

ESTUDO DO COMPORTAMENTO DE SINTERIZAÇÃO DE  
BIOCERÂMICA DE  $\beta$ -PIROFOSFATO DE CÁLCIO OBTIDA USANDO  
RESÍDUO DE CASCA DE OVO GALINÁCEO

**BRUNO SILVANO DA SILVA**

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE DARCY  
RIBEIRO – UENF

CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ

FEVEREIRO - 2020

ESTUDO DO COMPORTAMENTO DE SINTERIZAÇÃO DE  
BIOCERÂMICA DE  $\beta$ -PIROFOSFATO DE CÁLCIO OBTIDA USANDO  
RESÍDUO DE CASCA DE OVO GALINÁCEO

**BRUNO SILVANO DA SILVA**

“Dissertação de Mestrado apresentado ao corpo docente do Centro de Ciências e Tecnologia da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, como parte das exigências para obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais”.

Orientador: Prof. José Nilson França de Holanda

CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ

FEVEREIRO - 2020

**FICHA CATALOGRÁFICA**

UENF - Bibliotecas

Elaborada com os dados fornecidos pelo autor.

5586

Silva, Bruno Silvano da.

**"ESTUDO DO COMPORTAMENTO DE SINTERIZAÇÃO DE BIOCERÂMICA DE  $\beta$ -PIROFOSFATO DE CÁLCIO OBTIDA USANDO RESÍDUO DE CASCA DE OVO GALINÁCEO"** / Bruno Silvano da Silva. - Campos dos Goytacazes, RJ, 2020.

91 f. : il.

Inclui bibliografia.

Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) - Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Centro de Ciência e Tecnologia, 2020.

Orientador: José Nilson França de Holanda.

1. CASCA DE OVO. 2.  $\beta$ -PIROFOSFATO DE CÁLCIO. 3. RESÍDUO. 4. SINTERIZAÇÃO. 5. BIOCERÂMICA. I. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. II. Título.

CDD - 620.11

ESTUDO DO COMPORTAMENTO DE SINTERIZAÇÃO DE  
BIOCERÂMICA DE  $\beta$ -PIROFOSFATO DE CÁLCIO OBTIDA USANDO  
RESÍDUO DE CASCA DE OVO GALINÁCEO

**BRUNO SILVANO DA SILVA**

“Dissertação de Mestrado apresentado ao corpo docente do Centro de Ciências e Tecnologia da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, como parte das exigências para obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais”.

Aprovado em: 19/02/2020

Comissão Examinadora:

.....  
Prof<sup>a</sup>. Márcia Giardinieri de Azevedo (D. Sc. Engenharia Química) – UENF

.....  
Prof. Sidnei Jose Gomes Sousa (D. Sc. Engenharia e Ciência dos Materiais) – UCAM

.....  
Prof. Roberto da Trindade Faria Júnior (D. Sc. Física) – UENF

.....  
Prof. José Nilson França de Holanda (D. Sc., Engenharia de Materiais) – UENF  
Orientador

## DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a Deus, aos meus pais que de tudo fizeram por mim, aos meus irmãos, a minha namorada e ao meu orientador pelo apoio, incentivo e compreensão.

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus, por sempre ser meu porto seguro e ponto de equilíbrio quando os problemas parecem não ter solução, pois seguro estou nos braços Daquele que sempre esteve comigo em todas as horas, já que Seu amor perfeito sempre esteve repousando em mim, e se eu passar pelo vale, encontrarei conforto em Teu amor, pois eu sei que és aquele que me guarda e em Teus braços é o meu descanso.

A minha mãe Marilma Rosário Silvano por seu amor incondicional, por ser minha maior incentivadora, por saber me proporcionar uma vida acadêmica de qualidade, obrigado por ser sempre luz para os passos e ser meu ponto de referência de boa profissional, gentileza e carinho para com o outro.

Ao meu pai Rômulo César da Silva por todo incentivo, por ser o meu maior exemplo de sucesso na vida profissional, não há palavras para descrever todo meu orgulho e admiração, obrigado pelo amor, companheirismo, paciência e conselhos.

Ao meu irmão Rômulo Silvano da Silva, por ser sempre tão presente em minha vida, por dividir todas as suas conquistas comigo, você foi o presente de Deus em minha vida, obrigado por ser firme e por saber que sempre posso ser melhor e que a evolução é algo constante, muito obrigado mesmo, você é exemplo de dedicação e perseverança para mim.

Ao meu irmão/padrinho Silvio Silvano da Silva, por sempre demonstrar que é possível almejar tudo na vida e mostrar que é possível, sim, conquistar. Você é um exemplo de inteligência, eu quero um dia me tornar metade do que você é.

A minha madrinha Carla Silvano, por sempre me incentivar e dar apoio quando precisei nas horas difíceis, quando não tinha com quem desabafar e receber conselhos para sempre continuar em frente.

Ao meu filho Bryan Martins Silvano, que trouxe a maior alegria da minha vida com o seu nascimento em 11 de junho de 2019 e é o que me faz continuar a almejar meus objetivos todos os dias.

A minha namorada Manuella de Souza Chagas, por todos os momentos estar ao meu lado, ser uma das minhas maiores incentivadoras e companheiras, por ser a pessoa mais humilde e fiel que eu conheço, minha mais singela gratidão.

Ao meu orientador José Nilson França de Holanda pela disponibilidade, confiança depositada, conselhos, gentileza, acreditado que sou capaz, parceria, respostas rápidas, solicitude, boa convivência, dividir a escrita e orientação para que essa grande etapa pudesse ser cumprida e realizada com louvor.

Aos membros da banca: a professora Márcia Giardinieri pela sua alegria espontânea, pelo seu sempre presente sorriso, carinho, simpatia, delicadeza nas suposições, por ser luz e conforto para quem te procura, a UENF é um melhor lugar na sua presença. Ao Fabrício Bagli Siqueira pelo companheirismo, palavras de conforto, orientações, totais disponibilidade e amor ao que faz. Ao professor Sidnei Jose Gomes Sousa por sempre confiar em minha capacidade, pelos conselhos, disponibilidade, por me auxiliar e ao professor Roberto Faria pela disponibilidade e auxílio neste trabalho.

Ao grande amigo, tão importante dupla desde a graduação Daniel Willemam Trindade pela sua disponibilidade e total ajuda na realização da análise microestrutural, ao operar o microscópico confocal a laser, pela ajuda no dia a dia, sempre disponível e pronto para atender, meu muito obrigado.

À empresa Doces Caseiros pela gentileza de atendimento e fornecimento do resíduo de casca de ovo em grande quantidade, minha gratidão pois foi com o auxílio de vocês que este trabalho pode ser realizado.

Ao amigo, tão importante dupla e companheiro de laboratório Luís Antônio Maciel por ser sempre tão solícito e presente durante essa caminhada, tudo ficou mais agradável por ter você para partilhar os momentos de luta e alegria. Estou certo de que o laboratório é um lugar melhor pela sua proatividade.

À Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, pela confiança e pelo oferecimento do fomento e pela infraestrutura para que esta pesquisa pudesse ser realizada e concluída; ao técnico do laboratório Rômulo Leite, pelo auxílio na realização dos ensaios mecânicos e sempre solícito para auxiliar no que for capaz; a técnica do laboratório Geovana Delaqua por possibilitar que as minhas queimas fossem realizadas, ao Técnico do laboratório Darlan Marum, por possibilitar que minhas análises de FTIR fossem realizadas.

À Tarcília Henrique do Amaral Corrêa, pelo fornecimento de dados importantíssimos, auxílio no laboratório e disponibilidade para tirar dúvidas, a você minha gratidão.

Ao programa que me concedeu conhecer pessoas incríveis e as quais partilharam momentos de alegria e dificuldade, juntos somos mais fortes, alguns deles: Luís Antônio Maciel, Pâmela Busch, Geanni Silveira, Tarcília Amaral, Virgínia Siqueira, Elias Júnior, Matheus Oliveira, Daniel Willemam, Emanuel Pessanha e Jefferson Soares. Obrigado pela amizade, dias, resultados, trabalhos, horas e horas de estudo e por tornarem essa fase mais divertida e prazerosa.

Aos meus professores e a todos que de alguma forma colaboraram direta ou indiretamente para a conclusão e desenvolvimento deste trabalho, o segredo de um grande sucesso, está no trabalho de uma grande equipe.

**Muito obrigado!**



## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> - Fluxograma de classificação de resíduo sólido de acordo com a NBR 10004 .....	24
<b>Figura 2</b> - Lixão da Estrutural em Brasília.....	25
<b>Figura 3</b> - Resíduo de casca de ovo .....	28
<b>Figura 4</b> - Difratoograma de raios X da amostra de resíduos de casca de ovo .....	29
<b>Figura 5</b> - Aplicação do biomaterial em imolante dentário.....	37
<b>Figura 6</b> - Estrutura da casca de ovo.....	39
<b>Figura 7</b> - Microscopia eletrônica de Varredura (MEV) da casca de ovo de galinha <i>in natura</i> . .....	39
<b>Figura 8</b> - A parte superior demonstra o processo de fechamento do canal poroso. A parte inferior mostra a formação de uma junção tripla, onde três fronteiras de grãos se encontram.....	40
<b>Figura 9</b> - Esquema dos estágios da sinterização por fase líquida envolvendo uma mistura de pós.....	43
<b>Figura 10</b> - Mecanismos de transporte de massa no processo de sinterização por fase sólida .....	44
<b>Figura 11</b> - Trajetórias de sinterização do TCP e BCP.....	49
<b>Figura 12</b> - Fluxograma de etapas envolvidas no procedimento experimental.....	50
<b>Figura 13</b> - Rota de síntese do $\beta$ -pirofosfato de cálcio .....	51
<b>Figura 14</b> - Processo de beneficiamento do resíduo de casca de ovo (1- molho em água corrente; 2 – retirada da película interna; 3 – COG sem película).....	52
<b>Figura 15</b> - Difratoograma de raios X do produto obtido na síntese do biocimento $\beta$ -CPP ( $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ).....	58
<b>Figura 16</b> - Análises térmicas diferencial e termogravimétrica. ....	59
<b>Figura 17</b> - Espectroscopia de Infravermelho pela transformada de Fourier do pó sintetizado $\beta$ -CPP e do biocimento $\beta$ -CPP sinterizado nas temperaturas de 600 a 1200°C. (1) - $\text{H}_2\text{O}$ ; (2) - $\text{PO}_3^{2-}$ ; (3) - $\text{CO}_3^{2-}$ ; (4) - $\text{PO}_4^{2-}$ . ....	61
<b>Figura 18</b> - Micrografia do pó do biocimento $\beta$ -CPP, aglomerados arredondados dos grãos. A(50x); B(200x); C(500x); D(1500x).....	62
<b>Figura 19</b> - Micrografia do pó do biocimento $\beta$ -CPP sinterizado a 600°C. (Densificação do material: 61,1%); A (500x); B (1000x); C (1500x); D (2000x). ....	63

<b>Figura 20</b> - Micrografia do pó do biocimento $\beta$ -CPP sinterizado a 700°C. (Densificação do material: 65,9%); A (500x); B (1000x); C (1500x); D (2000x). .....	64
<b>Figura 21</b> - Micrografia do pó do biocimento $\beta$ -CPP sinterizado a 800°C. (Densificação do material: 77,4%); A (500x); B (1000x); C (1500x); D (2000x). .....	64
<b>Figura 22</b> - Micrografia do pó do biocimento $\beta$ -CPP sinterizado a 900°C. (Densificação do material: 83,45%); A (500x); B (1000x); C (1500x); D (2000x). .....	65
<b>Figura 23</b> - Micrografia do pó do biocimento $\beta$ -CPP sinterizado a 1000°C. (Densificação do material: 84,4%); A (500x); B (1000x); C (1500x); D (2000x). .....	65
<b>Figura 24</b> - Micrografia do pó do biocimento $\beta$ -CPP sinterizado a 1100°C. (Densificação do material: 82,2%); A (500x); B (1000x); C (1500x); D (2000x). .....	66
<b>Figura 25</b> - Micrografia do pó do biocimento $\beta$ -CPP sinterizado a 1200°C. (Densificação do material: 80,9%); A (500x); B (1000x); C (1500x); D (2000x). .....	66
<b>Figura 26</b> - Peças cerâmicas sinterizadas em diferentes temperaturas. ....	67
<b>Figura 27</b> - Absorção de água das peças cerâmicas.....	68
<b>Figura 28</b> - Porosidade aparente das peças cerâmicas. ....	69
<b>Figura 29</b> - Densidade aparente das peças cerâmicas. ....	69
<b>Figura 30</b> - Perda de massa das peças cerâmicas.....	70
<b>Figura 31</b> - Retração linear das peças cerâmicas. ....	71
<b>Figura 32</b> - Resistência à tração das peças cerâmicas. ....	72
<b>Figura 33</b> - Curva tensão versus deformação - 600°C .....	89
<b>Figura 34</b> - Curva tensão versus deformação - 700°C .....	89
<b>Figura 35</b> - Curva tensão versus deformação - 800°C .....	90
<b>Figura 36</b> - Curva tensão versus deformação - 900°C .....	90
<b>Figura 37</b> - Curva tensão versus deformação - 1000°C .....	91
<b>Figura 38</b> - Curva tensão versus deformação - 1100°C .....	91
<b>Figura 39</b> - Curva tensão versus deformação - 1200°C .....	92

## ÍNDICE DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> - Composição química da casca de ovo.....	29
<b>Tabela 2</b> - Análises térmicas (ATD/ATG) do resíduo de casca de ovo.....	30
<b>Tabela 3</b> - Apresentação das aplicações e tipos de biomateriais mais empregados no corpo humano.....	31
<b>Tabela 4</b> - Ilustrando os diferentes tipos de fosfatos de cálcio e suas ocorrências em sistemas biológicos.....	34
<b>Tabela 5</b> - Ilustrando algumas composições de biocimentos e suas aplicações.....	35
<b>Tabela 6</b> - Detalhamento das variáveis do processo de sinterização convencional..	55

## ÍNDICE DE EQUAÇÕES

<b>Equação 1:</b> Absorção de água.....	55
<b>Equação 2:</b> Massa específica aparente.....	55
<b>Equação 3:</b> Porosidade aparente.....	56
<b>Equação 4:</b> Perda de massa.....	56
<b>Equação 5:</b> Retração linear.....	56
<b>Equação 6:</b> Resistência mecânica.....	57

## ÍNDICE DE ABREVIATURAS E SIGLAS

**Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>** - Óxido de Alumínio

**β-TCP** - Beta - Fosfato Tricálcico

**BCP** - fosfatos de cálcio bifásico

**Ca/P** - Relação Cálcio e Fósforo

**CaCO<sub>3</sub>** - Carbonato de Cálcio

**CaO** - Óxido de Cálcio

**Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub>** - Hidroxiapatita

**Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>** – Fosfato Tricálcico

**CaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>+</sup>** - Hidrogenofosfato de Cálcio

**CDHA** - Hidroxiapatita deficiente em cálcio

**CO<sub>2</sub>** - Gás Carbônico

**COG** - Casca de ovo galináceo

**β-CPP** - β- pirofosfato de cálcio

**DCPD** - Fosfato dicálcio dihidratado

**E** - Módulo de Elasticidade

**FAO** - Organização das Nações Unidas para a Alimentação e a Agricultura

**HAp** - Hidroxiapatita

**HAp/β-TCP** - Amostra Bifásica de Hidroxiapatita e β- Fosfato Tricálcico

**HP** - Prensagem à quente

**IBGE** - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística

**ISO** - Organização Internacional de Padronização

**MCPM** - Fosfato monocálcico mono-hidratado

**OCP** - Fosfato octacálcio

**RCOG** - Resíduo de casca de ovo galináceo

**SiO<sub>2</sub>** - Dióxido de Silício

**TCP** - Fosfato tricálcico

**TTCP** - Fosfato tetracálcico

**PA** - Para análise

Resumo de dissertação de mestrado apresentado ao CCT-UENF como parte dos requisitos para obtenção do grau de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais.

ESTUDO DO COMPORTAMENTO DE SINTERIZAÇÃO DE BIOCERÂMICA DE  $\beta$ -PIROFOSFATO DE CÁLCIO OBTIDA USANDO RESÍDUO DE CASCA DE OVO GALINÁCEO

**Bruno Silvano da Silva**

**19 de fevereiro de 2020**

**Orientador: Prof. José Nilson França de Holanda**

No Brasil, as indústrias alimentícias produzem grandes quantidades de resíduo de casca de ovo galináceo, cujo descarte final é considerado complexo e custo muito alto. Este trabalho teve como objetivo principal o estudo do comportamento de sinterização de biocerâmica de  $\beta$ -Pirofosfato de cálcio obtida usando resíduo de casca de ovo galináceo. As matérias-primas utilizadas foram fosfato dissódico, resíduo de casca de ovo *in natura* e ácido nítrico. O pó de  $\beta$ -pirofosfato de cálcio ( $\beta$ -CPP) foi sintetizado via método de precipitação por via úmida. O pó sintetizado foi caracterizado em termos de análise por difração de raios X, análise morfológica, análises térmicas (ATD/ATG) e análise por espectroscopia de infravermelho pela transformada de Fourier (FTIR). As peças cerâmicas foram conformadas por prensagem uniaxial e sinterizadas entre 600 e 1200 °C. As peças sinterizadas foram avaliadas através das seguintes propriedades técnicas: absorção de água, porosidade aparente, retração linear, massa específica aparente, perda de massa e resistência à tração. A análise microestrutural foi feita via microscopia eletrônica de varredura. Os resultados experimentais indicaram que o pó sintetizado é composto essencialmente de  $\beta$ -CPP, partículas na faixa manométrica e aglomeradas e alta estabilidade térmica até 1100 °C. As propriedades técnicas e microestrutura das peças de biocerâmica de  $\beta$ -CPP são fortemente influenciadas pela temperatura de sinterização. Para as condições estudadas, foi observado que a temperatura de 900 °C é a mais apropriada para fabricação de pastilhas de  $\beta$ -pirofosfato de cálcio ( $\beta$ -CPP) derivadas de resíduo de casca de ovo galináceo. Tais pastilhas apresentam potencial para ser empregadas em aplicações biomédicas.

Abstract of dissertation presented to the CCT-UENF as part of the requirements for the Master's Degree of in Materials Engineering and Science.

