro, as cascas passaram por um processo de secagem, em uma estufa Sterilifer modelo CR/100, em uma temperatura de 80°C durante o período de 12 horas como mostrado na Figura 4.



Figura 4 - (A) Estufa utilizada para a secagem das cascas e (B) Disposição das cascas para o processo de secagem.

Fonte: Autor

Logo após o processo de secagem, as cascas secas foram armazenadas em um recipiente plástico com tampa, como é mostrado na Figura 5, até a realização da posterior etapa de calcinação.



Figura 5 - Recipiente plástico utilizado para armazenar as cascas secas.
Fonte: Autor

3.1.2 Análise Termogravimétrica das Cascas

A análise termogravimétrica das cascas foi realizada em um TGA 60 da Shimadzu. Os parâmetros utilizados na análise foram definidos através da literatura (SANOSH, CHU, *et al.*, 2009). A análise começou na temperatura de 25°C e com uma taxa de aquecimento de 10°C/min até a temperatura de 900°C, na qual a amostra foi mantida por 2 horas.

3.1.3 Tratamento Térmico das Cascas

Os parâmetros de tratamento térmico foram definidos após a análise dos resultados obtido na análise termogravimétrica das cascas (4.1 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA DA CASCA DE OVO DE CODORNA) e a análise visual da amostra após o tratamento térmico. Foram testados três ciclos de aquecimento diferentes:

- (A) Temperatura ambiente à 700 °C – com taxa de aquecimento de 10 °C/min sem patamar – de 700 à 950 °C – com taxa de aquecimento de 5 °C/min e patamar de 120 minutos em 950 °C.
- (B) Temperatura ambiente à 500 °C – com taxa de aquecimento de 10 °C/min e patamar de 30 minutos em 500 °C – de 500 à 900 °C – com taxa de aquecimento de 5 °C/min e patamar de 180 minutos em 900 °C.
- (C) Temperatura ambiente à 500 °C – com taxa de aquecimento de 10 °C/min e patamar de 60 minutos em 500 °C – de 500 à 1000 °C – com taxa de aquecimento de 5 °C/min e patamar de 300 minutos em 1000 °C.

As diferenças entre os tratamentos são facilmente evidenciadas na Figura 6.

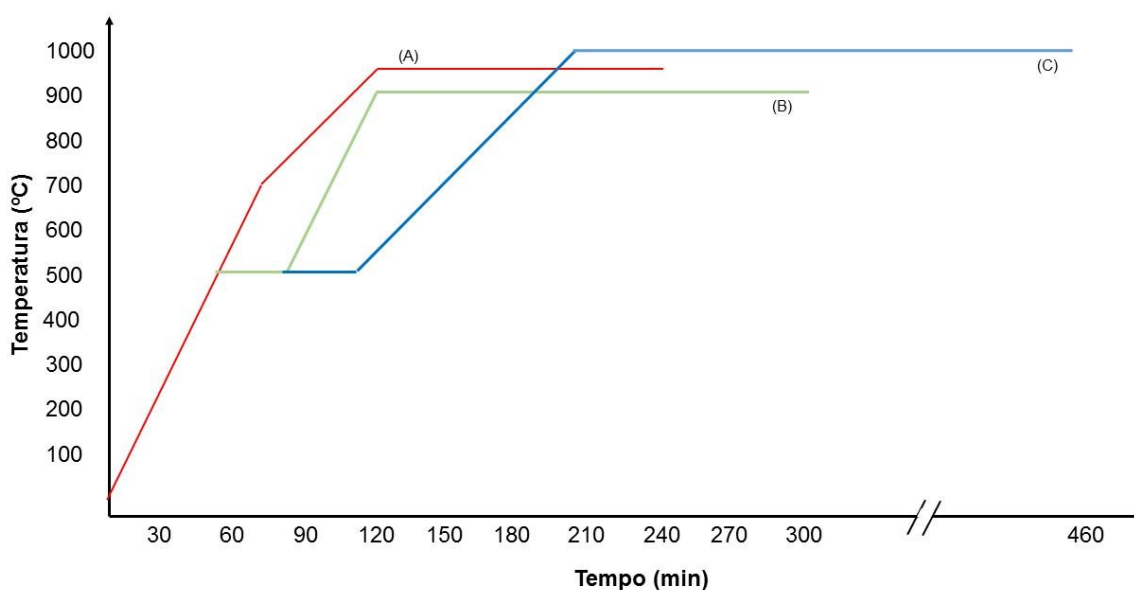


Figura 6- Ciclos de tratamento térmico para a calcinação das cascas.

Fonte: Autor

Para maximizar o uso do forno, foram utilizadas diferentes mobílias para a disposição das cascas no forno. As mobílias utilizadas são predominantemente de alumina (cadinhos cilíndricos e retangulares), contudo foram utilizados ainda alguns blocos de zircônia para forrar a base do forno. As configurações utilizadas podem ser vistas na Figura 7 - Mobília utilizada na calcinação das cascas: (A) Blocos de

zircônia, (B) Cadinho de alumina de base quadrada e (C) Cadinho de alumina em formato cônico. Figura 7



Figura 7 - Mobília utilizada na calcinação das cascas: (A) Blocos de zircônia, (B) Cadinho de alumina de base quadrada e (C) Cadinho de alumina em formato cônico.

Fonte: Autor

Para garantir ainda a eficiência do processo de calcinação proposto foi realizada a difração de raios X da casca antes e depois do processo de calcinação, para verificar a mudança de fase CaCO_3 para CaO .

3.2 SÍNTESE DA HIDROXIAPATITA

A hidroxiapatita foi sintetizada pelo método de precipitação, a partir de duas rotas diferentes: a síntese com ácido fosfórico (H_3PO_4) e a síntese com fosfato de potássio monobásico (KH_2PO_4). Para a síntese da HAP pelas duas rotas foram utilizados os reagentes mostrados na Tabela 3.

Tabela 3 - Reagentes utilizados na síntese da HAP.

Nome	Fórmula	Peso Molecular (g/mol)	Marca	Pureza (%)
Fosfato de Potássio Monobásico	KH_2PO_4	136,09	Alphatec	Mínimo 99,0
Ácido (Orto) Fosfórico	H_3PO_4	98,0	Alphatec	85,0
Hidróxido de Amônio	NH_4OH	35,05	Biotec	Mínimo 28,0
Ácido Cítrico Anidro	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	192,13	Alphatec	Mínimo 99,5

Fonte: Autor

3.2.1 Cálculo da Estequiometria da Reação

Para que a HAP seja obtida, é importante que haja o controle a relação Ca/P da reação, que deve ser mantida em 1,67. Para isso as quantidades de reagentes a serem utilizadas foram calculadas através da estequiometria das reações. Os cálculos da quantidade de reagentes utilizados para a síntese foram realizados através da reação química balanceada entre os reagentes e suas respectivas massas molares.

A síntese da HAP via ácido fosfórico ocorre de acordo com a reação:



Utilizando a reação acima e estipulando o uso de 20g de CaO inicialmente, o volume calculado, de acordo com a densidade fornecida pelo fabricante, de ácido fosfórico necessário para a síntese foi de 14,66 mL.