STUDY OF THE SINTERING BEHAVIOR OF  $\beta$ -CALCIUM PYROPHOSPHATE  
BIOCERAMIC OBTAINED USING CHICKEN EGGSHELL WASTE

**Bruno Silvano da Silva**

**February 19<sup>th</sup>, 2020**

**Advisor: Prof. José Nilson França de Holanda**

In Brazil, the food industries produce large amounts of chicken eggshell waste, whose final disposal is considered complex and cost too high. This work had as main objective the study of the sintering behavior of  $\beta$ -calcium pyrophosphate bioceramic obtained using chicken eggshell waste. The raw materials used were disodium phosphate, fresh eggshell waste and nitric acid. The  $\beta$ -calcium pyrophosphate powder ( $\beta$ -CPP) was synthesized via wet precipitation method. The synthesized powder was characterized in terms of X-ray diffraction analysis, morphological analysis, thermal analysis (DTA/TGA), and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) analysis. The ceramic pieces were formed by uniaxial pressing and sintered between 600 and 1200°C. The sintered pieces were evaluated through the following technical properties: water absorption, apparent porosity, linear shrinkage, apparent density, loss of mass, and tensile strength. The microstructural analysis was performed using scanning electron microscopy. The experimental results indicated that the synthesized powder is essentially composed of  $\beta$ -CPP, particles in the nanometric range and agglomerates, and high thermal stability up to 1100 °C. The technical properties and microstructure of the  $\beta$ -CPP bioceramic pieces are strongly influenced by the sintering temperature. For the conditions studied, it was observed that the temperature of 900 °C is the most appropriate for the manufacture of  $\beta$ -calcium pyrophosphate ( $\beta$ -CPP) pellets derived from chicken eggshell waste. Such pellets have the potential to be used in biomedical applications.

## SUMÁRIO

<b>CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO</b> .....	19
1.1. Aspectos Gerais .....	19
1.2. Objetivos .....	21
1.3. Justificativas .....	21
<b>CAPÍTULO 2: REVISÃO DA LITERATURA</b> .....	23
2.1 Resíduos sólidos .....	23
2.1.2 Resíduos sólidos produzidos no Brasil .....	25
2.1.3 Reutilização de resíduos na indústria .....	26
2.2 Resíduos de casca de ovo galináceo .....	27
2.2.1 Casca de ovo .....	27
2.2.2 Características do resíduo da casca de ovo .....	28
2.3 Biocerâmicas .....	30
2.3.1 Definição de Biomateriais .....	30
2.3.2 Classes das Biocerâmicas .....	31
2.3.3 Aplicações das biocerâmicas .....	32
2.4 Biocerâmicas de fosfato de cálcio .....	33
2.4.1. Classes das Cerâmicas de Fosfato de Cálcio .....	33
2.4.2 Estabilidade e Solubilidade dos Fosfatos de Cálcio .....	34
2.4.3 Aplicações dos biocimentos .....	35
2.4.4 Pirofosfato de Cálcio .....	35
2.5 Biocerâmicas de fosfato de cálcio obtidas com resíduos .....	37
2.5.1 Obtenção de biocerâmica com resíduos sólidos .....	37
2.5.2 Resíduo da casca de ovo .....	38
2.6 Sinterização .....	40
2.6.1 Sinterização por fase líquida .....	41
2.6.2 Sinterização por fase sólida .....	44



2.6.3 Técnicas de sinterização .....	45
2.6.4 Sinterização convencional.....	45
2.7 Sinterização de biocerâmica .....	46
2.7.1 Sinterização de biocerâmica de fosfato de cálcio.....	47
<b>CAPÍTULO 3 – MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>50</b>
3.1. Obtenção e Caracterização do $\beta$ -Pirofosfato de Cálcio.....	50
3.1.1 – Obtenção do $\beta$ -pirofosfato de cálcio.....	50
3.1.2 - Caracterização do $\beta$ -pirofosfato de cálcio .....	52
3.1.2.1 - Difração de raios x.....	52
3.1.2.2 - Análises térmicas.....	52
3.1.2.3 - Análise FTIR.....	52
3.1.2.4 - Análise morfológica.....	52
3.2 Sinterização do $\beta$ -pirofosfato de cálcio.....	53
3.3 Caracterização das Pastilhas Sinterizadas .....	55
3.3.1 Absorção de Água (AA).....	55
3.3.2 Massa específica aparente.....	55
3.3.3 Porosidade aparente .....	56
3.3.4 Perda de massa .....	56
3.3.5 Retração linear .....	56
3.3.6 Resistência mecânica.....	57
3.3.7 Análise microestrutural.....	57
3.3.8 Espectroscopia de Infravermelho pela Transformada de Fourier (FTIR) .....	57
<b>CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>58</b>
4.1 – Caracterização do biocimento sintetizado .....	58
4.1.1 Análise de difração de raios X.....	58
4.1.2 Análises térmicas (ATD/ATG) .....	58
4.1.3 Espectroscopia de Infravermelho pela Transformada de Fourier (FTIR) .....	60

4.1.4 Morfologia do pó sintetizado (MEV) .....	62
4.1.5 Caracterização microestrutural das pastilhas sinterizadas.....	63
4.2 Propriedades das pastilhas sinterizadas .....	67
4.2.1 Absorção de água das peças cerâmicas.....	67
4.2.2 Porosidade aparente das peças cerâmicas.....	68
4.2.3 Massa específica aparente.....	69
4.2.4 Perda de massa .....	70
4.2.5 Retração linear das peças cerâmicas .....	70
4.2.6 Resistência à tração .....	71
<b>CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES.....</b>	<b>73</b>
5.1 Sugestões para trabalhos futuros.....	74
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>75</b>
<b>APÊNDICE I – ENSAIOS MECÂNICOS.....</b>	<b>89</b>

## CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO

### 1.1. Aspectos Gerais

Com a modificação da perspectiva de vida, o acúmulo populacional migrou para as áreas urbanas. A cidade passou a caracterizar a infraestrutura básica, a oportunidade de desfrutar de melhores serviços essenciais como educação, saúde, transporte e lazer. Como era o local de concentração de capital, era vasta a oferta de mercadorias (CARLOS, 2008).

O crescimento da população mundial, consumismo e do avanço tecnológico têm contribuído para o aumento acentuado das atividades industriais em todo o mundo. Com essa situação, gradativamente crescem os problemas por elas causados como, por exemplo, a emissão de poluentes e resíduos prejudiciais ao meio ambiente e o esgotamento das fontes tradicionais de matérias-primas (CALIMAN, 2011).

Atividades industriais, que são relacionadas ao processamento de alimentos, gastam enormes quantias de ovos de galinha na fabricação de seus diversos produtos. É fato que o processo de industrialização de ovos (ovos em pó, líquidos ou congelados) possibilita uma série de benefícios econômicos, envolvendo maior vida útil do produto, conservação e facilidades de transporte (PEREZ *et al.*, 2010). Apesar disso, o processo de industrialização de ovos produz uma quantidade significativa de resíduo sólido de casca de ovo.

A nível mundial, a alta utilização de ovos como consumo influencia diretamente na enorme geração de resíduo de casca de ovo que necessita ser descartada, o que ocasiona um problema ambiental acentuado. Desta forma, múltiplos estudos têm surgido com o objetivo de encontrar possíveis soluções para este problema ambiental (NAGABHUSHANA *et al.*, 2016).

O descarte incorreto do resíduo de casca de ovo gera poluição, além de afetar a saúde pública, por conter uma membrana rica em matéria orgânica e favorecer as atividades microbiológicas. Devido a esse fato, a maioria dos países encontra dificuldade na efetivação do descarte correto, já que normalmente os aterros sanitários de resíduos sólidos urbanos se recusam a aceitar este tipo de rejeito (LEITE *et al.*, 2016).

A incorreta disposição no descarte final deste resíduo sólido, onde geralmente é rejeitado em aterros ou lixões sem qualquer pré-tratamento, podendo acarretar sérios problemas econômicos e ambientais devido ao odor da biodegradação da membrana da casca do ovo. Apesar deste tipo de resíduo não ser classificado como perigoso, ele tem um agravante a saúde pública por ser um chamariz para roedores e insetos (CORRÊA *et al.*, 2015; FREIRE & HOLANDA, 2006).

Diante disso, o resíduo de casca de ovo galináceo rico em  $\text{CaCO}_3$  (carbonato de cálcio) (GOMES, *et al.*, 2012) pode se tornar uma essencial fonte de material carbonato alternativo na fabricação de biocimentos a base de fosfato de cálcio (CORREA, 2015; BORON, 2004; NEVES, 1998).

Os biocimentos de fosfato de cálcio se tornaram altamente vantajosos em aplicações biomédicas, principalmente por sua biocompatibilidade, bioatividade e osteocondutividade (CAMARGO, *et al.*, 2009; SOARES, 2006).

Os biocimentos são geralmente obtidos a partir de misturas de fosfato de cálcio e ligantes orgânicos ou inorgânicos, os quais podem melhorar importantes características como a hidratação e tempo de pega, além das propriedades mecânicas (CARRODEGAUS *et al.*, 1998).

De acordo com a literatura tem surgido um número progressivo de pesquisas sobre a síntese e caracterização de pós de biocimentos de fosfato de cálcio (KIM *et al.*, 2018; DOROZHKIN, 2016; CORRÊA, 2015; DALMÔNICO *et al.*, 2012; GOMES *et al.*, 2012; ALONSO, 2011; CAMARGO *et al.*, 2010).

Com isso, devem surgir estudos relacionados à sinterização desses biocimentos e esse estudo do comportamento de sinterização depende dos efeitos das condições do processo sobre as propriedades de um corpo de prova que será analisado. Essas propriedades a serem analisadas se dividem em alguns aspectos, que são: Físicos; Microestruturais; Estruturais e Mecânicos (GHASALI *et al.*, 2018).

O processo de sinterização comumente utilizado para biocerâmica de fosfato de cálcio é a sinterização convencional em forno de altas temperaturas. Existem outras técnicas que possam ser utilizadas para a sinterização, alguns exemplos são: sinterização com auxílio de pressão, sinterização reativa, sinterização por micro-ondas, sinterização por laser e sinterização por plasma (GHASALI *et al.*, 2018).

Portanto, esta dissertação de mestrado estudou o comportamento de sinterização de biocerâmica de fosfato de cálcio, especificamente o  $\beta$ -pirofosfato de cálcio obtido a partir do resíduo de casca de ovo como fonte alternativa de cálcio.

## 1.2. Objetivos

O objetivo principal desta dissertação de mestrado é o estudo do comportamento de sinterização de biocerâmica de  $\beta$ -pirofosfato de cálcio obtida usando resíduo de casca de ovo galináceo. Este resíduo sólido foi proveniente de uma indústria que processa alimentos que utilizam ovo galináceo na região de Campos dos Goytacazes/RJ.

Os objetivos específicos são:

- Analisar as características das matérias-primas utilizadas;
- Sintetizar e caracterizar a biocerâmica de  $\beta$ -pirofosfato de cálcio;
- Avaliar o comportamento de sinterização da biocerâmica  $\beta$ -pirofosfato de cálcio;
- Analisar as propriedades físicas e mecânicas da biocerâmica  $\beta$ -pirofosfato de cálcio sinterizada;
- Avaliar a microestrutura sinterizada da biocerâmica de  $\beta$ -pirofosfato de cálcio.

## 1.3. Justificativas

No norte do Estado do Rio de Janeiro, especificamente a região de Campos dos Goytacazes, destaca-se pela sua grande produção de resíduos sólidos, dentre eles encontram-se o resíduo da casca de ovo, que todo ano gera toneladas de rejeitos. A disposição deste resulta em altos custos para as empresas, devido aos danos causados ao meio ambiente. Uma maneira de contribuir para o destino final deste resíduo é o reaproveitamento dele para a obtenção do biocimento a base de fosfato de cálcio, utilizando o método de síntese por via úmida. Sendo assim, esse resíduo passa a ser matéria-prima alternativa para aplicações com maior valor agregado tendo em vista a sua transformação em bens úteis para a sociedade e a proteção do meio ambiente, sendo uma iniciativa interessante e necessária.

Nesta dissertação de mestrado foi dada ênfase ao estudo do comportamento de sinterização da biocerâmica de  $\beta$ -pirofosfato de cálcio obtida usando resíduo de casca de ovo galináceo. Destaca-se que o estudo do comportamento de sinterização

proposto se justifica devido à alta importância científica e tecnológica da produção de biocerâmica de  $\beta$ -pirofosfato de cálcio na forma bulk (pastilha sinterizada) para aplicações biomédicas, que o custo econômico de toda a produção desse biomaterial comparado à reagentes comercializados por empresas mundiais, se torna economicamente viável.

## CAPÍTULO 2: REVISÃO DA LITERATURA

### 2.1 Resíduos sólidos

Resíduo é todo material que o ser humano descarta por não ter mais interesse ou função para utiliza-lo. Os resíduos podem ser gerados tanto pela população em suas residências, como também em outras áreas como indústrias, comércios, hospitais, propriedades rurais, etc (ABNT, 2004).

O tratamento e destinação final de resíduos sólidos urbanos (RSU) no Brasil tem sido um problema à espera de solução para aliviar os impactos negativos para a saúde pública e ambiental, uma vez que quase todos os (RSU) coletados são despejados em aterros e lixeiras abertas e cobertas (GARCEZ, 2010)

A geração de resíduos sólidos começou com a civilização humana e é intrinsecamente relacionado à população, urbanização e padrão de vida. Isto é gerado ao longo do ciclo de vida do produto, ou seja, da produção e extração de matéria-prima e em etapas subsequentes para processos de produção até o consumo final.

De acordo com a NBR 10004 (ABNT, 2004), resíduos sólidos e semi-sólidos podem resultar de atividades industriais, hospitalares, agrícolas comerciais e domésticas. Incluídos nesta definição, estão os lodos provenientes de sistema de tratamento de água. A norma NBR 10004 também classifica os resíduos como: Classe I – Perigosos; Classe II – Não Perigosos; Resíduos classe II A – Não Inerte; e Resíduos classe II B – Inerte.

Dessa forma, classificam-se:

- **Resíduos Classe I** – resíduos perigosos: aqueles que, em função das suas propriedades físicas, químicas ou infecto-contagiosas, podem apresentar risco à saúde pública e ao meio ambiente ou apresentem características de inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade e patogenicidade;
- **Resíduos Classe II** – resíduos não perigosos: são aqueles resíduos não perigosos e subdivididos nas classes IIA e IIB.
- **Resíduos Classe II A** – Não inertes: são aqueles que não apresentam periculosidade, mas apresentam características tais como biodegradabilidade, combustibilidade ou solubilidade em água;

- **Resíduos Classe II B** – resíduos inertes: são aqueles que, submetidos a um contato dinâmico e estático com água destilada ou deionizada, à temperatura ambiente, não tiverem nenhum de seus constituintes solubilizados a concentrações superiores aos padrões de potabilidade da água, executando-se aspecto, cor, turbidez, dureza e sabor.

Com isso, é mostrado na Figura 1, o fluxograma de classificação de resíduo sólido.

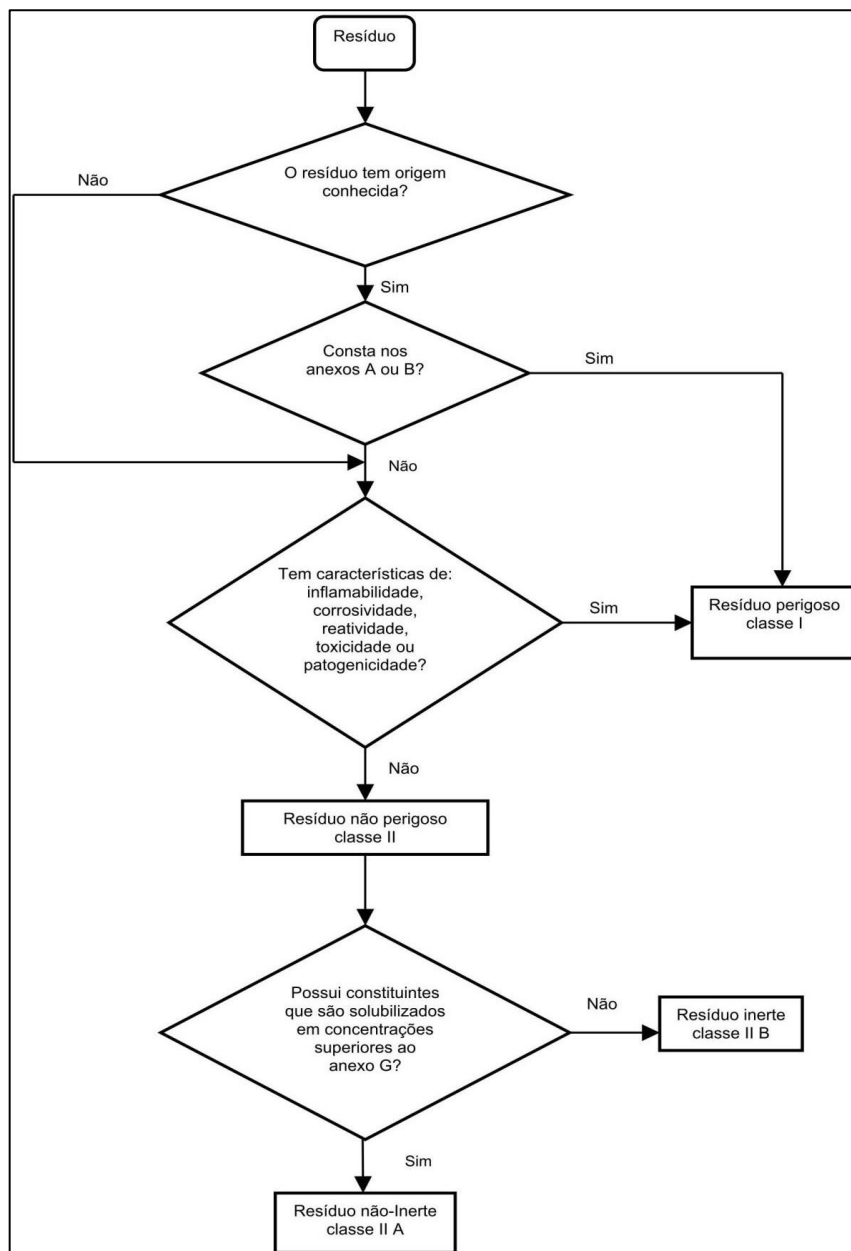


Figura 1 - Fluxograma de classificação de resíduo sólido de acordo com a NBR 10004 (ABNT, 2004).



### 2.1.2 Resíduos sólidos produzidos no Brasil

Os resíduos sólidos produzidos no Brasil são destinados de diferentes formas entre seus municípios. Em 2010, aproximadamente 70% do lixo produzido nas cidades brasileiras tinha como destino final o lixão, 13% destinados para aterros sanitários, 17% para aterros controlados e somente cerca de 10% do lixo tiveram como destino a reciclagem (GARCEZ, 2010).