Já para a síntese de HAP via fosfato de potássio monobásico, a partir do cálculo da estequiometria, foram utilizadas 7,56 gramas de óxido de cálcio e 11,03 gramas de fosfato de potássio monobásico, que foi previamente solubilizado em água destilada. A reação a partir da qual ocorre a formação da HAP por meio desta rota é a que segue:



3.2.3 Dissolução do Óxido de Cálcio

Para a utilização do óxido de cálcio (CaO), obtido da calcinação das cascas, o mesmo foi solubilizado, já em proporção estequiométrica, em água destilada. Para garantir a solubilização completa, a solução foi submetida em agitação por cerca de 30 minutos. Em seguida essa solução foi transferida ao sistema montado para a síntese e foram adicionados os reagentes.

3.2.4 Mistura dos Reagentes

Para a adição controlada dos reagentes na solução de síntese, um sistema foi montado de forma que fosse possível controlar a temperatura da reação e o pH do sistema. Para isso foram utilizados um agitador magnético (Solab, modelo SI-91), um pHmetro (Tecnopon, modelo MPA 210 P), além da bureta utilizada para a adição controlada do ácido no sistema e do suporte metálico utilizado para montagem do sistema. O sistema é mostrado na Figura 8.

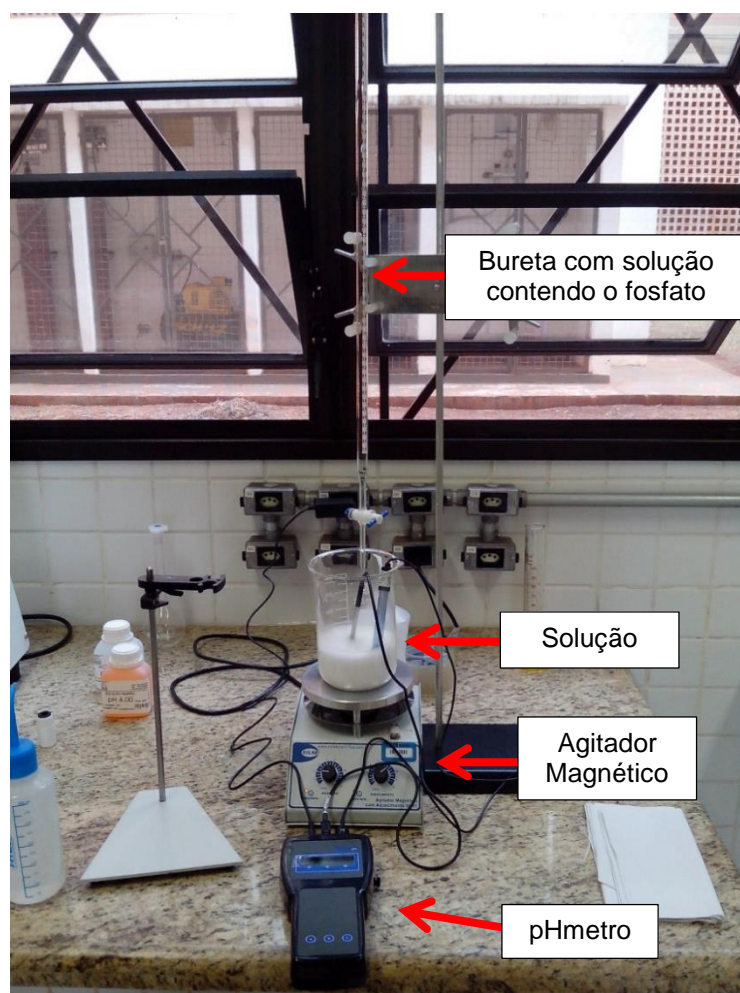


Figura 8 - Sistema montado para a síntese de HAP.
Fonte: Autor

A adição controlada dos reagentes foi importante para manter o pH da solução dentro da faixa de controle para a obtenção da HAP. Durante a adição do ácido fosfórico na solução, o pH teve que ser constantemente ajustado com

hidróxido de amônia (NH_4OH), especialmente no final da reação, quando o pH chegava muito próximo ao limite inferior da faixa de controle.

Já durante a síntese com KH_2PO_4 , que foi previamente dissolvido em água, o pH da solução se manteve mais estável no início da reação, e no final da reação o pH também teve de ser controlado. Para o controle do pH foi utilizado, além do hidróxido de amônia, ácido cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$), uma vez que o pH da reação tendeu ao limite superior da faixa de controle.

Após a adição de todos os reagentes, a solução foi mantida em agitação por cerca de 1 hora para ser então filtrada. A filtragem da solução foi feita de maneira convencional, como é mostrado na Figura 9.



Figura 9 - Filtragem da solução.

Fonte: Autor

Após a filtragem, a HAP foi seca em estufa à 50°C durante 12 horas para facilitar a retirada do pó do papel filtro utilizado como mostrado na Figura 10.



Figura 10 - (A) Papel filtro seco e (B) HAP retirada do papel filtro.
Fonte: Autor

Após ser retirada do papel filtro, a HAP foi cominuída manualmente, com auxílio de um almofariz, para em seguida ser submetida aos tratamentos térmicos propostos.

3.2.5 Tratamento Térmico da HAP

O tratamento térmico realizado teve como objetivo avaliar a variação da estrutura da HAP quando a mesma é submetida à variação da temperatura. Seis ciclos de tratamento térmico foram realizados para ambas as amostras obtidas. As temperaturas de tratamento foram de 900, 950, 1000, 1050 e 1100°C, com taxa de aquecimento de 5°C/min e patamar de 60 minutos na temperatura máxima para todos os ciclos térmicos. Para realização destes tratamentos foram utilizados cadinhos de alumina e um forno da marca Fortelab, modelo 57/2011.

3.3 CARACTERIZAÇÃO DA HAP

A caracterização da hidroxiapatita foi realizada a partir de três ensaios: difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de infra vermelho. A técnica de raios X foi utilizada para confirmação cristalográfica das fases formadas. Para a realização deste ensaio foi utilizado um difratômetro de raios X da marca Panalytical, modelo X'Pert PRO-MPD, equipado com lâmpada de cobre

com passo de 0,02 graus por segundo localizado na Divisão de Materiais do Departamento de Ciência e Tecnologia Aeroespacial.

Para a análise de microscopia eletrônica de varredura foi utilizado um microscópio da marca Leo, modelo 435 VPI, a imagem foi obtida a partir dos elétrons secundários localizado na Divisão de Materiais do Departamento de Ciência e Tecnologia Aeroespacial. Com esta técnica foi possível avaliar o formato e tamanho de partículas obtidas, além da verificação da real influência dos tratamentos térmicos nas características físicas das partículas.

Para a análise da espectroscopia de infravermelho (FT-IR) foi utilizado o equipamento Spectrum two da fabricante Perkin Elmer, para verificação das ligações nas amostras obtidas localizado no laboratório B004 na UTFPR – Campus Londrina.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA DA CASCA DE OVO DE CODORNA

O resultado da análise de termogravimetria é mostrado na Figura 11.

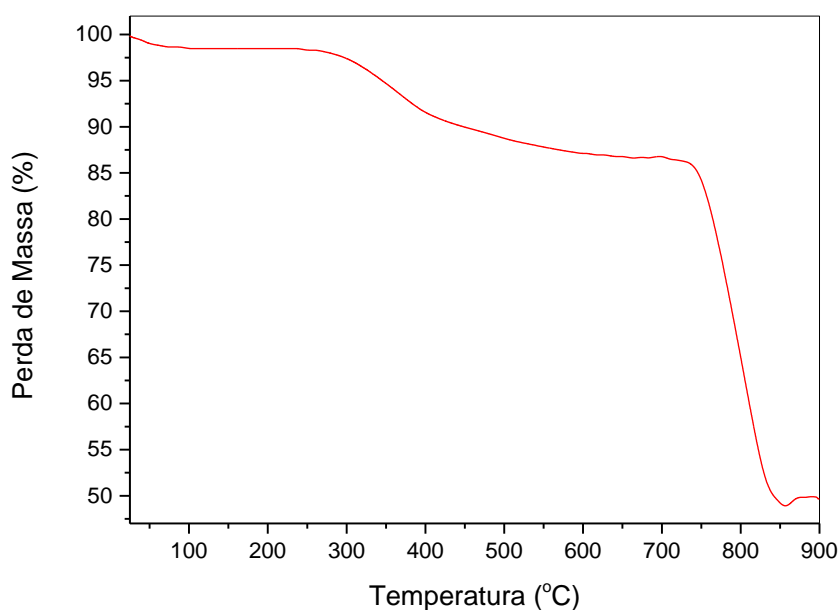


Figura 11 - Gráfico da perda de massa da casca de ovo em função da temperatura.

Fonte: Autor

É possível observar no resultado da termogravimetria, que a casca de ovo coletada apresenta três etapas de perda de massa. A primeira etapa, correspondente à perda de água da casca, ocorre na faixa de temperatura que vai de 58°C até aproximadamente 80°C, sendo 1,35% de massa perdida.

Na segunda etapa de perda de massa, corresponde a eliminação da matéria orgânica presente na casca de ovo, sendo próximo de 11,78%. A perda da matéria orgânica das cascas ocorre na faixa de temperatura que vai de 254 °C até 700 °C. Por fim a etapa com perda de massa de maior interesse para este trabalho ocorre em temperaturas mais elevadas – 754 °C até 855 °C, aproximadamente – é nesta faixa de temperatura que ocorre a calcinação da amostra, ou seja, a transformação de carbonato de cálcio em óxido de cálcio. A perda de massa nesta etapa da

decomposição da amostra foi a mais expressiva, chegando a alcançar 38,14% de perda de massa.

4.2 ANÁLISE DA CALCINAÇÃO DAS CASCAS DE OVO DE CODORNA

A análise visual das amostras mostrou que o melhor ciclo de tratamento térmico é da temperatura ambiente à 500 °C (60 minutos de patamar) com taxa de aquecimento de 10 °C/min e de 500 à 1000 °C (300 minutos de patamar) com taxa de aquecimento de 5 °C/min. Apenas as amostras submetidas ao ciclo não apresenta regiões acinzentadas, o que pode indicar a decomposição não completa das cascas.

A difração de raios X da casca de ovo de codorna não calcinada confirma que o seu principal constituinte é o carbonato de cálcio. A comparação da difração de raios X da casca com a difração da ficha padrão usada é mostrada na Figura 12.

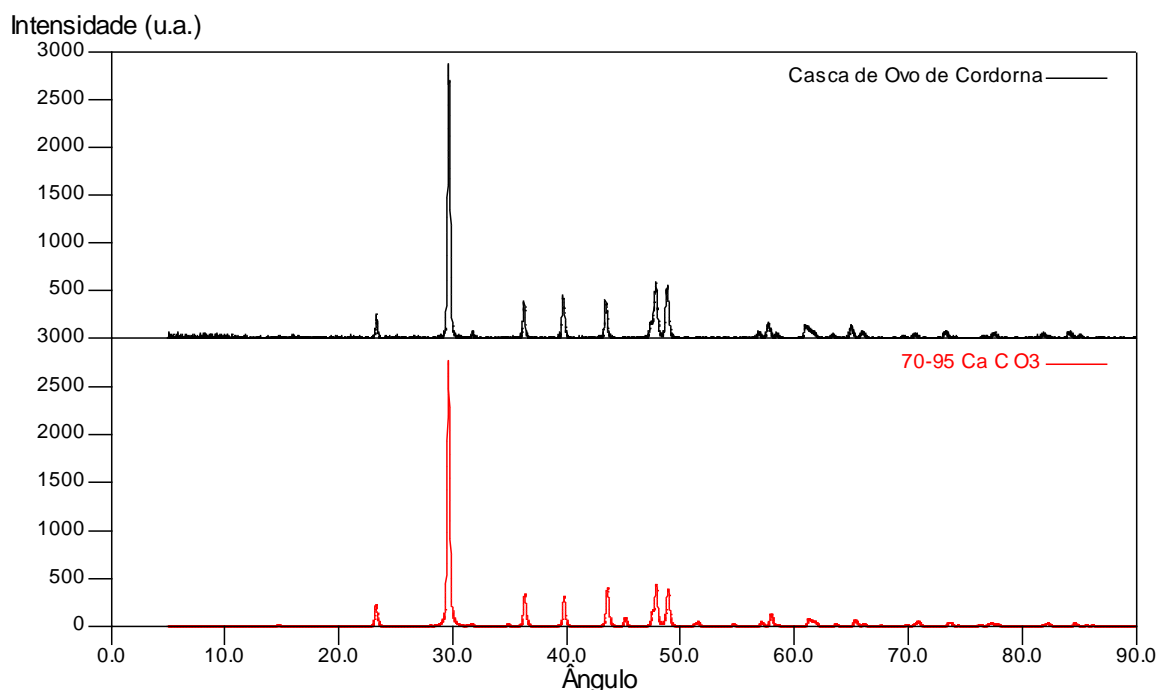


Figura 12 - Análise de difração de raios X da Casca de Ovo de Codorna.
Fonte: Autor

A grande compatibilidade dos picos encontrados na difração da amostra quando comparados com a ficha padrão de carbonato de cálcio utilizada (ICCD nº

70-95) indica que é pouco provável a presença de outras fases que possam interferir no processo de calcinação da amostra, o que conseqüentemente afetaria a viabilidade do uso da casca de codorna para a síntese de HAP

A ficha com a qual a amostra foi comparada (ICCD nº 81-2041) é mostrada na Figura 13.