De acordo com o Jornal do Senado (2015), em 2014 foram coletados 60,9 milhões de toneladas de resíduos sólidos urbanos no país, sendo deste, 54,2 toneladas geradas nas residências. Com este total, cerca de 23 milhões de toneladas (42,4%) tiveram como destino os lixões ou aterros controlados, podendo poluir o meio ambiente. Visto isso, nota-se a necessidade crescente de reutilização e redução dos resíduos produzidos pela população.

Na Figura 2, é mostrado o lixão da Estrutural em Brasília, com vários tipos de resíduos misturados sem qualquer indício de reciclagem presente neste ambiente.



Figura 2 - Lixão da Estrutural em Brasília (JORNAL DO SENADO, 2014).

### 2.1.3 Reutilização de resíduos na indústria

As indústrias têm buscado alternativas mais viáveis para diminuir os custos visando reduzir os impactos ambientais e aumentar a credibilidade perante o mercado consumidor, o tratamento e a disposição final dos resíduos sólidos buscam modificar as suas características como patogenicidade, quantidade e toxicidade, com o intuito de reduzir os impactos sobre a saúde pública e o meio ambiente (PHILIPPI JR. & AGUIAR, 2005).

Existem várias tecnologias de tratamento apropriadas para cada aspecto, mas nenhuma dessas é considerada melhor que outra, e sim dependentes da perspectiva social, ambiental e econômica de cada localidade que será adotada esse processo (FADE, 2014).

O reaproveitamento dos resíduos sólidos como insumos reinseridos nos processos de produtos, podem gerar benefícios diretos e indiretos. Os diretos estão relacionados à diminuição da poluição ambiental causada pelos aterros e depósitos de lixo, já os indiretos estão ligados à conservação de energia (GOUVEIA, 2012).

O Art. 36 da lei 12.305/2010 estima que compete ao titular dos serviços públicos de limpeza urbana e de controle de resíduos presentes no plano municipal de gestão integrada dos resíduos sólidos, incorporar procedimentos como reciclagem, sistema de coleta seletiva, adoção de sistemas de compostagem para resíduos sólidos orgânicos, entre outros (BRASIL, 2010).

Para um maior entendimento, vale ressaltar o significado de rejeito. Rejeitos são todos os resíduos que já passaram por todos os processos tecnológicos de tratamento e recuperação e que não podem ser utilizados em outra atividade a não ser a disposição final ambientalmente adequada (BRASIL, 2010).

A coleta seletiva é definida como a coleta de resíduos sólidos previamente segregados conforme sua composição ou constituição, ou seja, pode-se dizer que é a coleta de materiais separados anteriormente para possível reciclagem (BRASIL, 2010).

O processo de reciclagem é realizado a partir de uma transformação dos resíduos sólidos alterando suas propriedades físicas, físico-químicas ou biológicas, com o intuito de transformá-los em novos produtos ou insumos (BRASIL, 2010).

Compostagem é o processo biológico de decomposição da matéria orgânica oriunda de resíduo animal ou vegetal, formando um composto. Esse composto pode

ser aplicado ao solo para melhorar suas características sem causar danos para o meio ambiente, é classificada em quatro fatores: temperatura, aeração, ambiente, e tipo de processamento (BRASIL, 2010).

A finalidade de utilizar os resíduos pelas indústrias cerâmicas pode ser viável pela substituição de uma ou mais matérias-primas da composição original por resíduo, mantendo-se o processo de produção idêntico ao convencionalmente utilizado, para que as propriedades do produto sejam reproduzidas (CASAGRANDE *et al.*, 2008).

Sendo assim, essa é uma iniciativa importante e necessária, que poderá contribuir para a diversificação de produtos, conservação de recursos não renováveis, diminuição dos custos de produção, economia de energia e, principalmente, melhoria da saúde da população, (MENEZES *et al.*, 2007).

## **2.2 Resíduos de casca de ovo galináceo**

### **2.2.1 Casca de ovo**

O ovo por ser um alimento altamente nutritivo, de fácil preparo e relativamente barato, é muito consumido no mundo inteiro (Oliveira *et al.*, 2009). De acordo com a Embrapa (2017), o Brasil produziu aproximadamente cerca de 39,2 bilhões de unidades de ovos de galinha no ano de 2016. Sabe-se que há uma variação no peso, cor, tamanho e tipos de ovos, entretanto, o ovo tipo industrial, que é o avaliado neste trabalho, pesa em média 45 gramas por unidade (UFBA, 2018). Realizando o cálculo em peso, constata-se o montante de produção em torno de 1,8 bilhões de toneladas de ovos. Como a casca, vide Figura 3, constitui 10% do peso do ovo, há uma geração de 180 milhões de toneladas de resíduo.



**Figura 3 - Resíduo de casca de ovo (Acervo Próprio, 2019).**

A casca de ovo é um resíduo pouco valorizado, mas que corresponde a um valor econômico expressivo. Alguns aspectos ambientais precisam ser considerados na valorização deste resíduo por ele possuir um teor considerável de sais minerais, proteínas e alto teor de  $\text{CaCO}_3$  (carbonato de cálcio). Assim, a reciclagem deste resíduo ocasiona uma diminuição dos impactos sobre as reservas naturais de rocha calcária, uma fonte natural não renovável, além de reduzir o problema de poluição, que conseqüentemente minimiza problemas de saúde pública, quando estas são descartadas de maneira irregular no meio ambiente (OLIVEIRA & PARDO, 2007). Diminuindo também o volume de lixo e a necessidade de locais para sua deposição, uma vez que a maioria das cidades brasileiras dispõe seus resíduos em “lixões” (FREIRE *et al.*, 2008).

O resíduo de casca de ovo vem sendo aplicado como base para desenvolvimento de produtos na indústria de suplementos alimentares, cosmética, bases biocerâmicas, fertilizantes, implantes ósseos e dentários e como agente antitártaro em cremes dentais (MURAKAMI, 2007).

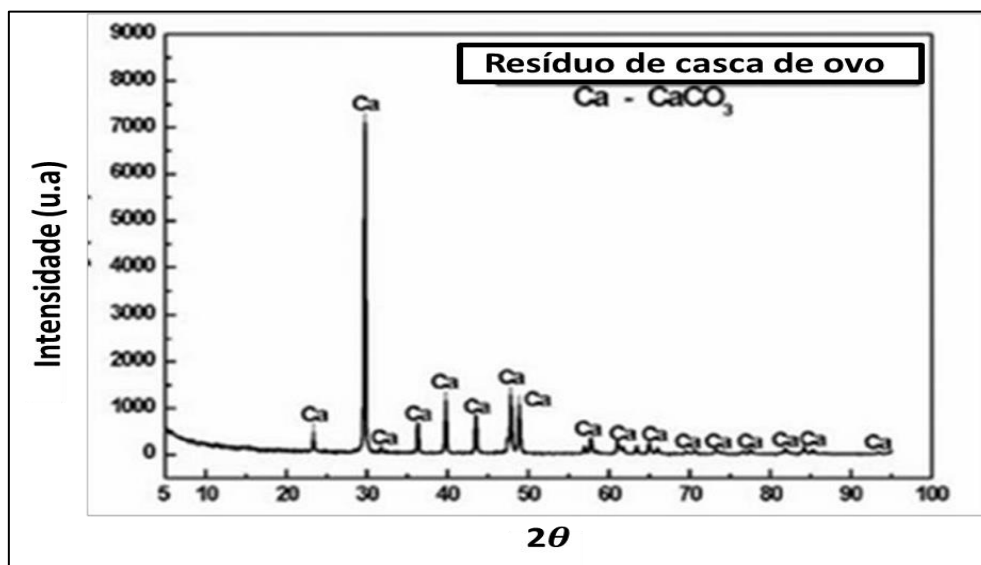
### **2.2.2 Características do resíduo da casca de ovo**

De acordo com os autores descritos na Tabela 1, o resíduo de casca de ovo é composto de forma geral por carbonato de cálcio da ordem de 94 -96 % em peso.

**Tabela 1 - Composição química da casca de ovo (FREIRE *et al.*, 2008; BROSTOW *et al.*, 1999; NEVES, 1998).**

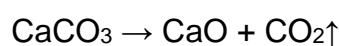
<b>Autor</b>	<b>Carbonato de Cálcio</b>	<b>Carbonato de Magnésio</b>	<b>Fosfato de Cálcio</b>	<b>Substâncias Orgânicas</b>
Neves, 1998	96%	1%	1%	–
Brostow <i>et al.</i> , 1999	94%	1%	1%	4%
Freire <i>et al.</i> , 2008	95%	–	–	5%

CORREA, (2015); FREIRE *et al.*, (2006) ao efetivarem um estudo sobre o resíduo de casca de ovo verificou como mostrado na Figura 4, que este resíduo é quase que totalmente constituído de carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ), componente essencial na formulação do silicato de cálcio:



**Figura 4 - Difratograma de raios X da amostra de resíduos de casca de ovo (FREIRE *et al.*, 2006).**

Vale ressaltar que o  $\text{CaCO}_3$  é uma fonte importante de óxido de cálcio, pois em temperaturas elevadas, entre 800°C e 900°C, as partículas de carbonato de cálcio se decompõem em óxido de cálcio ( $\text{CaO}$ ) e gás carbônico ( $\text{CO}_2$ ), segundo a reação (MELCHIADES *et al.*, 2001):



A Tabela 2 especifica que o resíduo de casca de ovo obteve uma perda de massa equivalente a 46,6 %, que se refere ao CO<sub>2</sub> e a matéria orgânica liberados na decomposição do CaCO<sub>3</sub> (FREIRE *et al*, 2006).

**Tabela 2 - Análises térmicas (ATD/ATG) do resíduo de casca de ovo (FREIRE *et. al*, 2006).**

<b>Evento térmico</b>	<b>DTA (°C)</b>	<b>Perda de Massa (ATG)%</b>
Endotérmico	51,0	1,2
Exotérmico	324,0	5,2
Endotérmico	765,3	40,2

Considerando os resultados mostrados anteriormente pode-se considerar que o resíduo de casca de ovo galináceo como uma importante fonte de carbonato de cálcio, o qual pode ser potencialmente reciclado como uma fonte de matéria-prima alternativa.

## **2.3 Biocerâmicas**

### **2.3.1 Definição de Biomateriais**

Os biomateriais são definidos como substâncias de origens naturais ou sintéticas que são tolerados de forma transitória ou permanente pelos tecidos adjacentes que constituem os órgãos dos seres vivos. Podem ser utilizados como um todo ou parte de um sistema que trata ou substitui algum tecido, órgão ou função do corpo, ou ainda como um material não biológico (HENCH E WILSSON, 1993). Vários são os critérios que um material precisa atender para ser enquadrado como um biomaterial. Entende-se por biomaterial toda substância (com exceção de drogas) ou combinação de substâncias, de origem sintética ou natural, que durante um período de tempo indeterminado é empregado como um todo ou parte integrante de um sistema para tratamento, ampliação ou substituição de quaisquer tecidos vivos, órgãos ou funções corporais. A Tabela 3 relaciona algumas das aplicações biomédicas e tipos de biomateriais sintéticos mais utilizados no corpo humano (OLIVEIRA, 2010; CAMILO, 2006).

**Tabela 3 - Apresentação das aplicações e tipos de biomateriais mais empregados no corpo humano (OLIVEIRA, 2010; CAMILO, 2006).**

<b>Aplicações</b>	<b>Tipos de Materiais</b>
Esqueleto Substituição de juntas (quadril, joelho), reparo de osso danificado, tendão e ligamento artificial, implantes dentais.	Titânio, Ti-Al-Vn e Aço inoxidável Polietileno; Hidroxiapatita, TCP (Fosfato Tricálcio), Teflon e Dacron; Titânio, Alumina e Fosfato de Cálcio.
Sistema Cardiovascular Veias de sangue protéicas; Válvula cardíaca; Cateter.	Dacron, Teflon e Poliuretano; Aço inoxidável e carbono; Borracha de silicone, Teflon e Poliuretano.
Órgãos Coração artificial; Reparo da pele; Rim artificial (hemodiálise).	Poliuretano; Compósito de silicone-colágeno; Celulose e Poliácrlonitrila.
Sentidos Reparo no ouvido; Lentes intra-oculares.	Eletrodos de platina; Borracha de silicone e Hidrogel.

### 2.3.2 Classes das Biocerâmicas

As biocerâmicas são materiais inorgânicos que podem ser classificadas de acordo com as fases presentes nas suas composições químicas conforme segue: monolíticos e compósitos, sendo os monolíticos formados por uma única composição química, já os compósitos são constituídos por dois ou mais constituintes químicos distintos dentro de uma matriz cerâmica, denominado de material híbrido (HENCH E WILSSON, 1993).

Essas cerâmicas são biomateriais utilizados como implantes restauradores de partes doentes ou danificados no interior do corpo humano. Têm sido empregadas na forma densa ou microporosa. Sabe-se da bibliografia, que as biocerâmicas microporosas tem se destacado nas pesquisas, por apresentarem uma arquitetura semelhante a da estrutura óssea e pela semelhança mineralógica. Também é conhecido que, a microporosidade elevada de um biomaterial, influencia diretamente sobre as propriedades mecânicas, o que inibe a aplicação destes biomateriais em regiões sujeitas a solicitações de cargas mecânicas elevadas. (CAMARGO, 2009). Por outro lado, sabe-se que, a microporosidade na microestrutura de um biomaterial, tem uma influência direta sobre a osseointegração, a osseoindução e a reparação

de tecidos ósseos (CAMARGO, 2010). Observou-se na literatura que o tamanho dessas microporosidades varia de autor para autor, constatando uma maior concentração para o tamanho de microporos entre 150 $\mu$ m a 300 $\mu$ m, condições que favorecem a melhor osseointegração, osseoindução e a reparação de tecido ósseo sobre a superfície de grãos e/ou para seu interior do biomaterial. Quanto melhor for o processo de osseoindução e osseointegração, melhor será a qualidade de interface entre biomaterial/tecido ósseo. Isto inibe a mobilidade mecânica e permite a melhor fixação de implantes (HENCH E WILSSON, 1993).

Qualquer tipo de biomaterial para ser aplicado no corpo humano, deve apresentar algumas características específicas (HENCH E WILSSON, 1993):

1. Devem ser não tóxicas;
2. Não devem ser cancerígenas;
3. Não alergênicos;
4. Não podem causar inflamação;
5. Devem ser Biocompatíveis;
6. Devem apresentar biofuncionalidade enquanto estiverem no hospedeiro.

### **2.3.3 Aplicações das biocerâmicas**

As biocerâmicas podem ser aplicadas de várias formas no ser humano, alguns exemplos dessas aplicações são: Reparos cranianos, lentes oculares, otorrinolaringologia, reconstrução maxilofacial, implantes dentários, aumento de rebordo alveolar, preenchimento de cavidade periodontal, acesso percutâneos, válvulas cardíacas, cirurgia de coluna, reparo de crista ilíaca, preenchimento de cavidades ósseas, aplicações ortopédicas sobre cargas, fixações ortopédicas, tendões e ligamentos artificiais (HENCH & WILSSON, 1993).



## **2.4 Biocerâmicas de fosfato de cálcio**

### **2.4.1. Classes das Cerâmicas de Fosfato de Cálcio**

As cerâmicas de fosfato de cálcio são biomateriais promissores em aplicações biomédicas. Isto se deve as características mineralógicas, morfológicas, da microestrutura e por apresentarem boa biocompatibilidade. Do ponto de vista da engenharia de materiais e de tecidos, estas biocerâmicas se destacam por permitirem através de processos de elaboração, a obtenção de biomateriais com microestrutura e microporosidade semelhante a da apatita óssea do esqueleto humano. Dentro das classes de fosfatos de cálcio, existem diferentes polítipos e estruturas cristalinas ou amorfas as quais tipicamente formam uma família de componentes chamados apatitas, descritas desta maneira por possuírem estruturas mineralógicas semelhantes a da estrutura óssea (DOROZHKIN, 2009; BILOTTE, 2000)

Dentre as biocerâmicas de fosfato de cálcio se destacam em particular a hidroxiapatita (HA) estequiométrica com razão molar cálcio/fósforo (Ca/P) = 1,67, o fosfato tricálcio- $\alpha$  (TCP- $\alpha$ ) e fosfato tricálcio- $\beta$  (TCP- $\beta$ ) com razão molar Ca/P igual 1.5. Estes biomateriais são naturalmente bioativos e apresentam boas características de absorção e biodegradação, o que favorece a osseoindução e a formação de um novo tecido ósseo, quando implantados em meio biológico (LAKES, 2000; PARK, 2008; DOROZHKIN, 2009). Estas composições de fosfatos de cálcio podem ser obtidas por diferentes métodos de síntese (plasma, laser e via úmida). As características do pó e do biomaterial podem ser influenciadas pelo processo de síntese, pela razão molar Ca/P, temperatura e meio de dissolução e precipitação das fases. A Tabela 4 relaciona diversos tipos de fosfatos de cálcio obtidos por diferentes métodos de síntese e suas ocorrências em sistemas biológicos.

**Tabela 4 - Ilustrando os diferentes tipos de fosfatos de cálcio e suas ocorrências em sistemas biológicos (VAZ, 2007 *apud* LEGEROS, 1991).**

Fosfato de Cálcio	Fórmula Química	Razão Ca/P	Ocorrências
Apatita	$(Ca,Z)_{10}(PO_4,Y)_6(OH,X)_2$ (Z = Mg <sup>2+</sup> , Sr <sup>2+</sup> , Ba <sup>2+</sup> ; Y = HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> ; X = Cl <sup>-</sup> , F <sup>-</sup> )	Varia com Z e Y	Esmalte, dentina, osso, cálculo dentário, pedras, cálculo urinário, calcificação de tecido mole.
Hidroxiapatita	$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$	1,67	Tecidos ósseos em geral
Fosfato octacálcico (OCP)	$Ca_8H_2(PO_4)_6 \cdot 5H_2O$	1,33	Cálculos dentário e urinário
Monohidrogeno fosfato de cálcio dihidratado (DCPD)	$CaHPO_4 \cdot 2H_2O$	1,0	Cálculo dentário, ossos Decompostos
Fosfato tricálcico (TCP)	$Ca_3(PO_4)_2$	1,5	Cálculos dentário e urinário, pedras Salivares.
Pirofosfato de cálcio dihidratado (CPPD)	$Ca_2P_2O_7 \cdot 2H_2O$	1,0	Depósitos de pseudogotas em fluidos

#### 2.4.2 Estabilidade e Solubilidade dos Fosfatos de Cálcio

A estabilidade dos fosfatos é uma característica intrínseca que é influenciada pela composição química desses materiais e principalmente pelo meio que estarão submetidos. A inserção de um implante no corpo humano causa interações entre a superfície do implante e os líquidos corporais. Isso desencadeia o processo de solubilização desses fosfatos conhecido como biodegradação (MENDES FILHO, 2006).