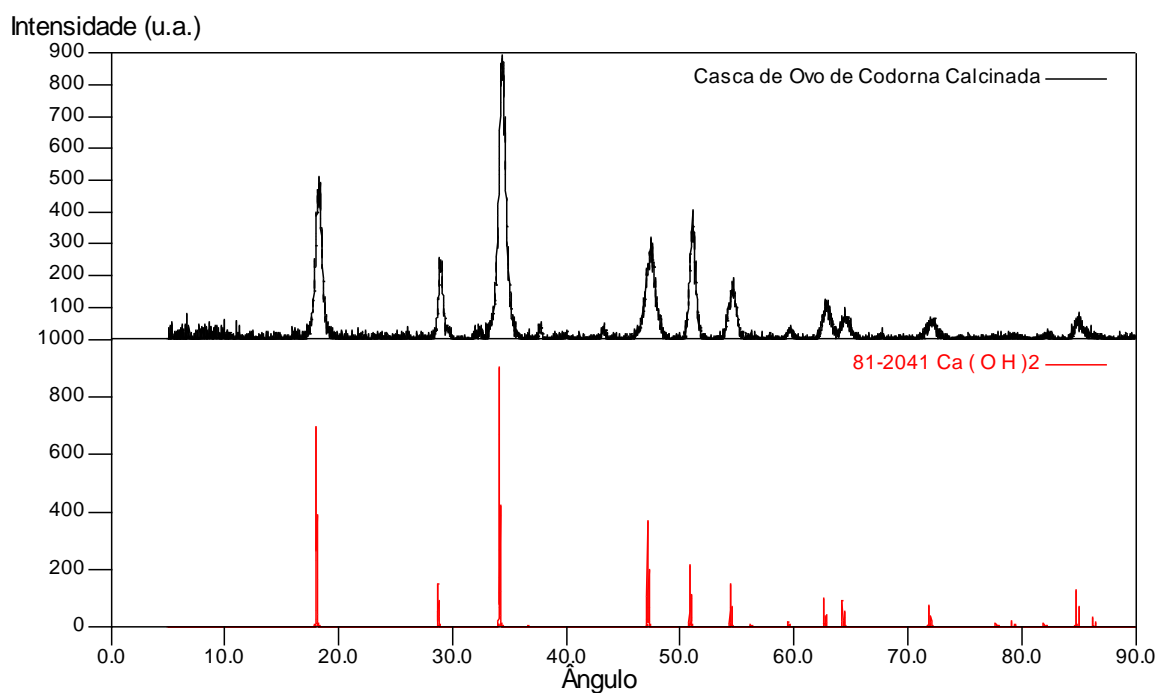


Figura 13 - Análise da difração de raios X da casca de ovo de codorna calcinada.

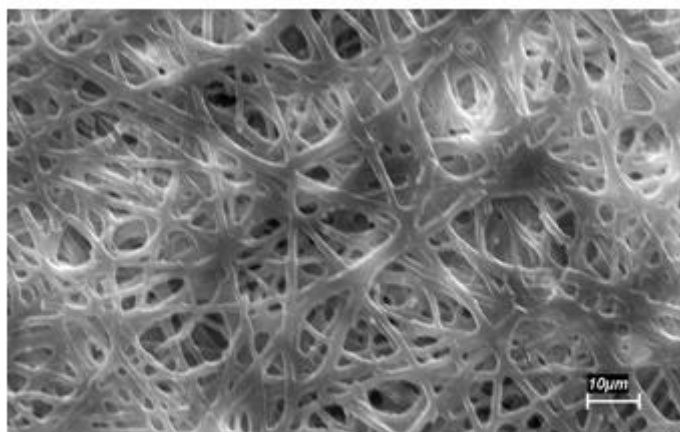
Fonte: Autor

A análise de difração de raios X da amostra calcinada mostra que em algum momento o óxido de cálcio absorveu umidade do ambiente, com isso a difração da amostra é comparável a difração do hidróxido de cálcio Ca(OH)_2 .

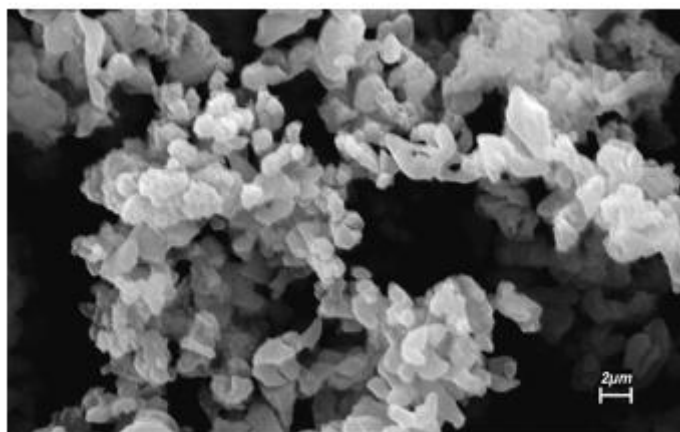
Como é mostrado na Figura 13, todos os picos da amostra calcinada são compatíveis com os picos do Ca(OH)_2 , que devido à umidade do ar, reagiu com o CaO , mas mesmo assim comprovou a eficiência do processo de calcinação proposto fica comprovada, uma vez que não há indícios da presença de carbonato de cálcio na amostra calcinada.

Ainda é possível comprovar a eficiência do tratamento de calcinação da casca de ovo de codorna a partir da alteração sofrida na microestrutura da mesma,

conforme mostrado na Figura 14. É possível perceber nas micrografias que a estrutura da casca, após a calcinação, deixa de ser constituída de uma rede e passa a ser formada por partículas de formato irregular. Essa mudança evidencia a decomposição do carbonato de cálcio da casca em óxido de cálcio.



(A) Casca não calcinada



(B) Casca calcinada

**Figura 14 - Micrografia da (A) casca seca e da (B) casca calcinada.
Fonte: Autor**

4.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS X DA HAP SINTETIZADA (DRX)

As difrações de raios X das amostras obtidas via KH_2PO_4 , com todas as temperaturas de tratamento térmico é mostrada na Figura 15. A presença da fase HAP na amostra é comprovada pela comparação da difração das amostras com a ficha ICCD nº 86-740. É possível perceber, que com o aumento da temperatura ocorreu a formação de picos mais definidos conforme difração de raios X.

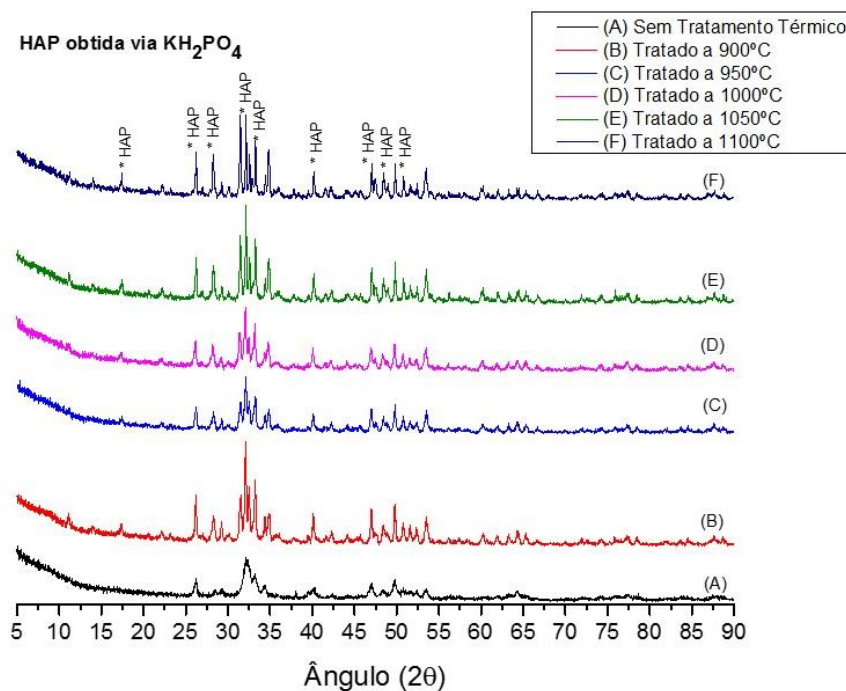


Figura 15 - Difração de raios X da HAP obtida via KH_2PO_4 com diferentes temperaturas de tratamento térmico.

Fonte: Autor

As difrações das amostras obtidas a partir do ácido fosfórico são mostradas na Figura 16. Quando comparadas com a mesma ficha (ICCD nº 86-740) a amostra obtida via H_3PO_4 também apresenta picos coincidentes com a hidroxiapatita, o que indica que esta rota de síntese também foi eficaz. Os dois resultados mostram que mesmo sem o tratamento térmico, ocorre a formação da HAP, sendo assim o tratamento térmico é uma etapa que só tem influência nas características físicas da amostra.

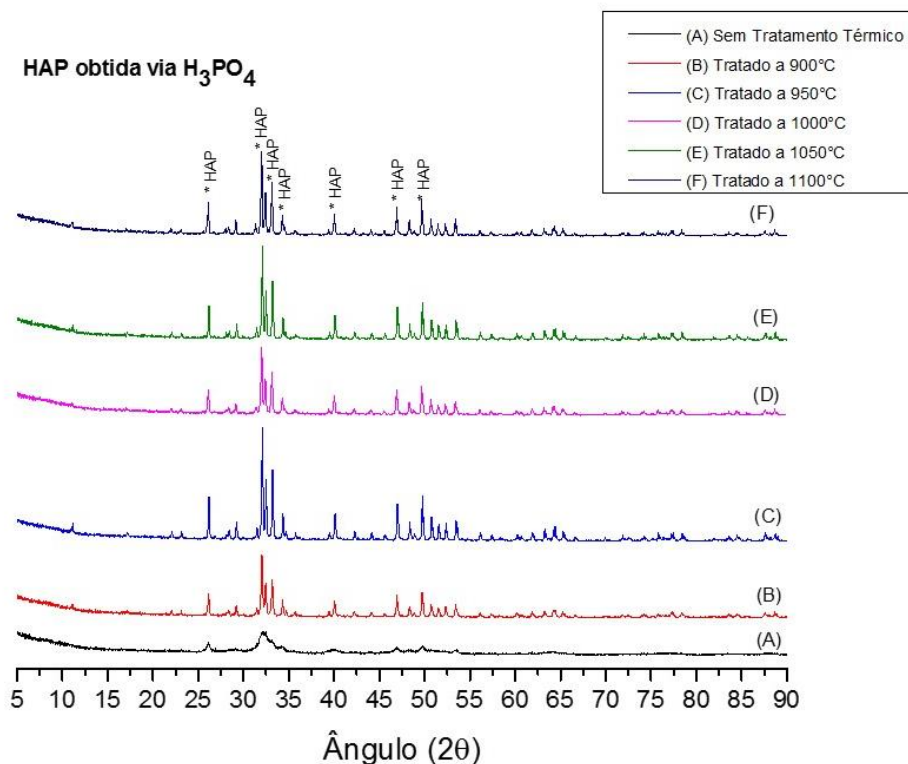


Figura 16 - Difração de raios X da HAP obtida via H_3PO_4 com diferentes temperaturas de tratamento térmico.

Fonte: Autor

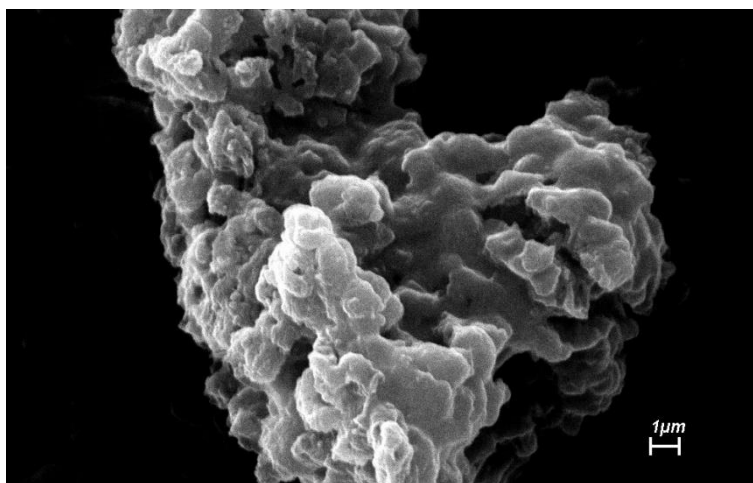
É possível perceber, quando comparado com os resultados mostrados nas Figura 15 e Figura 16, que a influência da temperatura do tratamento térmico é mais marcante na amostra obtida com o precursor ácido (H_3PO_4). Essa influência pode ser notada através das diferenças dos picos nas amostras, é possível perceber que os picos desta amostra se tornam mais cristalinos em temperaturas de tratamento térmico superior a 900 °C. Já a HAP obtida a partir do KH_2PO_4 é possível perceber a estabilização, também, a partir de 900 °C.

Durante a síntese de HAP via H_3PO_4 , o pH da solução tendeu à diminuição devido à alta acidez deste reagente, com isso quantidade maior de hidróxido de amônia foi utilizado para manter o valor de pH dentro da faixa de controle, quantidade esta que pode ter influenciado na formação da estrutura cristalina da HAP devido à menor quantidade de OH^- disponível na solução. Como o pH da

solução de síntese da HAP via KH_2PO_4 tende-se a aumentar, maior quantidade de OH^- está disponível na solução e com isso uma melhor organização da HAP é realizada, como explicado anteriormente.

4.4 ANÁLISE DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DA HAP SINTETIZADA (MEV)

A síntese da HAP, a partir do KH_2PO_4 , levou a formação de um precipitado com partículas aglomeradas, como mostrado na Figura 17.



**Figura 17 - Microscopia da HAP obtida via KH_2PO_4 sem tratamento térmico.
Fonte: Autor**

O tratamento térmico das HAP obtida via KH_2PO_4 fez com que houvesse a alteração da forma das partículas, como é mostrado na Figura 18. Em $900\text{ }^\circ\text{C}$, a estrutura mantém-se aglomerada com formato esférico das partículas. Em $1000\text{ }^\circ\text{C}$, é possível perceber que algumas partículas começam a tomar forma de bastonete e em $1100\text{ }^\circ\text{C}$ esse efeito é bem mais notável e grande parte das partículas já apresenta formato de bastonete.