Os materiais biodegradáveis são utilizados para promover o crescimento de osso. Sua taxa de reabsorção deve ser igual à taxa de crescimento ósseo. Os mecanismos de biodegradação dos fosfatos de cálcio permanecem não estabelecidos completamente. A solubilidade dos fosfatos de cálcio é geralmente medida em soluções tampão. A dissolução *in vitro* depende, dentre outros fatores, do pH, do tipo de solução, da concentração e do grau de saturação da solução tampão, da composição e cristalinidade dos fosfatos de cálcio (DOROZHKIN, 2009).

A estabilidade das fases de fosfatos de cálcio está relacionada à temperatura, pH do meio onde são aplicados e da razão molar Ca/P. Ainda, a razão molar Ca/P

pode influenciar diretamente sobre o índice de solubilidade (pK) dos fosfatos de cálcio (MENDES FILHO, 2006).

### 2.4.3 Aplicações dos biocimentos

Os biocimentos de fosfatos de cálcio são utilizados em várias aplicações biomédicas, principalmente na reparação óssea pós-traumática, cirúrgica ou em ferimentos patológicos, tais como tumores osteolíticos ou em tratamento da osteoporose e como preenchimento em áreas do crânio e da região maxilo-facial que não sejam submetidos a grandes cargas mecânicas (VERRON, 2012; GINEBRA, 2006). Os biocimentos podem ser usados não só como substitutos ósseos, mas como veículos para fornecimento controlado local de fármacos, sendo também amplamente utilizados como sistemas de carregamento de medicamentos, devido à sua macroporosidade e microporosidade interconectada (VERRON, 2012; GINEBRA, 2006).

A Tabela 5 demonstra as composições e aplicações de alguns biocimentos.

**Tabela 5 - Ilustrando algumas composições de biocimentos e suas aplicações (GINEBRA, 2006; DELFINO, 2010; DOROZHKIN, 2011)**

<b>Composição</b>	<b>Aplicação</b>
HÁ/TCP	Capeamento pulpar (odontologia)
TCP- $\beta$ , MCPM, TTCP, TCP- $\alpha$	Carregamento de medicamentos (gentamicina, tetraciclina)
TTCP, DCPD, TCP- $\alpha$	Cirurgia de crânio e maxilar
TCP- $\beta$	Tratamento de tumores e osteoporose
$\beta$ -CPP	Implantes dentais, defeitos periodontais, elevadores de sinusite e fusão na coluna.

### 2.4.4 Pirofosfato de Cálcio

Métodos regenerativos para o tratamento de defeitos ósseos sugerem uso de matéria-prima biocompatível e bioativa porosa reabsorvível do material. A composição de fases desses materiais deve ser representada por componentes inorgânicos biocompatíveis com predominância da fase biodegradável (reabsorvível). Os fosfatos de cálcio com uma relação Ca/P <1,5 são reabsorvíveis, isto é, capaz de se dissolver quando implantado dentro de um organismo humano.

Materiais cerâmicos reabsorvíveis à base de fosfato de cálcio, segundo os diagramas de fases conhecidos, podem conter fases do fosfato tricálcico  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , pirofosfato de cálcio  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$  (CPP) e polifosfato de cálcio  $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$  (SAFRONOVA, *et al.*, 2015).

Em sua maioria, os fosfatos de cálcio estão presentes *in vivo* na forma de ortofosfato de cálcio, com exceção do pirofosfato de cálcio ( $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ). Os ortofosfato de cálcio são sais constituídos de ácido fosfórico tribásico ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ). Com isso, são capazes de formar compostos com íons  $\text{HPO}_4^{2-}$  e ou  $\text{PO}_4^{3-}$ . Todos estes fosfatos estão presentes biologicamente como os íons mais importantes, presentes na fase mineral de ossos, dentes e também em calcificações patológicas (ELLIOT, 1994; SILVA, 2006).

Classificado como um fosfato polimérico ou condensado, o pirofosfato de cálcio (CPP) é alcançado da condensação e polimerização dos grupos funcionais  $\text{PO}_4^{3-}$  (KANAZAWA, 1989).

Os íons de pirofosfato são ambos inibidores da formação de HA e substratos para enzimas fosfatase. Ao contrário dos polifosfatos, a sua hidrólise resulta simultaneamente na perda total da inibição da formação de minerais e numa elevação localizada na concentração do íon ortofosfato. Com os recentes avanços em conhecimentos sobre o papel do íon pirofosfato, ainda se estuda sobre os efeitos do pirofosfato na formação óssea e sobre sua distribuição local (XIE *et al.*, 2006; BARRALET *et al.*, 2000).

A síntese do  $\beta$ -CPP pode variar, utilizando-se uma relação (Ca/P) entre (1,0~3,0). O  $\beta$ -CPP apresenta um potencial de biodegradabilidade maior que as fases do TCP e sua resposta para o desenvolvimento de novo osso é bastante semelhante ao da hidroxiapatita (LIN *et al.*, 1995).

Além disso, o biocimento composto por  $\beta$  - pirofosfato de cálcio é também um material de substituição óssea biorreabsorvível (LIN *et al.*, 1997).

Com isso, o pirofosfato de cálcio é considerado o menor polifosfato linear utilizado como material de enxerto e ou substituição óssea. Todas as suas aplicações dependem também do grau de reabsorção (lento ou rápido) e resistência mecânica. Este é muito utilizado em aplicações dentárias devido a sua semelhança com os compostos inorgânicos dos ossos da mandíbula e dentes, sendo utilizada para revestimento de superfícies de implantes dentais, reparação de defeitos periodontais, elevadores de sinusite, fusão da coluna (SONAL *et al.*, 2009).

O CPP é encontrado sobre três formas polimórficas:  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$  CPP, sendo metaestável a temperatura ambiente e se formam após o aquecimento térmico progressivo (SONAL *et al.*, 2009). O CPP exibe alta cristalinidade e partículas aglomeradas devido à tensão superficial da água. As partículas aglomeradas são responsáveis pelos defeitos estruturais e empacotamento que ocorrem nos corpos cerâmicos (NUNES *et al.*, 2001; KAWACHI, 1997).

A Figura 5 (I) e (II), exibem a aplicação do biomaterial para implante dentário, esse tipo de enxerto é efetuado quando a espessura óssea é pequena. Já a figura 5 (III) mostra a completa cimentação ocorrida pela regeneração óssea. Estes biomateriais oferecem ótimos resultados em um curto espaço de tempo e rápida recuperação no pós-operatório (ODONTOMANIA, 2018; NUNES, 2015).

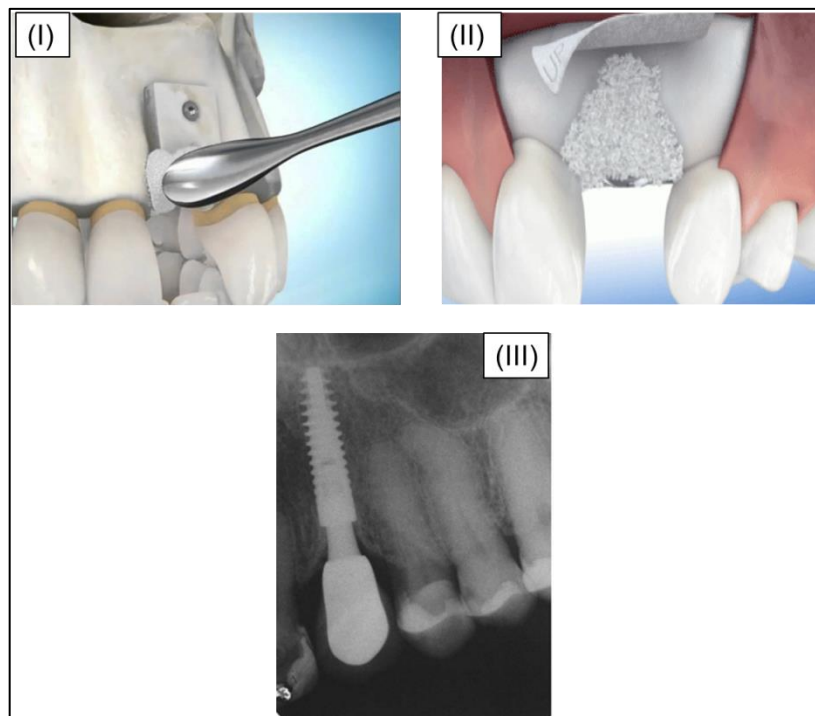


Figura 5 - Aplicação do biomaterial em implante dentário (ODONTOMANIA, 2018; NUNES, 2015).

## 2.5 Biocerâmicas de fosfato de cálcio obtidas com resíduos

### 2.5.1 Obtenção de biocerâmica com resíduos sólidos

Para obtenção de biocerâmica de fosfato de cálcio, os resíduos sólidos precisam ser ricos em carbonato de cálcio, alguns exemplos desses resíduos são: conchas calcárias de ostras, corais marinhos, mariscos, ouriços do mar, pérolas,

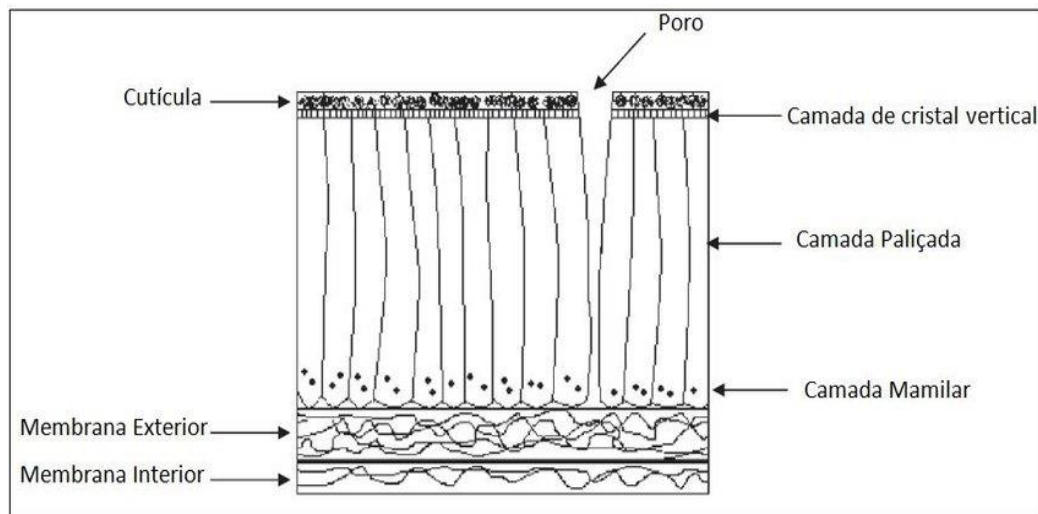
cascas de moluscos e ovos. Estes resíduos apresentam uma rota produtiva simples e econômica para produção de carbonato de cálcio. Desta maneira, o que atualmente é um resíduo descartado ao meio ambiente sem algum controle, passa a ser tratado como importante matéria prima para produção de um produto utilizado em vários ramos de atividade, tais como: alimentícia, para seres humanos e de outros animais, agrícola e química. O processo baseia - se: na lavagem prévia dos resíduos para eliminação de impurezas; na secagem que propicia também a esterilização na moagem e peneiramento de forma a serem classificadas em granulometrias diferentes de acordo com a aplicação. Os pós residuais de carbonato de cálcio, gerados durante o processamento, são captados e incorporados ao produto, tomando o processo ecologicamente correto (RESENDE, *et al.*, 2006).

### **2.5.2 Resíduo da casca de ovo**

O resíduo de casca de ovo aviário abrange uma membrana rica que favorece a atividade microbiológica. Gera poluição se descartado no meio ambiente e pode afetar a saúde pública. Desta forma, a disposição de resíduos de cascas de ovos é muito limitada ao redor do mundo e é um sério assunto nas indústrias de processamento de alimentos (LEITE *et al*, 2016 *apud* QUINA *et al*, 2014). Em vários países, a maior parte desse rejeito sólido é descartada principalmente em aterros sem qualquer tratamento, provocando elevados custos financeiros e impactos ambientais. Os aterros sanitários de resíduos sólidos urbanos usualmente se recusam a receber resíduos de cascas de ovos, devido a sua membrana protéica (LEITE *et al*, 2016).

Uma biocerâmica natural e porosa é a casca de ovo de galinha, que é resultado de uma deposição sequencial de diferentes camadas em torno da albumina, que ocorre no istmo e no útero da galinha. Uma estrutura policristalina perfeitamente ordenada é encontrada em toda a casca calcinada (LACA, 2017 *apud* NYS; GAUTRON, 2007). A casca é compreendida de uma esponjosa camada de cutícula, uma camada de calcita ou carbonato de cálcio e duas membranas. Além disso, possui 7000-17000 canais de poros em forma de funil, distribuídos de forma desigual na superfície da casca para a troca de água e gases (LACA, 2017 *APUD* LI- CHANG; KIM, 2008). A parte orgânica é composta pelas camadas de membranas e pela cutícula. Já a porção calcificada consiste na camada mamilar, camada

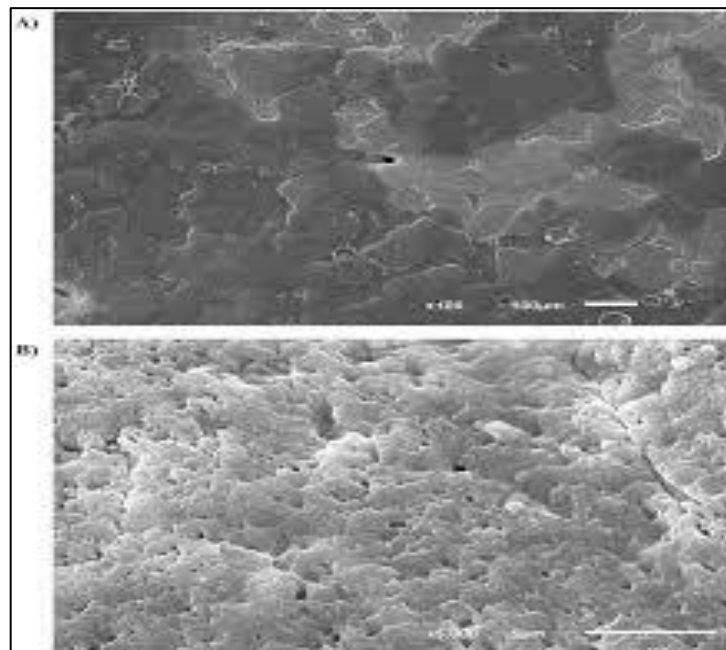
paliçada e camada de cristal vertical, mostradas na Figura 6 (BARBOSA *et al*, 2011 *apud* PARSONS, 1982).



**Figura 6 - Estrutura da casca de ovo (BARBOSA *et al*, 2011 *apud* PARSONS, 1982).**

A composição química da casca de ovo é carbonato de cálcio na forma de calcita (94% em massa), fosfato de cálcio (1% em massa), carbonato de magnésio (1% em massa), matéria orgânica, na maioria proteína (cerca de 4% em massa) e água (CORRÊA *et al.*, 2015).

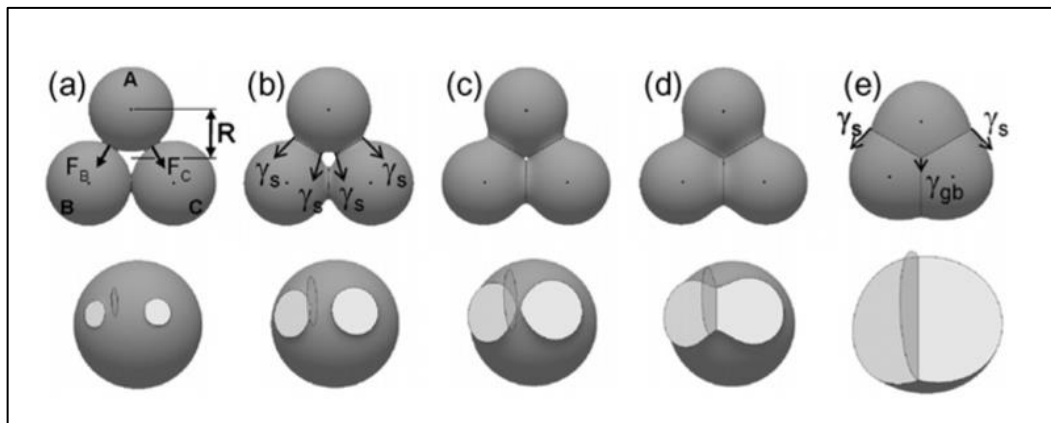
Pode-se visualizar na Figura 7, a micrografia da casca *in natura*.



**Figura 7 - Microscopia eletrônica de Varredura (MEV) da casca de ovo de galinha *in natura* (CORRÊA *et al.*, 2015).**

## 2.6 Sinterização

Pode-se definir a sinterização como o processo que possibilita a ligação das partículas de um material em contato, para transformá-lo numa estrutura aglomerada e sólida, por meio do mecanismo de transporte de matéria. É um tratamento térmico aplicado para unir as partículas de um determinado material, causando a redução da superfície de contato do material e o fortalecimento mecânico do pó. É um processo de desenvolvimento microestrutural, envolvendo a formação de ligações, o crescimento do pescoço, o fechamento do canal de poros, o encolhimento dos poros, a densificação, o engrossamento e o crescimento de grãos (WAKAI *et al.*, 2007). A figura 8 demonstra um fechamento de poros em um processo de sinterização.



**Figura 8 - A parte superior demonstra o processo de fechamento do canal poroso. A parte inferior mostra a formação de uma junção tripla, onde três fronteiras de grãos se encontram (WAKAI *et al.*, 2007).**

O estudo da sinterização iniciou-se na década de 1940 e amadureceu em meados da década de 1980. Anteriormente, as abordagens empíricas desenvolviam muitos produtos e conceitos importantes, desde louça de porcelana até componentes estruturais automotivos, e incluíam cadinhos de platina, filamentos de lâmpada de tungstênio, matrizes de desenho de metal duro, bronzinas de bronze e abrasivos aglutinados (GERMAN, 2013).

De acordo com GERMAM (1985) a sinterização é determinada como um processo de aquecimento abaixo do ponto de fusão do material base. Um processo físico, termicamente ativado, permitindo que um sistema de partículas que estão a princípio em contato mútuo, alcance resistência mecânica. Durante ou após a compactação, a aplicação de calor irá aumentar a ligação entre as partículas. Em



temperaturas mais excessivas a difusão acelera, manifestando a sinterização pela ligação entre os contatos e as partículas. O processo de sinterização ocorre em múltiplas temperaturas, porém é acelerado quando as partículas se aproximam de seu intervalo de fusão.