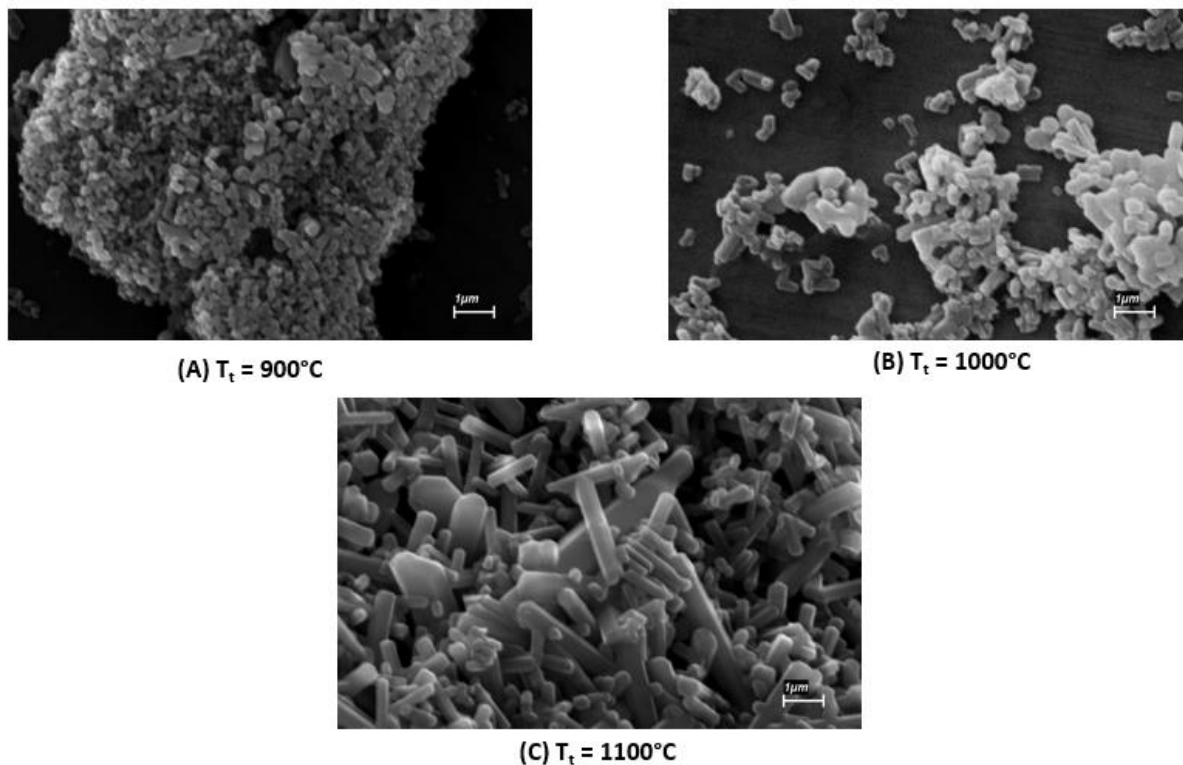


Figura 18 - Micrografias da HAP obtida via KH_2PO_4 , com diferentes temperaturas de tratamento de (A) 900°C , (B) 1000°C e (C) 1100°C .

Fonte: Autor

A síntese da HAP, a partir do H_3PO_4 , levou a formação de um precipitado com partículas aglomeradas, como mostrado na Figura 19.

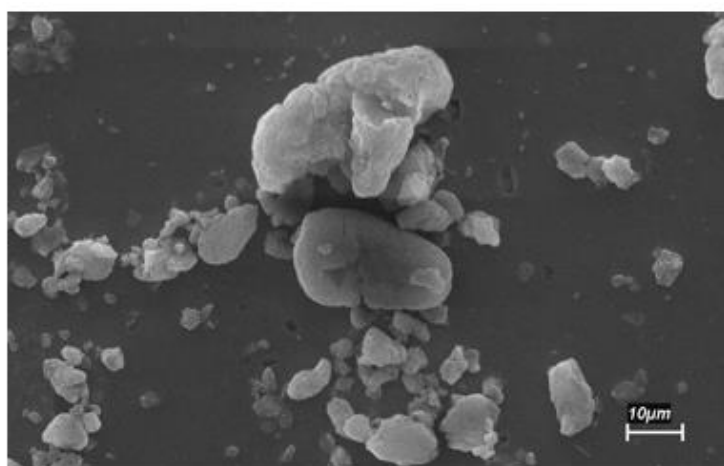


Figura 19 - Micrografia da HAP obtida via H_3PO_4 sem tratamento térmico.

Fonte: Autor

É possível perceber que a influência da temperatura de tratamento térmico é diferente nesta amostra (Figura 20), sendo que o tratamento altera o formato das

partículas. Em 900 °C, as partículas estão aglomeradas e apresentam morfologia quase esférica. Em 1000 °C, as partículas começam a se coalescer, perdendo a morfologia quase esférica. Em 1100 °C o grau de coalescência já é bem maior, com a diminuição da porosidade, evidenciando não somente a alteração no formato de partículas, mas apresentando um processo de sinterização.

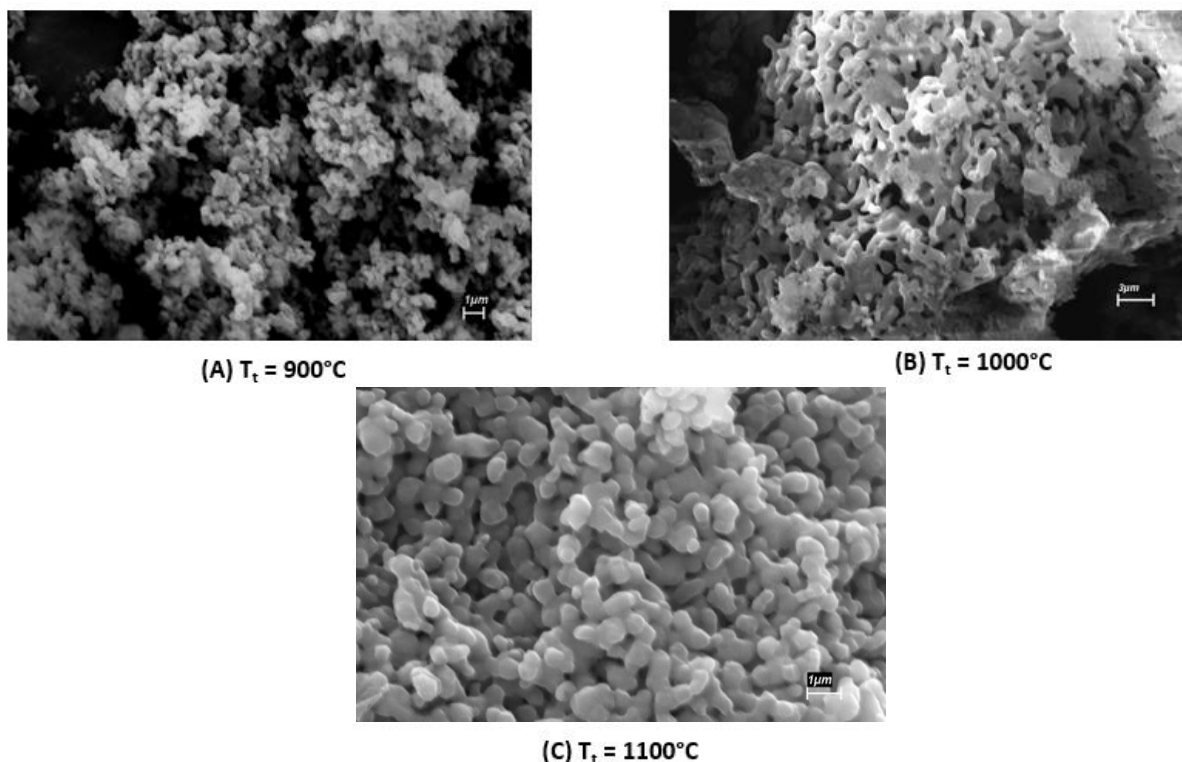


Figura 20 - Micrografias da HAP obtida via H_3PO_4 , com temperaturas de tratamento de: (A) 900°C, (B) 1000°C e (C) 1100°C.

Fonte: Autor

Ao analisar as micrografias das amostras também é possível perceber que o objetivo de obter partículas de tamanho nanométrica não foi alcançado, apesar de ser possível observar que algumas das partículas obtidas são de tamanho submicrométrico. Isto provavelmente ocorreu por parâmetros de controle da síntese, uma vez que mesmo nas micrografias das amostras não tratadas termicamente (Figura 17 e Figura 19) pode ser visto que as partículas apresentam tamanho micrométrico.

4.5 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO (IV)

A espectroscopia de infravermelho da HAP obtida via KH_2PO_4 , tratada em diferentes temperaturas, é mostrada na Figura 21.

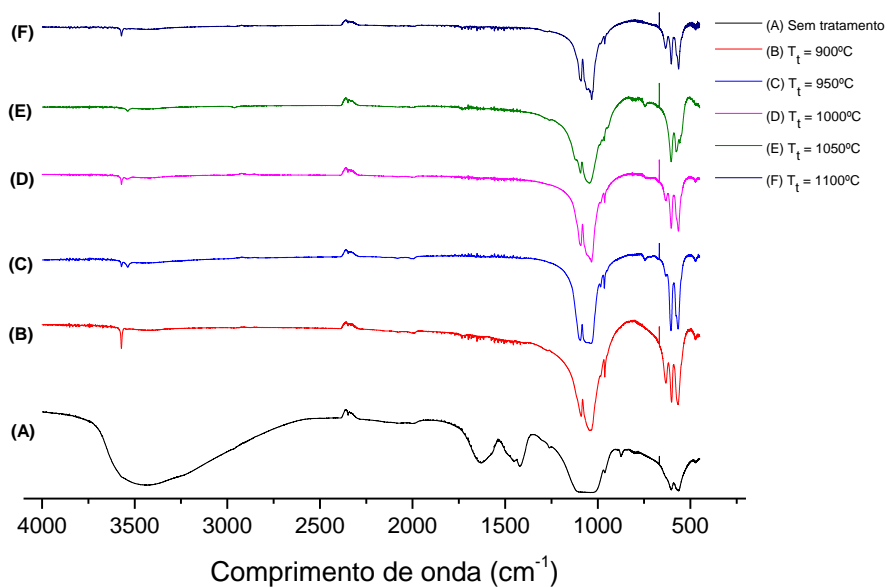


Figura 21 - FT-IR da HAP obtida via KH_2PO_4 e tratada em diferentes temperaturas.
Fonte: Autor

Já a espectroscopia de infravermelho da amostra obtida via H_3PO_4 , é mostrada na Figura 22.

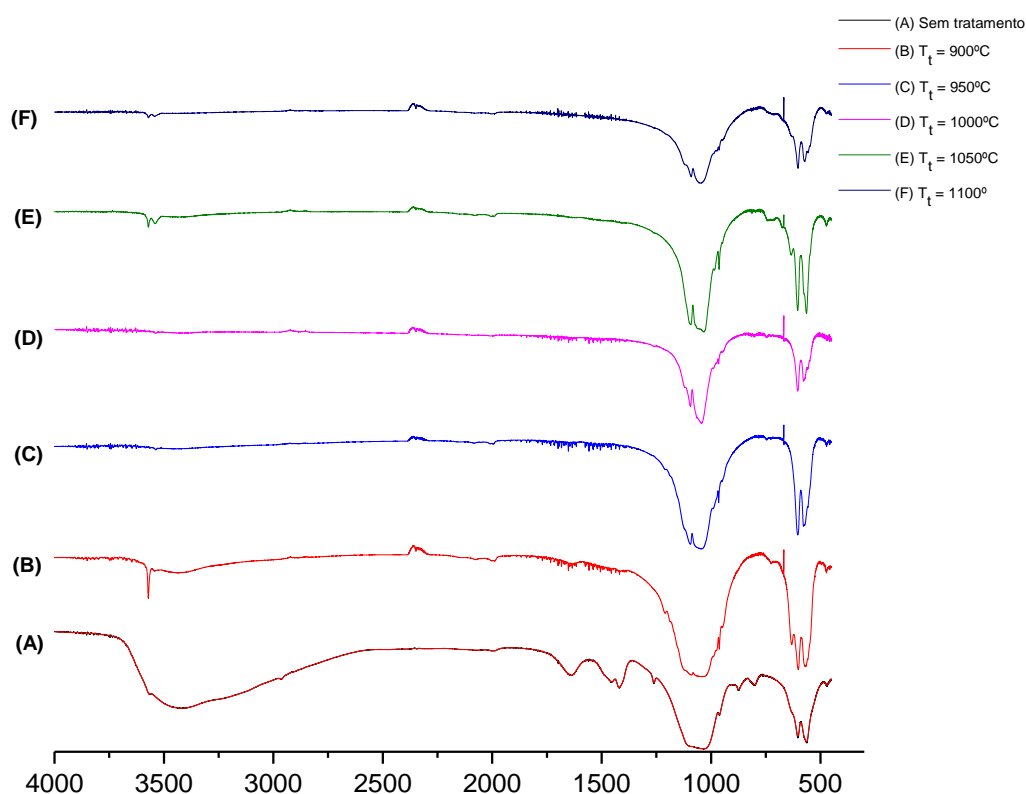


Figura 22 - FT-IR da HAP obtida via H_3PO_4 e tratada em diferentes temperaturas.
Fonte: Autor

É possível perceber que as espectroscopias de infravermelho das duas amostras apresentam padrão muito semelhante. Nas amostras obtidas pelas duas rotas estão presentes os picos característicos da HAP. Na região de 600 cm^{-1} picos de OH^- e PO_4^{3-} estão presentes, já na região de 1100 cm^{-1} existe outro pico que indica a presença de PO_4^{3-} , e por fim na região de 3600 cm^{-1} é possível notar um pico de OH^- . Estes picos são mostrados em detalhes na Figura 23.