Para reduzir a energia superficial livre de um sistema de partículas alcançada através da diminuição da energia total do sistema, é preciso utilizar uma força motora existente no processo de sinterização. Essa redução, em variadas situações, promove a eliminação dos poros existentes entre as partículas do pó produzindo um corpo rígido e totalmente ou parcialmente denso (GUPTA E BASU, 2018).

No decorrer da sinterização, a porosidade da estrutura é fechada. Para isto, o material deve ser posicionado, a fim de preencher os espaços vazios. O modo como este material é deslocado que indica o tipo de sinterização. Por essa perspectiva a cinética de sinterização se diferencia de forma significativa quando se mantém ou não um líquido presente na estrutura. Assim sendo, o processo de sinterização é dividido em dois tipos básicos, que são a sinterização por fase sólida e a sinterização por fase líquida. Todas as variações de cinética de sinterização encontradas ao se sinterizar materiais específicos podem ser enquadradas dentro destas duas classes básicas. A diminuição de energia livre superficial do sistema, indispensável para ambos os tipos de sinterização, se dá através do desaparecimento da interface material/poro, sendo esta substituída pela interface material/material, ou seja, quando a porosidade desaparece. Na sinterização por fase sólida é possível alcançar uma estrutura com porosidade controlada, entretanto, por fase líquida o fechamento total da porosidade se dá de maneira mais fácil. Ambas tem capacidade de densificar totalmente ou parcialmente a estrutura (JUNIOR, 2013).

### **2.6.1 Sinterização por fase líquida**

Na sinterização por fase líquida há presença de uma fase líquida na estrutura gerada a partir de aditivos que se fundem em temperaturas inferiores à da temperatura de sinterização do material da matriz, ativando outros mecanismos de difusão atômica ou mesmo reações químicas termicamente ativadas. Em termos gerais, pode-se dizer que, em comparação à sinterização por fase sólida, este tipo de sinterização é mais rápido e fecha a estrutura mais facilmente. A sinterização

com fase líquida é um modo bastante atraente de consolidação de materiais dificilmente sinterizáveis por fase sólida e para a obtenção de biomateriais (SILVA e JÚNIOR JR, 1998).

O mecanismo de dissolução e precipitação produz densificação da estrutura de três formas distintas (SILVA E ALVES JR, 1998):

1) Aumento do volume da fase líquida: quando a fase líquida dissolve átomos da fase sólida seu volume aumenta.

2) A mudança de forma das partículas: o processo de dissolução e precipitação muda a forma das partículas.

3) Crescimento de grãos: o crescimento de grãos produz densificação porque partículas grandes, quando não dispostas regularmente no espaço como em um cristal, ocupam mais eficientemente o espaço de que partículas pequenas.

Os mecanismos de densificação atuantes são bastante dependentes da quantidade de líquido presente na estrutura e da interação deste líquido com a fase sólida (molhamento, dissolução entre sólido e líquido, reação para formação de outras fases com absorção ou liberação de energia, etc.). Em todo caso, existe sempre uma importante contribuição da ação das forças de capilaridade. Se o molhamento do sólido pelo líquido for favorável, estas forças de capilaridade promovem um forte e rápido rearranjo de partículas que leva à densificação. Se o molhamento é desfavorável, as forças de capilaridade atuam em sentido oposto, impedindo a densificação e promovendo até o rompimento da estrutura (SILVA E ALVES JR, 1998).

### **2.6.1.1 Estágios da Sinterização por Fase Líquida**

O rearranjo das partículas sólidas, do corpo conformado, para uma condição de máximo empacotamento gera uma rápida densificação inicial (KINGERY, 1959). No aquecimento, antes de se atingir a temperatura de fusão do líquido, pode ocorrer a sinterização no estado sólido e, próximo à temperatura de formação de líquido, pode ocorrer sinterização ativada se os pós do corpo conformado apresentarem uma considerável solubilidade no estado sólido (GERMAN, 1985). A sinterização ativada no estado sólido ocorre quando os pós reagem entre si abaixando a energia de ativação do sistema. Isto resulta no aumento da taxa de difusão entre os pós,

favorecendo o processo de sinterização, por meio da diminuição da temperatura e/ou do tempo de sinterização (GERMAN, 1985).

A solução - reprecipitação é conhecida como estágio intermediário e é dependente da solubilidade do sólido no líquido, pois a taxa de densificação depende da taxa de transporte de matéria pelo líquido. Este estágio é caracterizado por densificação, acomodação da forma dos grãos, achatamento de contatos, eliminação de poros e coalescimento de pescoços. Este processo persiste até que o pescoço atinja uma condição de equilíbrio definida pelo tamanho de grão e ângulo diedral (GERMAN, 1985). Os mecanismos de transporte de matéria, que podem atuar no estágio intermediário, são a difusão e a retenção na interface. (KWON E MESSING, 1990; KINGERY, 1959).

Terminado o estágio intermediário, ocorre à solda das partículas sólidas, crescimento de pescoço (e contorno de grão) onde a fase líquida já foi toda consumida. Neste estágio a densificação é lenta, devido à existência do esqueleto sólido (KWON E MESSING, 1990).

Dois mecanismos de eliminação de poros isolados são reportados da literatura, são eles: i) achatamento de contato (KINGERY, 1959), e ii) preenchimento de poros (KANG, 2005). Ambos os mecanismos dependem do crescimento de grão.

Um esquema resumido dos estágios da sinterização por fase líquida é apresentado na Figura 9.

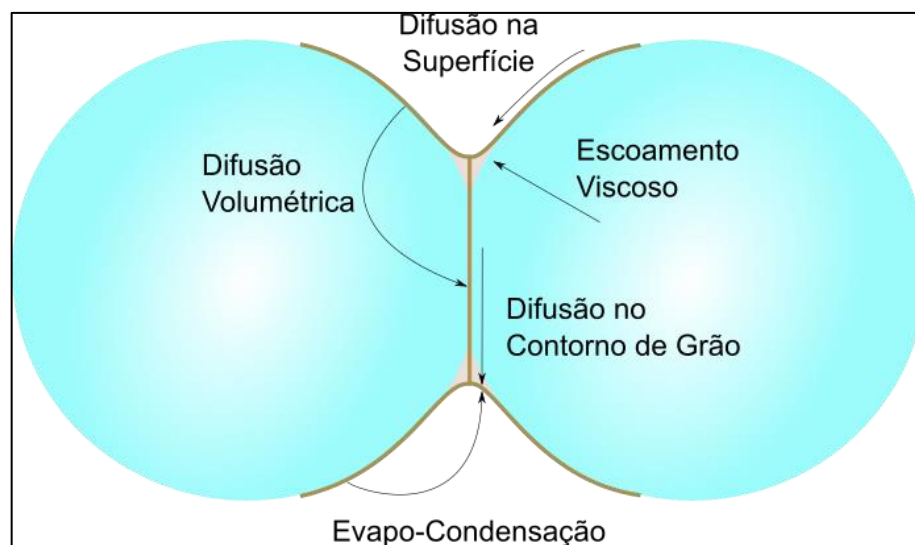


Figura 9 - Esquema dos estágios da sinterização por fase líquida envolvendo uma mistura de pós (Adaptado de GERMAN, 1985).

## 2.6.2 Sinterização por fase sólida

Na sinterização por fase sólida, o material é transportado sem que haja qualquer tipo de líquido na estrutura. O transporte de material para a região de contato entre partículas vizinhas pode ser por fluxo viscoso (caso dos vidros, materiais amorfos e também cristalinos, submetidos à pressão), por difusão atômica (os cristais) ou por transporte de vapor (materiais com alta pressão de vapor) e deslizamento e rotação de partículas. Sejam quais forem os mecanismos atuantes, rigidez e densificação são conseguidas pelo aumento da área de contato entre as partículas e o melhor empacotamento de matéria (SILVA E ALVES JR, 1998).

A velocidade com que varia o volume do pescoço é uma indicação da velocidade de sinterização e é determinada pela velocidade com que os átomos se movem para a região do pescoço. Mecanismos de transporte de massa são indicados na Figura 10, onde são apresentados os modos conhecidos de movimentos de átomos (HLAVÁC, 1983).



**Figura 10 - Mecanismos de transporte de massa no processo de sinterização por fase sólida (Adaptado de HLAVÁC, 1983).**

Alguns processos que provocam o movimento mostrado são (HLAVÁC, 1983):

1) Evapo-condensação: evaporação, a partir da superfície convexa de uma partícula e condensação na superfície côncava do pescoço. Este tipo de sinterização

é pouco comum em materiais cerâmicos e o exemplo conhecido é da sinterização do cloreto de sódio. Neste caso, não ocorre contração entre as partículas;

2) Difusão na superfície para a região do pescoço: neste caso também não ocorre contração. Processos que produzem contração volumétrica são os mais comuns em sinterização. Os mecanismos de transporte de massa são:

a) Escoamento viscoso. A superfície ou toda a partícula encontra-se num estado de líquido de alta viscosidade. Líquido porque o transporte de massa é macroscópico, resultado do escoamento de material para o pescoço. Muitas vezes este estado é chamado, na literatura, de plástico;

b) Difusão atômica: i - difusão volumétrica a partir da região de contato entre partículas para o pescoço; e ii - difusão no contorno de grão entre as partículas.

### **2.6.3 Técnicas de sinterização**

As técnicas de sinterização podem ser entendidas como o método usado na prática para se obter a sinterização de um dado sistema. São divididas em técnicas tradicionais e técnicas específicas. Específicas no sentido que elas, aparentemente, possuem efeitos não vistos nas técnicas tradicionais. Como técnicas tradicionais, pode-se citar a sinterização em forno resistivo (convencional), que é, de longe, a mais empregada na rotina industrial e de pesquisa em laboratório, a sinterização com auxílio de pressão e a sinterização reativa. Como exemplos de técnicas específicas, que têm dado resultados interessantes, pode-se citar a sinterização por microondas, a sinterização por laser e a sinterização por plasma (SILVA E ALVES JR, 1998).

### **2.6.4 Sinterização convencional**

A técnica de sinterização mais utilizada é a chamada convencional, a qual utiliza equipamentos de aquecimento resistivo e atmosfera controlada. Outra técnica que vem sendo estudada é a sinterização a plasma ou descarga elétrica ou luminescente que surge através de um campo elétrico gerado pela diferença de potencial entre dois eletrodos sob uma atmosfera gasosa a baixa pressão. Esta diferença de potencial gera uma região onde ocorrem inúmeras colisões de íons e

átomos ou moléculas neutras do gás chamada luminescência catódica (GILSEU *et al.*, 2017).

O processo de sinterização convencional permite a máxima utilização da matéria-prima, tornando-se atrativo quanto a facilidade de produção de peças com formas de alta complexidade, com propriedades mecânicas controladas e bom acabamento superficial, como filtros de porosidade controlada, pastilhas e mancais auto lubrificantes. Apresenta como vantagem a seus produtos a precisão dimensional, garantindo geometrias e tolerâncias com alta repetibilidade (CASTRO, 2013; BEMTHEM, 2013).

A força motriz da sinterização está relacionada à diminuição da superfície e energias interfaciais do sistema por transporte de matéria (átomos ou íons), que podem prosseguir por difusão de fase sólida, líquida ou gasosa. A difusão é termicamente ativada e as espécies limitantes responsáveis pelo caminho efetivo dependem de inúmeros parâmetros: propriedades químicas e físicas do material, e composição da atmosfera gasosa. Com isso a difusão de estado sólido durante a sinterização ocorre sem pressão no ar, geralmente está envolvida na consolidação ou adensamento das cerâmicas de fosfato de cálcio (CPC) (CHAMPION, 2013).

## **2.7 Sinterização de biocerâmica**

Tentativas de aumentar a resposta biológica e a osseointegração de biocerâmicas levou recentemente a investigação de várias composições químicas, arquiteturas e microestruturas. Consequentemente, os processos usados para realizar implantes foram amplamente estudados. De um modo geral, os processos cerâmicos consistem em três etapas sucessivas principais: síntese do pó, moldagem e sinterização (CHAMPION, 2013).

A sinterização de biocerâmica consiste em altas temperaturas e tratamento térmico de um pó poroso compacto, mas a uma temperatura inferior ao ponto de fusão. Isso leva à parte final da cerâmica por eliminação de poros contidos no corpo moldado. Durante este tratamento, vários fenômenos induzem a consolidação e densificação da parte conformada. Ao mesmo tempo, o tamanho e a forma das partículas podem mudar em uma ampla gama. Reações também podem ocorrer e mudar a composição química e/ou a composição de fases da queima dos produtos.

Portanto, a sinterização é de primordial importância, porque as propriedades finais das peças cerâmicas dependem fortemente disso (CHAMPION, 2013).

As biocerâmicas nanoestruturadas de fosfato de cálcio, obtidas a partir de matérias primas naturais tais como: conchas calcárias de ostras, corais marinhos, mariscos, ouriços do mar, pérolas, cascas de moluscos e ovos, são uma nova alternativa de biomateriais para uso como substitutos ósseos em aplicações biomédicas. Os fosfatos de cálcio obtidos com esses precursores naturais revelam ter biocompatibilidade, bioatividade e semelhança cristalográfica com o tecido ósseo humano. Outro destaque dos precursores naturais, é que fornecem biomateriais a partir de fontes alternativas renováveis pela própria natureza, o que é promissor e economicamente viável na produção de biomateriais de fosfato de cálcio (MAMANI, *et al.*, 2015).

A sinterização das composições de biomateriais de fosfato de cálcio pode ser obtida a partir das matérias primas naturais. De acordo com a literatura, os precursores naturais podem apresentar pequenas quantidades de outros compostos químicos em suas composições, além do carbonato de cálcio, a presença de pequenas concentrações de outros óxidos cerâmicos do tipo  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , podem favorecer a formação de pequenas concentrações de silicatos de cálcio e aluminatos de cálcio durante a sinterização do biomaterial. A formação de pequenas concentrações dessas fases contribui com a bioatividade e podem melhorar a solubilidade do biomaterial em aplicações *in vivo* (MAMANI, *et al.*, 2015).

### **2.7.1 Sinterização de biocerâmica de fosfato de cálcio**

A sinterização dos fosfatos de cálcio é fundamental para que rearranjos estruturais, densificação do material, diminuição da área superficial específica, aumento da resistência mecânica e aumento da cristalinidade possam ocorrer. Devem-se avaliar as modificações estruturais ocorridas devido ao aumento da temperatura de sinterização utilizada. Alterações na cristalinidade, espécies presentes na matriz cerâmica, morfologia dos grãos obtidos e estabilidade térmica do material podem ser avaliadas em diferentes temperaturas de sinterização que variam entre 900 a 1200°C (HENRIQUE, *et al.*, 2011, AMINZARE, *et al.*, 2012;).

O estudos de modificações que possam ocorrer nos pós devido as diferentes temperaturas de sinterização ajuda a entender os mecanismos que ocorrem no material e qual a temperatura ideal para se obter um material que possua todas as características necessárias para que sua utilização seja a mais efetiva possível (GARCIA, *et al.*, 2005).

O processamento das biocerâmicas, essencialmente, envolvem 2 etapas: a conformação do pó e a sinterização. A conformação está relacionada à compactação do pó cerâmico, que pode ser uniaxial ou isostático, à quente ou a frio, com o intuito de se obter uma geometria específica para a aplicação. Quando o pó cerâmico é conformado a frio, se faz necessário uma etapa de sinterização que consiste em tratamentos térmicos controlados a fim de se obter consolidação e densificação das partículas do compactado, que acarretarão em mudanças no tamanho e na forma das partículas e reações que promovem mudanças na composição química. Será observada a coalescência das partículas e a formação de pescoços, com o aumento da temperatura poderá ser visto a diminuição da porosidade entre as partículas e a formação de contornos de grãos. A microestrutura formada estará diretamente relacionada com o comportamento mecânico e biológico do material obtido (CHAMPION, 2013). Entender o comportamento das cerâmicas a base de fosfato de cálcio frente à sinterização permite o desenvolvimento de materiais com tamanho de grão, microestrutura e propriedades mecânicas controladas.

A Figura 11 mostra dados da literatura sobre as biocerâmicas  $\beta$ -TCP (beta - fosfato tricálcico) e BCP (fosfatos de cálcio bifásico) sinterizado. As impurezas podem alterar grandemente a temperatura na qual ocorre a transformação de fase  $\beta$  (CHAMPION, 2013). Informações sobre essas purezas devem ser fornecidas, o que não é o caso na maioria dos estudos realizados em relação à biocerâmicas de fosfatos de cálcio.



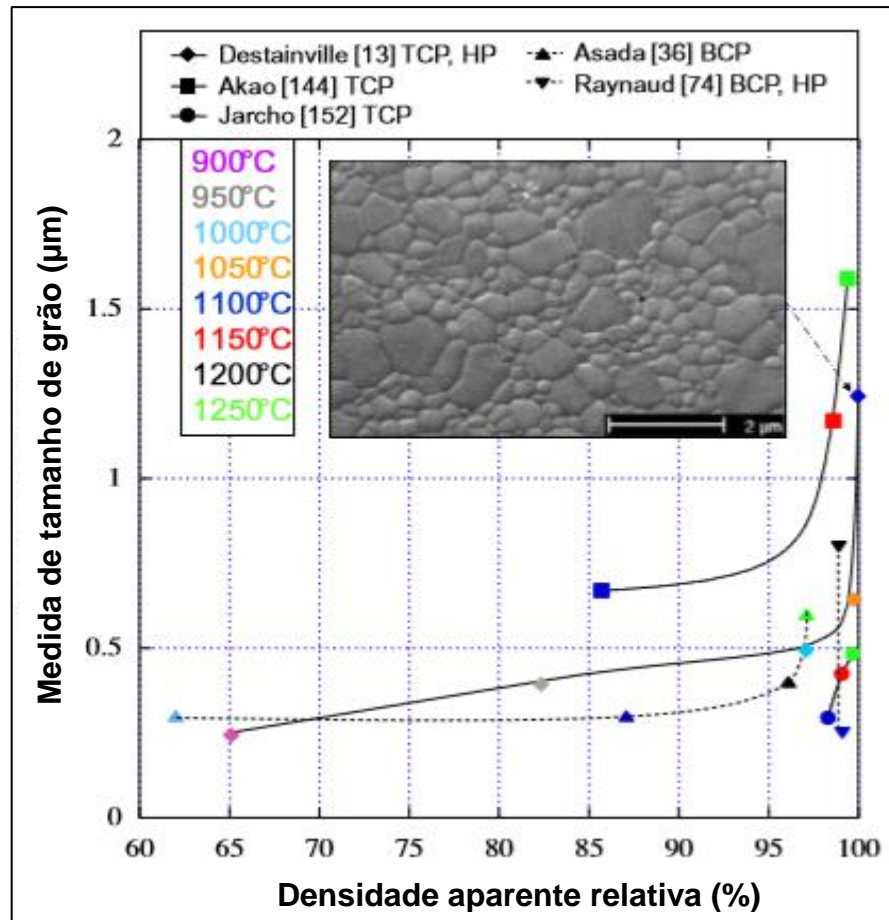


Figura 11 - Trajetórias de sinterização do TCP e BCP (CHAMPION, 2013).

Por exigirem temperaturas mais baixas, estas técnicas de sinterização assistida (HP e, mais particularmente, SPS) permitem este crescimento de grão ser limitado e, portanto, produzir cerâmica  $\beta$ -TCP com tamanho de grão submicrométrico (CHAMPION, 2013).

## CAPÍTULO 3 – MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são descritos os materiais e métodos utilizados nesta dissertação de mestrado, conforme o fluxograma esquemático representado na Figura 12. A técnica de sinterização adotada foi a convencional, por ser a mais utilizada com o intuito de alcançar resultados significativos referentes às propriedades físicas e mecânicas e microestrutura sinterizada do  $\beta$ -pirofosfato de cálcio puro.

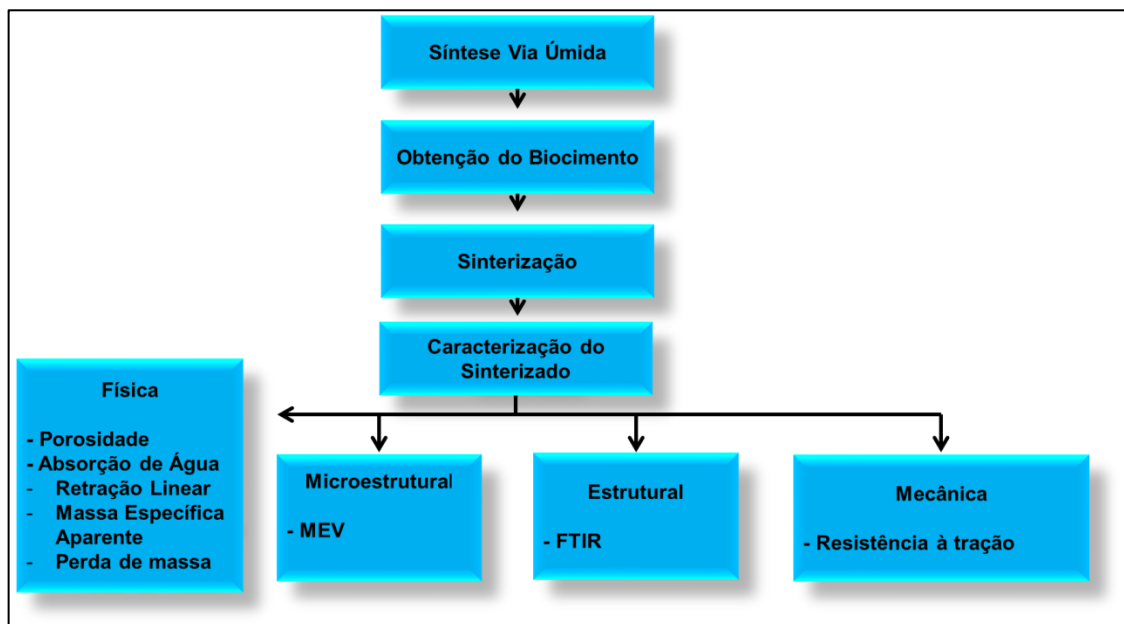


Figura 12 - Fluxograma de etapas envolvidas no procedimento experimental

### 3.1. Obtenção e Caracterização do $\beta$ -Pirofosfato de Cálcio

#### 3.1.1 – Obtenção do $\beta$ -pirofosfato de cálcio

Para o estudo do comportamento de sinterização proposto é necessário o uso de  $\beta$ -pirofosfato de cálcio puro na forma de pó fino. Por se tratar de um pó cerâmico não comercial, então foi necessário realizar uma etapa de síntese com o objetivo de se obter o pó de  $\beta$ -pirofosfato de cálcio puro usando resíduo de casca de ovo como fonte de carbonato de cálcio alternativo. Neste trabalho o método escolhido para a síntese de  $\beta$ -pirofosfato de cálcio foi aquele de precipitação por via úmida, conforme descrito no trabalho de Corrêa (2015). O fluxograma simplificado utilizado na síntese do  $\beta$ -pirofosfato de cálcio é mostrado na Figura 13.

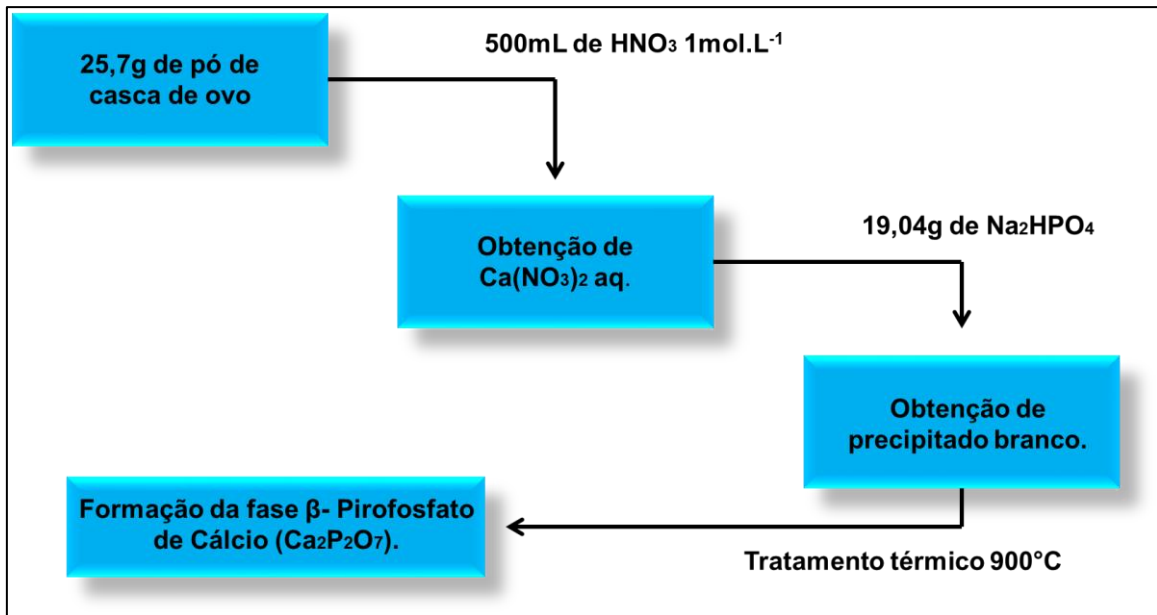


Figura 13 - Rota de síntese do  $\beta$ -pirofosfato de cálcio (Adaptado de CORRÊA, 2015).

Para realização da etapa de síntese do  $\beta$ -pirofosfato de cálcio, foram utilizadas as seguintes matérias-primas: resíduo de casca de ovo galináceo e os reagentes químicos  $\text{HNO}_3$  (ácido nítrico) 65% PA, densidade igual a  $1,51\text{g/cm}^3$ , da marca VETEC e  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  (fosfato dissódico) 99% da Sigma-Aldrich.

O resíduo de casca de ovo galináceo utilizado neste trabalho foi coletado em estabelecimentos alimentícios localizados na cidade de Campos dos Goytacazes-RJ. O resíduo de casca de ovo foi submetido a um tratamento de beneficiamento, o qual ficou de molho em água potável por uma hora, decorrido esse tempo foi retirada sua película interna conforme é mostrado na Figura 14. Após este processo, ele foi submetido à secagem em estufa a  $100^\circ\text{C}$  por 24 h. Ao término da secagem, o resíduo de casca de ovo galináceo foi triturado no processador da marca Arno e em seguida peneirado para a fração  $< 150$  mesh ( $< 106\ \mu\text{m}$  ASTM).



**Figura 14 - Processo de beneficiamento do resíduo de casca de ovo (1- molho em água corrente; 2 – retirada da película interna; 3 – COG sem película) (Acervo Próprio, 2019).**

O resíduo de casca de ovo na forma de pó obtido em todo processo seguiu todas as especificações de acordo com Correa (2015). O pó de resíduo de casca de ovo produzido é composto essencialmente de carbonato de cálcio na forma de calcita ( $\text{CaCO}_3$ ).

O processo de síntese do pó de  $\beta$ -pirofosfato de cálcio preparado a partir de resíduo de casca de ovo usando o método de precipitação úmida descrito no fluxograma apresentado na Figura 13 (Adaptado de Corrêa, 2015). Inicialmente, o resíduo da casca do ovo isento da membrana interna, ou seja, composto essencialmente de calcita pura ( $\text{CaCO}_3$ ) foi completamente dissolvido em  $\text{HNO}_3$  (1mol) (ácido nítrico) com agitação constante por 2 h, o qual resultará na obtenção de uma solução de  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  (1mol). Em seguida o  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  (fosfato dissódico) foi adicionado lentamente à solução de  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  e a solução foi agitada vigorosamente por 2h a  $50^\circ\text{C}$ . O precipitado branco resultante foi submetido a processos como filtragem a vácuo, lavagem com água destilada e secagem em estufa a  $100^\circ\text{C}$  por 2 h. Por fim, o precipitado na forma de pó seco foi submetido a uma etapa de calcinação ao ar a  $900^\circ\text{C}$  por 2h, utilizando-se uma taxa de aquecimento de  $5^\circ\text{C} / \text{min}$ .

### 3.1.2 - Caracterização do $\beta$ -pirofosfato de cálcio

O  $\beta$ -pirofosfato de cálcio sintetizado foi caracterizado em termos de análise por difração de raios X, análise térmica diferencial, análise térmica gravimétrica, análise morfológica e análise por FTIR. Tal caracterização é importante para o entendimento do comportamento de sinterização do  $\beta$ -pirofosfato de cálcio.

### 3.1.2.1 – Difração de raios X

A análise por difração de raios X foi realizada de acordo com as condições de ensaio descritas no item 3.1.1. A fase cristalina foi identificada por comparação entre as intensidades e as posições dos picos de Bragg com aqueles das ficha padrão ICDD (*Internacional Center for Diffraction data*) - PDF do  $\beta$ -pirofosfato de cálcio (PDF Cartão nº: 01-071-2123). Tal análise permitiu identificar se o processo de síntese empregado foi efetivo, no caso a obtenção da fase  $\beta$ -pirofosfato de cálcio pura.

### 3.1.2.2 – Análises térmicas

A análise térmica diferencial (ATD) e análise térmica gravimétrica (ATG) do material sintetizado foram realizadas em um analisador térmico, STD 2960-TA *Instruments*, utilizando-se taxa de aquecimento de 10 °C/ min da temperatura ambiente até 900°C em atmosfera de ar. Esta análise permitiu identificar o grau de estabilidade térmica (perda ou ganho de massa) da fase  $\beta$ -pirofosfato de cálcio durante aquecimento.

### 3.1.2.3 – Análise FTIR

A análise por espectroscopia de infravermelho pela transformada de Fourier (FTIR) do material sintetizado foi realizada em um equipamento Spectrum 400 da Perkin Elmer. Esta técnica serviu para identificar as bandas características dos grupos funcionais presentes no material desenvolvido nesta pesquisa, adotando a faixa de varredura de 4000 a 650  $\text{cm}^{-1}$ .

### 3.1.2.4 – Análise morfológica

A análise morfológica das partículas do pó do material sintetizado foi realizada no microscópio eletrônico de varredura Shimadzu, modelo SSX – 550, sendo que as imagens foram geradas a partir de elétrons secundários, após metalização com uma fina camada de ouro.

## 3.2 Sinterização do $\beta$ -pirofosfato de cálcio

Este trabalho estudou o comportamento de sinterização do  $\beta$ -pirofosfato de cálcio usando a técnica de sinterização convencional. Especificamente, objetiva-se não somente entender o comportamento de sinterização dessa técnica empregada, mas também realizar uma análise comparativa para identificar qual a temperatura mais eficiente em termos de densificação e propriedades técnicas para a

sinterização do  $\beta$ -pirofosfato de cálcio visando seu emprego em aplicações biomédicas.

Para o processo de sinterização convencional a preparação das pastilhas de  $\beta$ -pirofosfato de cálcio consistiu de quatro etapas: preparação da massa cerâmica, conformação, secagem e sinterização.

A preparação da massa cerâmica consistiu da umidificação do pó sintetizado com 5% em massa de água destilada, e depois granulado manualmente passando em peneira de 42 mesh visando obter aglomeração das partículas de pó.

O pó granulado foi submetido à compactação por prensagem uniaxial a 125 MPa (OLIVEIRA *et al.*, 2012) em matriz de aço inoxidável com cavidade cilíndrica (10 mm de diâmetro), utilizando-se uma prensa manual de 15 toneladas, foram prensadas 28 amostras. A prensagem tem como objetivo obter peças uniformes, de acordo com as dimensões e a geometria pré-estabelecidas, contribuir para a obtenção de uma microestrutura adequada e às características finais desejadas e fornecer resistência mecânica suficiente para manuseio e transporte das peças para secagem (AMORÓS, 2000).

Após a compactação as amostras foram secas em estufa a 110 °C por 24h. A secagem permite a eliminação da água livre e o corpo adquire resistência mecânica para a sinterização, evitando problemas de trincas e contrações diferenciais. É essencial que a água seja eliminada lenta e gradualmente para evitar tensões e conseqüentemente defeitos nas peças (NORTON, 1973, MELO *et al.*, 2002).

Por fim, as pastilhas compactadas foram sinterizadas em forno do tipo mufla, marca FORTELAB, modelo QR-1300/3, disponível no LAMAV/CCT/UENF. As sinterizações pelo método convencional foram feitas em diferentes temperaturas (600, 700, 800, 900, 1000, 1100 e 1200°C) em um patamar isotérmico de 2 h para se obter uma melhor densificação do material (CHAMPION, 2013). O processo de sinterização convencional foi conduzido sob atmosfera oxidante a uma taxa de aquecimento e resfriamento de 20°C/min. A Tabela 6 demonstra todo detalhamento desse processo.

**Tabela 6 - Detalhamento das variáveis do processo de sinterização convencional (K. RAJESWARI, et. al. 2010; CHAMPION, 2013).**

Método de Sinterização	Temperaturas de Sinterização (°C)	Taxa de aquecimento (°C/min)	Patamar Isotérmico (h/min)
Convencional	600, 700, 800, 900, 1000, 1100 e 1200.	20	2 h

### 3.3 Caracterização das Pastilhas Sinterizadas

#### 3.3.1 Absorção de Água (AA)

O procedimento consiste na secagem, em estufa, dos corpos cerâmicos a 110 °C por um período suficiente para se obter um peso constante. O resfriamento é realizado em um dessecador. Os corpos cerâmicos secos são pesados e imersos em um recipiente contendo água destilada. Essa água é aquecida e mantida em estado de ebulição por 2h. Assim, após a eliminação do excesso da água superficial com um pano umedecido, os corpos cerâmicos são pesados e assim, torna-se possível calcular a absorção de água (AA) através da Equação 1.

$$AA = \frac{MU - MS}{MS} * 100 \quad (1)$$

Onde AA: Absorção de água (%); Mu: Massa dos corpos cerâmicos saturados com água (g); Ms: Massa dos corpos cerâmicos secos (g).

#### 3.3.2 Massa específica aparente

As medidas de massa específica aparente das amostras sinterizadas foi realizada pelo teste de imersão, conhecido como método de Arquimedes (ASTM C373-88, 1999), representado pela Equação 2:

$$MEA = \frac{MS}{MA - MI} * \rho_{H_2O} \quad (2)$$

Onde MEA: Massa específica aparente (g/cm<sup>3</sup>); MS: Massa seca (g); MI: Massa imersa (g); MA: Massa aparente (g);  $\rho_{H_2O}$ : massa específica da água (1g/cm<sup>3</sup>).

### 3.3.3 Porosidade aparente

A porosidade aparente foi definida como o percentual volumétrico de porosidade aberta existente na amostra. Sua medição foi feita pelo método gravimétrico, e de acordo com a Equação 3 (RICHERSON, 1992).

$$Pap = \left( \frac{Mu - MS}{Mu - Mi} \right) \times 100 \quad (3)$$

Onde Pap: Porosidade aparente (%); Mu: Massa do material úmido (g); MS: Massa do material seco em estufa (g); Mi: Massa do material imerso (g).

### 3.3.4 Perda de massa

A perda de massa das amostras sinterizadas foi obtida a partir da massa seca pós-compactação e a massa pós-sinterização pela Equação 4:

$$PM = \left( \frac{MSc - MSs}{MSc} \right) \times 100 \quad (4)$$

Onde PM: perda de massa, em %; MSc: massa (g) da peça cerâmica seca pós-compactação; MSs: massa (g) da peça cerâmica seca pós-sinterização.

### 3.3.5 Retração linear

A retração linear das pastilhas sinterizadas de biocimento de  $\beta$ -Pirofosfato de cálcio foi definida com base na Equação 5.

$$RL = \left( \frac{C_{inicial} - C_{sint}}{C_{sint}} \right) \times 100 \quad (5)$$



Onde RL: Retração linear;  $C_{\text{inicial}}$ : Comprimento inicial do corpo de prova antes da sinterização (diâmetro);  $C_{\text{sint}}$ : Comprimento do corpo de prova após a sinterização (diâmetro).

### 3.3.6 Resistência mecânica

As amostras deste trabalho foram submetidas a um ensaio de compressão diametral, para a realização da análise da resistência à tração do material, com auxílio de uma máquina universal, marca Instron, modelo 5582, com velocidade de carregamento de 1mm/min. Para estes ensaios foram confeccionados 28 corpos de prova cilíndricos, de 10 mm de diâmetro e 3 mm de altura. A resistência á tração foi obtida pela Equação 6.

$$\sigma_c = \left( \frac{2 \times F}{\pi \times d \times h} \right) \quad (6)$$

Onde  $\sigma_c$ : resistência à tração (MPa); F: carga de ruptura (N); d: diâmetro das amostras cilíndricas (mm); h: altura das amostras cilíndricas (mm).

### 3.3.7 Análise microestrutural

Foi realizada análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV) para verificação dos aspectos morfológicos do material, eficácia da sinterização, tamanho e distribuição de poros formados. As análises foram realizadas nas superfícies de fratura do material em estudo. As análises por MEV foram realizadas no microscópio eletrônico modelo SUPERSCAN/SS500-50 Shimadzu, disponível no LAMAV/CCT/UENF.