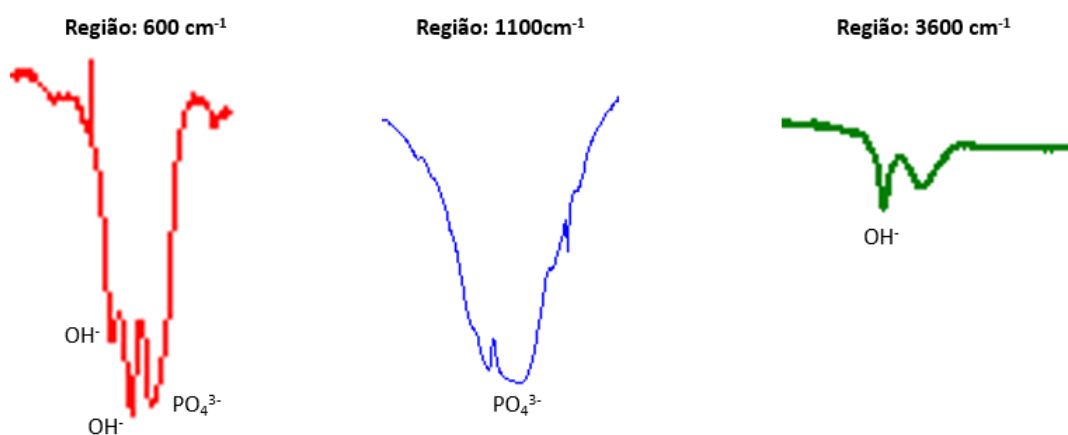


Figura 23 - Identificação dos picos característicos da HAP no espectro de infravermelho das amostras obtidas.

Fonte: Autor

Na espectroscopia das amostras não calcinadas é possível que na região de 3500 cm⁻¹ até 2750 cm⁻¹ não houve a formação de picos definidos, mas sim a formação de uma banda. Este fenômeno pode ser atribuído à presença de água adsorvida na amostra ou no KBr, que é utilizado como suporte para fazer a análise.

5 CONCLUSÕES

A casca de ovo de codorna pode ser utilizada como fonte de cálcio para a síntese de HAP, desde que submetida ao tratamento térmico de calcinação. Sua utilização é economicamente viável pois a casca é considerado um resíduo e partir de um tratamento térmico é possível obter o óxido de cálcio, um produto muito versátil. O ciclo mais eficiente para a calcinação de um grande volume de cascas é ciclo que vai da temperatura ambiente à 500 °C, com patamar de 60 minutos, e de 500 à 1000 °C, com patamar de 300 minutos em 1000 °C, sempre com taxa de aquecimento de 10 °C/min.

As duas rotas de síntese propostas são viáveis, conforme comprovado pelos difratogramas de raios X. As partículas precipitadas obtidas não se encontram totalmente cristalizadas, a cristalização da partícula é bem mais notável a partir de temperaturas de tratamento acima de 900 °C. Os tratamentos térmicos propostos geram efeitos mais significativos na HAP obtida via KH_2PO_4 , onde na temperatura de 1100 °C levam a alteração da morfologia para bastonete. Esta variação na morfologia das partículas deve ser posteriormente analisada em testes clínicos, para que seja possível então determinar qual dos dois tipos de morfologias obtidas é a mais eficiente para o tratamento de doenças do sistema ósseo.

A espectroscopia de infravermelho confirma ainda a formação da HAP, pois os picos característicos deste material foram encontrados na amostra obtida pelas duas rotas de síntese.

Algumas das partículas formadas apresentam tamanho submicrométrico, sendo há a possibilidade de um tratamento de cominuição ser suficiente para a obtenção de partículas nanométricas, contudo a alteração de alguns parâmetros de síntese, tais como: velocidade de reação, envelhecimento da suspensão após o processo de precipitação e o grau de agitação da suspensão durante o processo de síntese, podem levar a obtenção de tamanho de partícula nanométrico sem que haja a necessidade de cominuição da mesma.

É possível obter a HAP a partir das duas rotas de síntese, entretanto há a necessidade de um trabalho futuro sobre a influência da morfologia na aplicação

deste biomaterial. Desta maneira será possível determinar qual é a rota mais indicada para a síntese deste biomaterial.

REFERÊNCIAS

- BET, M. R.; GOISSIS, G.; PLEPIS, A. M. D. G. Compósitos Colágeno Aniônico: Fosfato de Cálcio. Preparação e Caracterização. **Química Nova**, São Carlos, v. 20, n. 5, p. 475-477, 1997.
- BEZZI, G. et al. A novel sol-gel technique for hydroxyapatite preparation. **Materials Chemistry and Physics**, Faenza, n. 78, p. 816-824, Agosto 2003.
- CALIMAN, L. B. **Síntese e Caracterização de Hidroxiapatita Obtida a Partir da Casca de Ovo de Avestruz**. Instituto Federal do Espírito Santo. Vitória, p. 88. 2011.
- CARTER, C. B.; NORTON, M. G. **Ceramic Materials - Science and Engineering**. 2ª. ed. Nova Iorque: Springer, 2013. 766 p. ISBN 978-1-4614-3522-8.
- CHAUDHURI, B. et al. Preparation and characterization of nanocrystalline hydroxyapatite from egg shell and K₂HPO₄ solution. **Materials Letters**, n. 97, p. 148-150, Janeiro 2013.
- GUASTALDI, A. C.; APARECIDA, A. H. FOSFATOS DE CÁLCIO DE INTERESSE BIOLÓGICO: IMPORTÂNCIA COMO BIOMATERIAIS, PROPRIEDADES E MÉTODOS DE OBTENÇÃO DE RECOBRIMENTOS. **Química Nova**, v. 33, n. 6, p. 1352-1358, Maio 2010.
- IVANOVA, T. I. et al. Crystal Structure of Calcium-Deficient Carbonated Hydroxyapatite. Thermal Decomposition. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 160, p. 340-349, Julho 2001.
- JARCHO, M. Calcium phosphate ceramics as hard tissue prosthetics. **Clinical Orthopedics and Related Research**, v. 157, p. 259-278, 1981.
- KARAMPAS, I. A.; KONTOYANNIS, C. G. Characterization of calcium phosphates mixtures. **Vibrational Spectroscopy**, Patras, n. 64, p. 126-133, Novembro 2013.
- KAWACHI, E. Y. et al. Biocerâmicas: Tendências e Perspectivas de uma área interdisciplinar. **Química Nova**, Campinas, v. 23, n. 4, p. 518-522, Fevereiro 2000.
- LOSTE, E. et al. The role of magnesium in stabilising amorphous calcium carbonate and controlling calcite morphologies. **Journal of Crystal Growth**, n. 254, p. 206-218, Março 2003.

MAVROPOLUS, E. A hidroxiapatita como absorvedor de metais. **Dissertação de Mestrado**. Fundação Oswaldo Cruz. Rio de Janeiro, p. 105. 1999.

PARK, J.; LAKES, R. S. **Biomaterials - An Introduction**. 3^a. ed. Nova Iorque: Springer, 2007. 535 p. ISBN 978-0-387-37879-4.

SADAT-SHOJAI, M. et al. Synthesis methods for nanosized hydroxyapatite with diverse structures. **Acta Biomaterialia**, n. 9, p. 7591-7621, Abril 2013.

SANOSH, K. P. et al. Utilization of biowaste eggshells to synthesize nanocrystalline hydroxyapatite powders. **Materials Letters**, n. 63, p. 2100-2102, Julho 2009.

SMITH, W. F.; HASHEMI, J. **Fundamentos da Engenharia e Ciência dos Materiais**. 5^a. ed. Porto Alegre: AMGH, 2012. 712 p. ISBN 978-85-8055-114-3.

ZHOU, H.; LEE, J. Nanoscale hydroxyapatite particles for bone tissue engineering. **Acta Biomaterialia**, n. 7, p. 2769-2781, 2011.