### 3.3.8 Espectroscopia de Infravermelho pela Transformada de Fourier (FTIR)

Para identificação dos grupamentos moleculares presentes na estrutura do  $\beta$ -pirofosfato de cálcio sinterizado, espectros de absorção no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foram obtidos após a sinterização do material cerâmico, utilizando-se um espectrofotômetro Shimadzu, modelo Iraffinity-1, instalado no LCQUI/CCT/UENF.

## CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 – Caracterização do biocimento sintetizado

#### 4.1.1 Análise de difração de raios X

A Figura 15 mostra o difratograma de raios X do produto obtido na reação de precipitação de síntese da biocerâmica. Observa-se que os picos de cristalização da amostra são coincidentes com os picos da fase  $\beta$ -CPP ( $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ). Assim, tem-se um material puro composto essencialmente da fase  $\beta$ -CPP denominado de  $\beta$ -pirofosfato de cálcio.

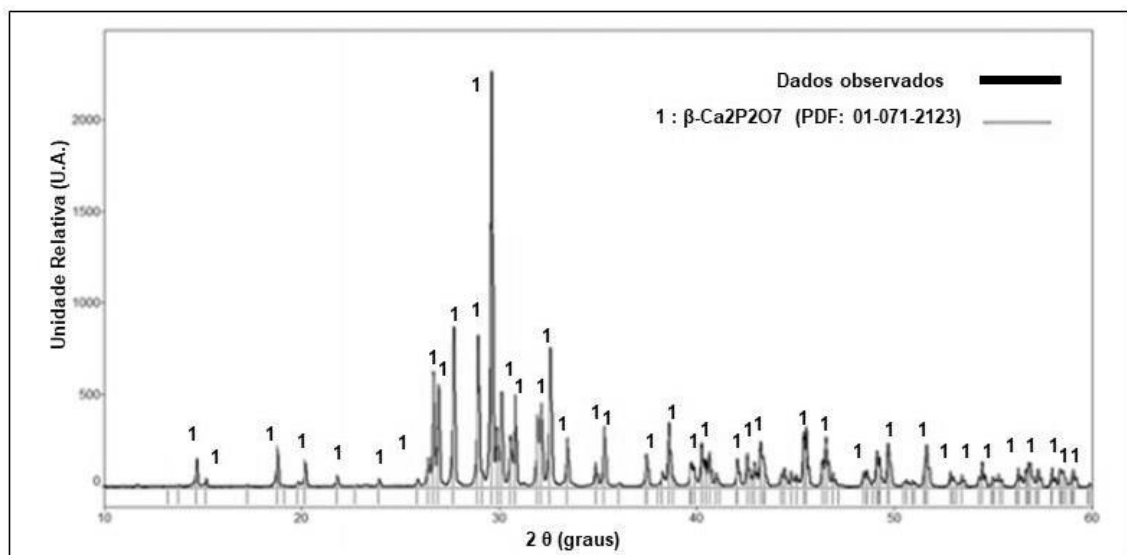


Figura 15 - Difratograma de raios X do produto obtido na síntese do biocimento  $\beta$ -CPP ( $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ) (CORREA, 2015)

Comparando os resultados com a literatura, os picos encontrados nessa análise, estão de acordo com a síntese do  $\beta$ -pirofosfato de cálcio (RAMALHO, 2006; MENDES FILHO, 2006; SILVA, 2012; SANFRONOVA *et al*, 2013; CORRÊA, 2015).

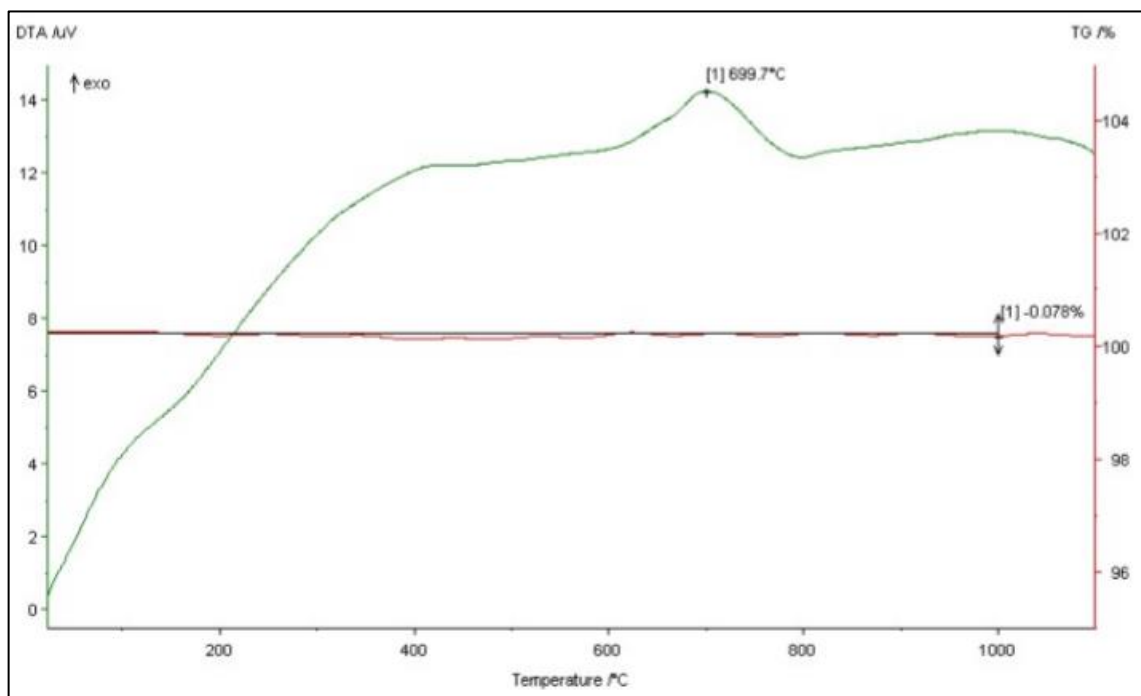
#### 4.1.2 Análises térmicas (ATD/ATG)

A Figura 16 apresenta os resultados da análise térmica diferencial (ATD) e análise termogravimétrica (ATG) da fase  $\beta$ -CPP pura. No termograma da Figura 16

observa-se a perda de massa e as respectivas temperaturas associadas aos eventos térmicos. Nesta análise, procurou-se comparar os resultados obtidos com o da literatura (RAMALHO, 2006; MENDES FILHO, 2006; SILVA, 2012; SANFRONOVA *et al*, 2013; CORRÊA, 2015).

Nota-se na curva de ATG que a amostra do  $\beta$ -CPP sintetizado a partir de resíduo de casca de ovo galináceo apresentou apenas uma pequena perda de massa da ordem de 0,078 %. Esta perda de massa provavelmente está relacionada à perda de água fisicamente adsorvida, ou seja, a quantidade de água que estava presente na superfície da amostra. Este resultado é muito importante por demonstrar a alta estabilidade térmica do  $\beta$ -CPP quando aquecido até aproximadamente 1100 °C.

A Figura 16 também demonstra a curva ATD, onde se pode observar a ocorrência de um evento exotérmico em torno de 700 °C sem ocorrência de perda de massa. Este evento exotérmico está relacionado à possível transição de fase do material CPP como, por exemplo, a transição de fase de alta temperatura  $\beta$ -CPP  $\rightarrow$   $\alpha$ -CPP.



**Figura 16 - Análises térmicas diferencial e termogravimétrica.**

#### 4.1.3 Espectroscopia de Infravermelho pela Transformada de Fourier (FTIR)

O espectrograma obtido para verificar a eficácia da síntese de obtenção do pó do biocimento  $\beta$ -CPP comparando com a eficácia da sinterização em diferentes temperaturas que variaram de 600 a 1200 °C do biocimento  $\beta$ -CPP indicando suas bandas características é mostrado na Figura 17. Procurou-se nesta análise comparar os resultados obtidos com os da literatura, segundo os autores FERNANDES, 2007; MENDES, 2006; OLIVEIRA *et al*, 2010; SILVA, 2012; CORRÊA, 2015, pela complexidade na identificação da caracterização de materiais inorgânicos que abrange muitos elementos. As bandas vibracionais presentes em torno de  $3.500\text{cm}^{-1}$  e  $1640\text{cm}^{-1}$  indicam o estiramento  $\text{OH}^-$  do grupo da molécula de  $\text{H}_2\text{O}$ , confirmando assim, a presença de água adsorvida na constituição da superfície das partículas do biocimento.

Já nas bandas vibracionais em torno de  $886\text{cm}^{-1}$  e  $720\text{cm}^{-1}$  indicam o estiramento assimétrico e alargamento equivalente da ligação C-O, dos grupos  $\text{CO}_3^{2-}$  presentes na rede cristalina do fosfato. A visualização das bandas vibracionais próximos a  $960 - 1010 - 1035 - 1080 - 1120\text{cm}^{-1}$  correspondem ao estiramento assimétrico do P-O do grupo  $\text{PO}_3^{2-}$ .

A presença das bandas vibracionais presentes em torno de  $620 - 581 - 480$  e  $450\text{cm}^{-1}$  corresponde à deformação assimétrica do O-P-O em  $\text{PO}_4^{2-}$  (BUI, 2011).

As curvas obtidas nestas análises confirmam a presença dos grupos funcionais carbonatos e fosfatos presentes na amostra sintetizada e sinterizadas em diferentes temperaturas de sinterização.

Os resultados da Figura 17 também mostram que os espectros de FTIR de todas as amostras são muito similares. Somente pequenas diferenças nas posições das bandas de vibração ocorreram. Isto demonstra que não ocorreu degradação do material CPP durante o processo de sinterização empregado. Isto está de acordo com a curva de ATG (Figura 16) do  $\beta$ -CPP, que apresentou alta estabilidade térmica sob aquecimento em alta temperatura.

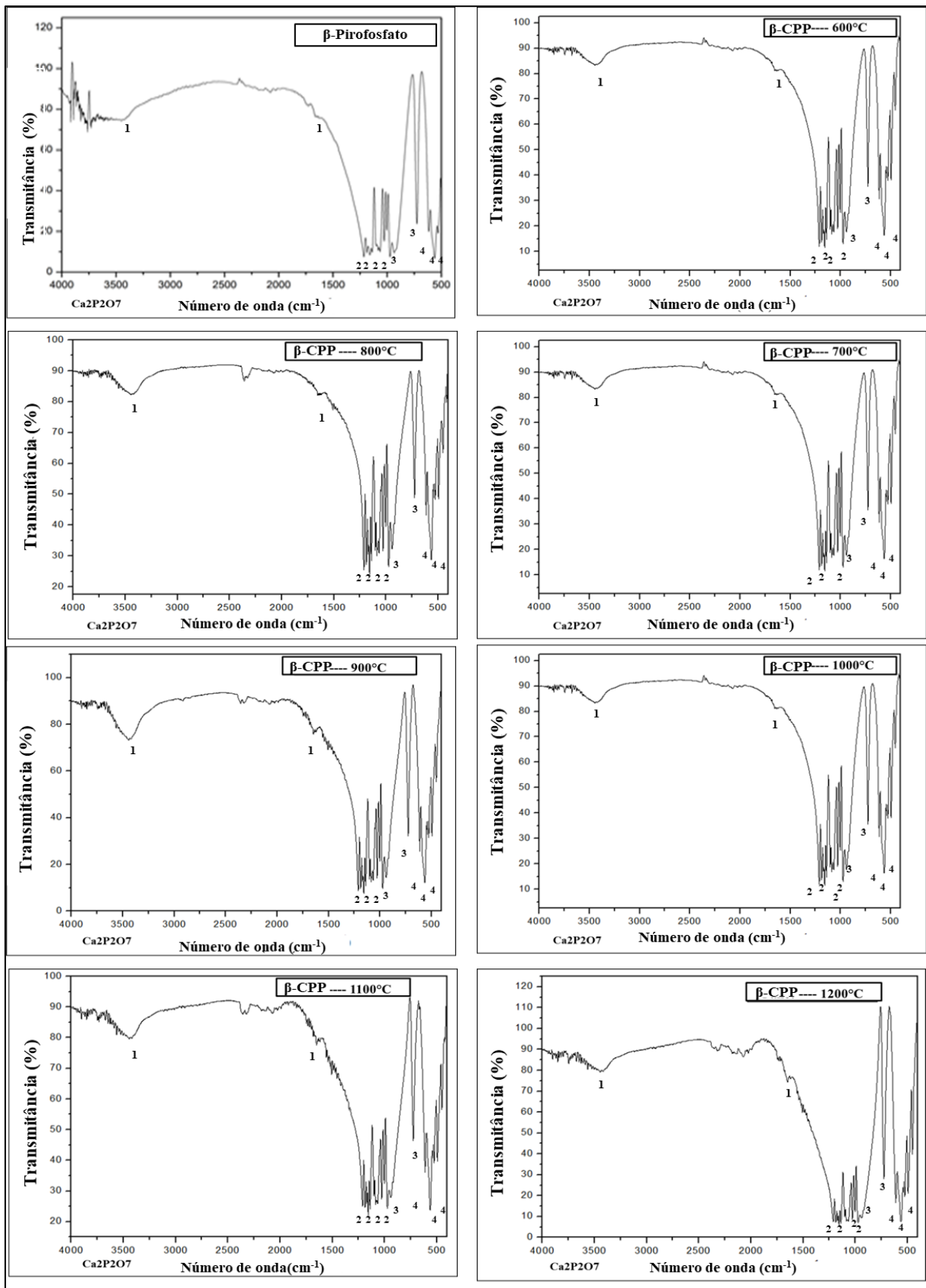


Figura 17 - Espectroscopia de Infravermelho pela transformada de Fourier do pó sintetizado  $\beta$ -CPP e do biocimento  $\beta$ -CPP sinterizado nas temperaturas de 600 a 1200°C. (1) -  $\text{H}_2\text{O}$ ; (2) -  $\text{PO}_3^{2-}$ ; (3) -  $\text{CO}_3^{2-}$ ; (4) -  $\text{PO}_4^{2-}$ .

#### 4.1.4 Morfologia do pó sintetizado (MEV)

Nota-se nas micrografias da Figura 18 obtidas por microscopia eletrônica de varredura, que o pó de  $\beta$ -CPP apresenta uma morfologia aglomerada de partículas arredondadas nanométricas. De acordo com Correa 2015, a morfologia do pó sintetizado está conforme o tamanho de partícula obtido pelo método da Gaussiana com aproximadamente 62 nm. São observadas também partículas com tamanhos diferentes, porém inferiores a 100 nm.

Outro aspecto é a de que os grãos do  $\beta$ -CPP apresentam uma interface e contornos dos grãos bem definidos, ou seja, bem formados, com presença de poros que favorecem a molhabilidade, a estabilidade e a pega do material.

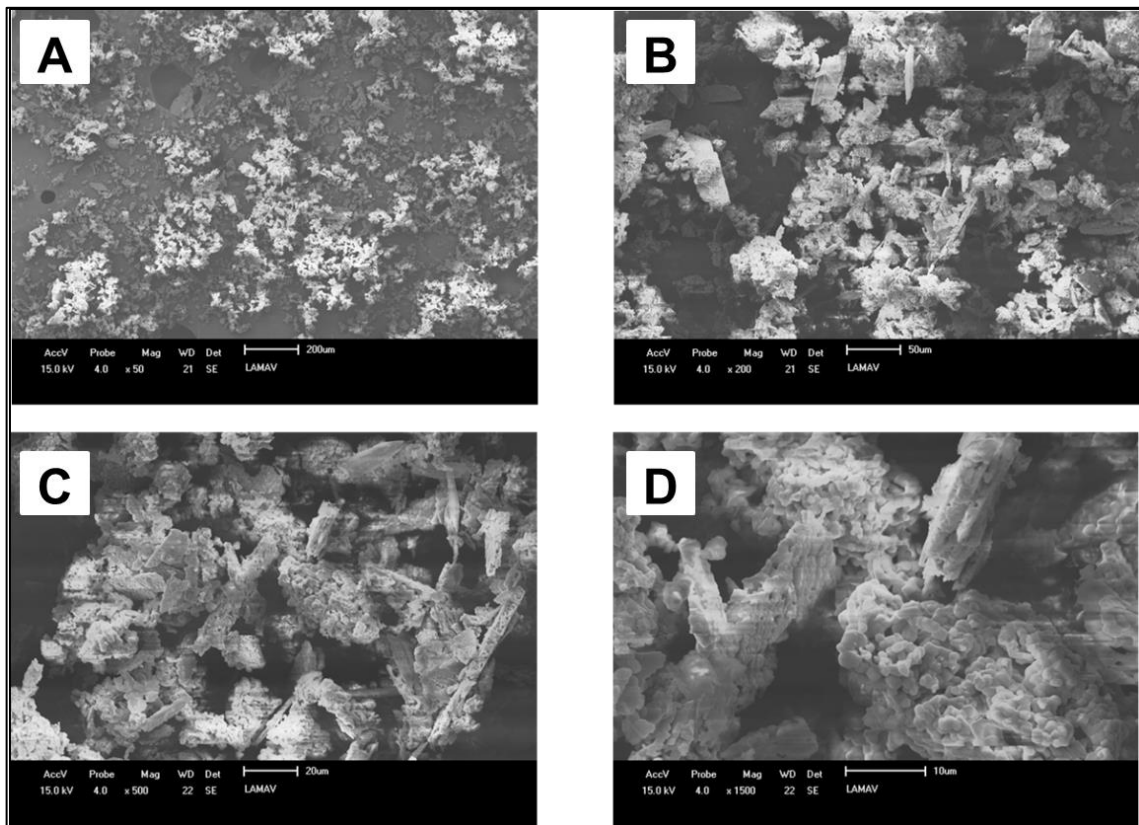
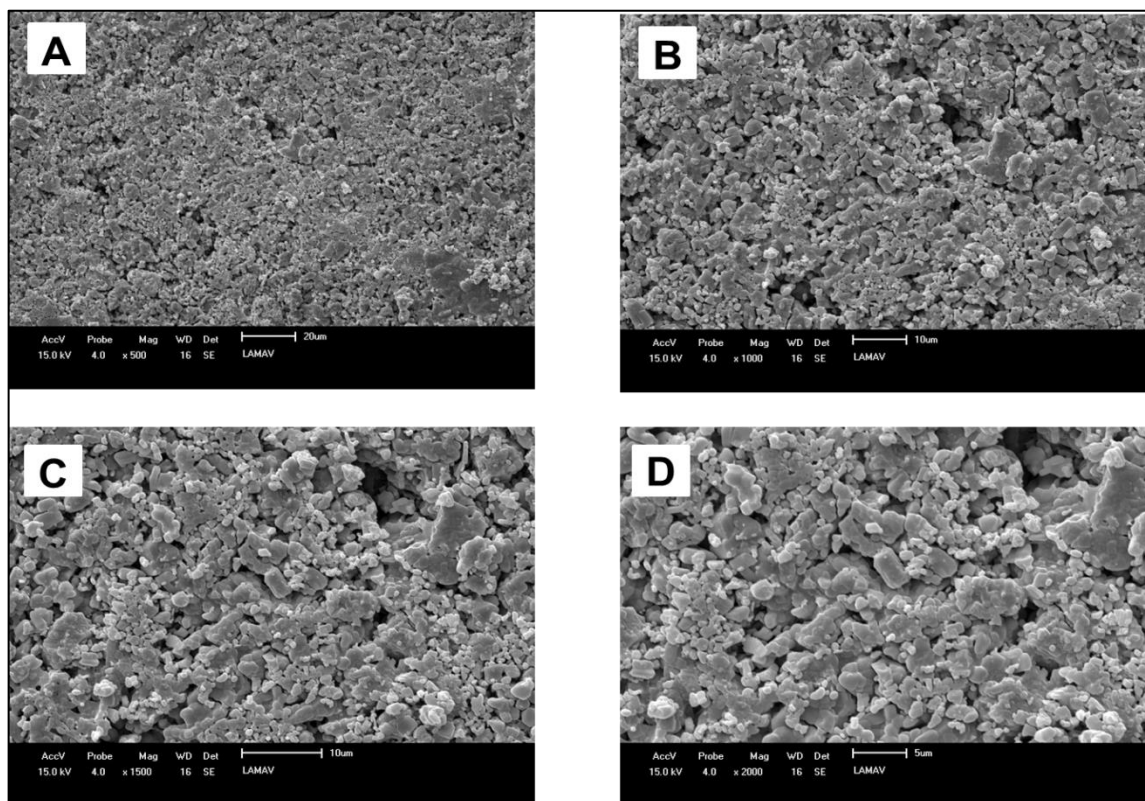


Figura 18 - Micrografia do pó do biocimento  $\beta$ -CPP, aglomerados arredondados dos grãos. A(50x); B(200x); C(500x); D(1500x).

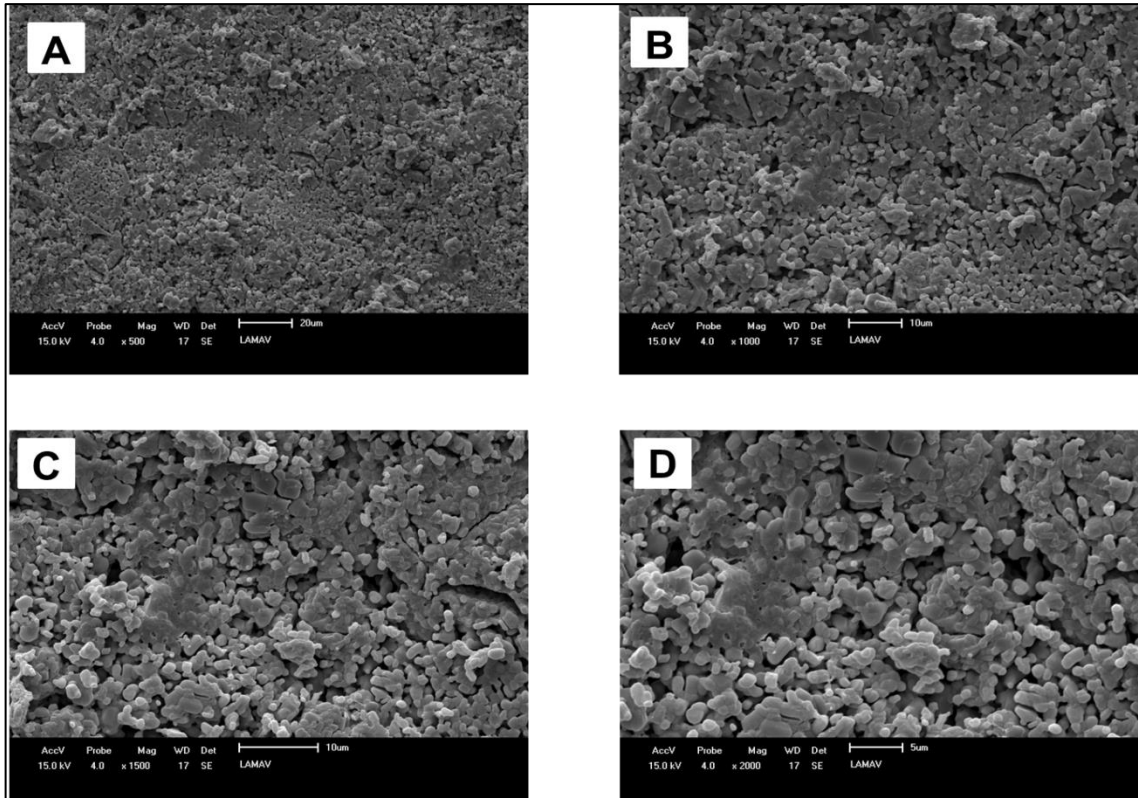
#### 4.1.5 Caracterização microestrutural das pastilhas sinterizadas

Nas micrografias das Figuras 19 a 25 obtidas por microscopia eletrônica de varredura, o biocimento sinterizado nas faixas de temperatura que variam de 600 a 1200°C, com aumento de A (500x), B (1000x), C (1500x) e D (2000x), apresentam uma morfologia aglomerada de partículas arredondadas nanométricas e que com o aumento da temperatura, os poros tendem a se compactar na microestrutura do material.

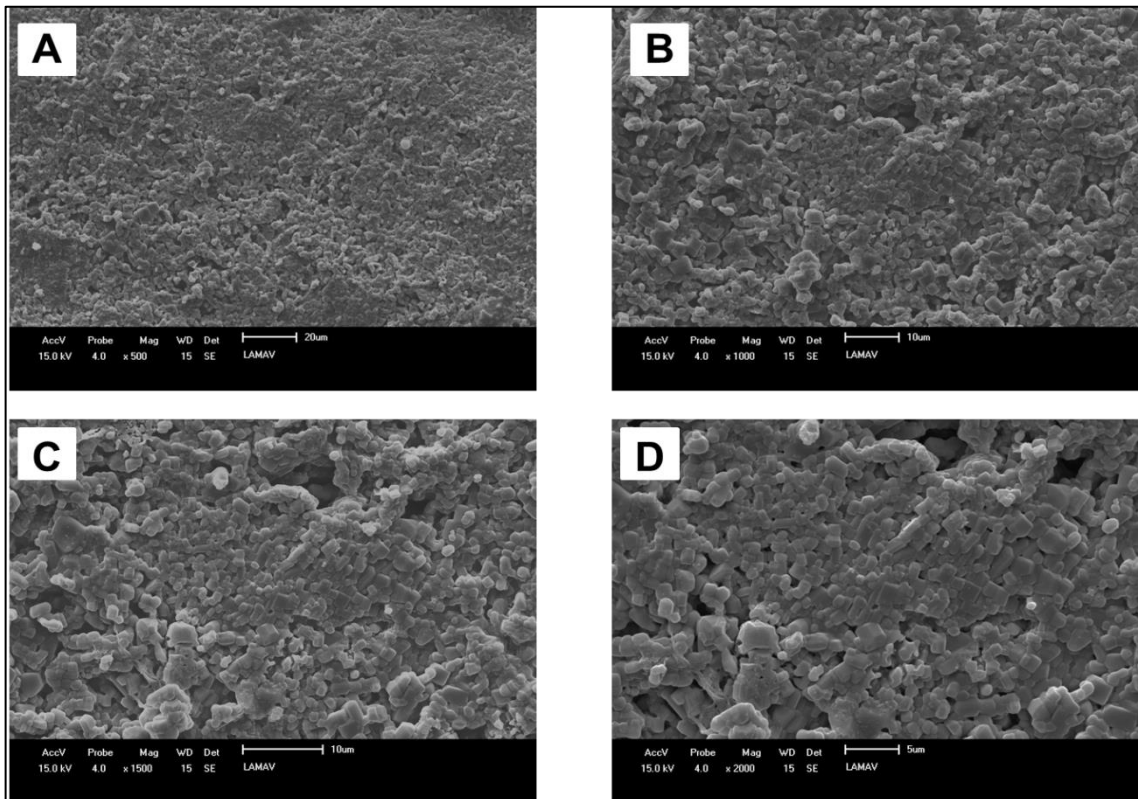
Pode-se observar que o efeito da temperatura de sinterização foi o de promover a densificação do material de  $\beta$ -CPP. Quanto maior a temperatura de sinterização, uma microestrutura mais densa foi obtida. No entanto, verifica-se que para temperaturas acima de 900 °C ocorreu o crescimento de grão anormal e o aparecimento de trincas. Em particular, o aparecimento de trincas deve-se principalmente a transição de fase de alta temperatura  $\beta$ -CPP  $\rightarrow$   $\alpha$ -CPP, como observado na curva de ATD (Figura 16). Esta transição de fase é acompanhada por variação de volume, que provoca trincas na matriz cerâmica sinterizada.



**Figura 19 - Micrografia do pó do biocimento  $\beta$ -CPP sinterizado a 600°C. (Densificação do material: 61,1%); A (500x); B (1000x); C (1500x); D (2000x).**



**Figura 20 - Micrografia do pó do biocimento  $\beta$ -CPP sinterizado a 700°C. (Densificação do material: 65,9%); A (500x); B (1000x); C (1500x); D (2000x).**



**Figura 21 - Micrografia do pó do biocimento  $\beta$ -CPP sinterizado a 800°C. (Densificação do material: 77,4%); A (500x); B (1000x); C (1500x); D (2000x).**



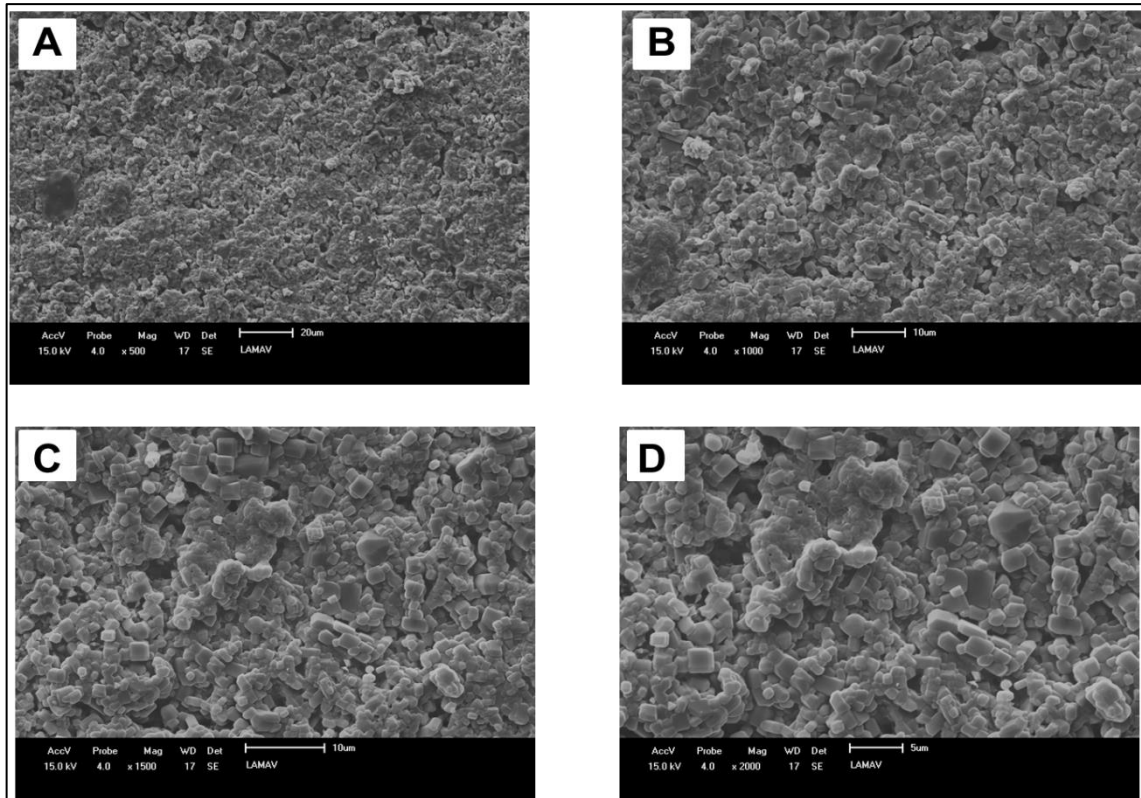


Figura 22 - Micrografia do pó do biocimento  $\beta$ -CPP sinterizado a 900°C. (Densificação do material: 83,45%); A (500x); B (1000x); C (1500x); D (2000x).

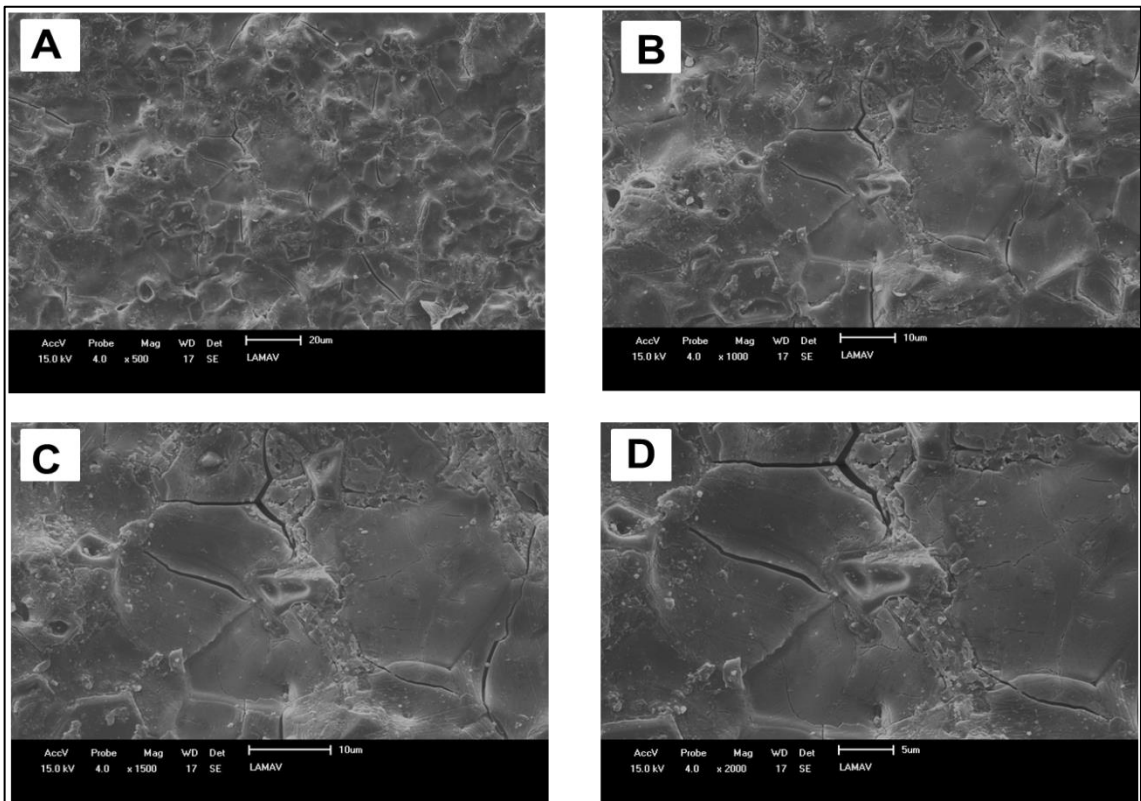


Figura 23 - Micrografia do pó do biocimento  $\beta$ -CPP sinterizado a 1000°C. (Densificação do material: 84,4%); A (500x); B (1000x); C (1500x); D (2000x).

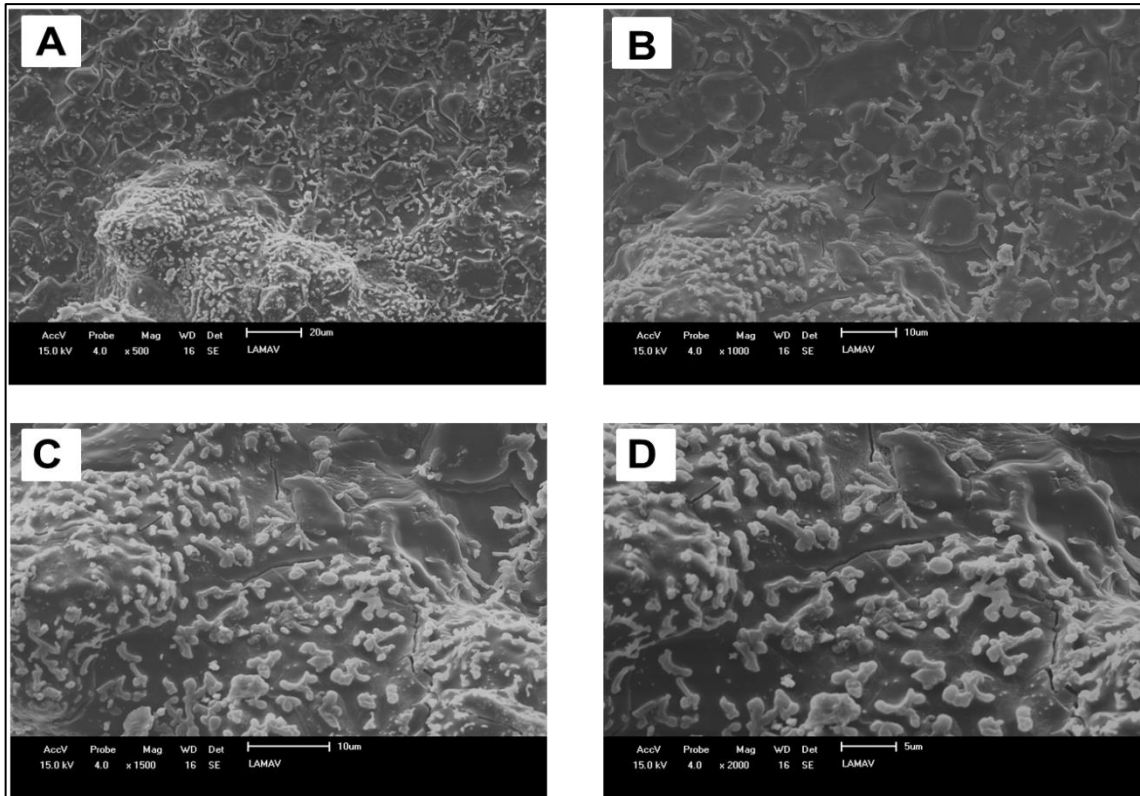


Figura 24 - Micrografia do pó do biocimento  $\beta$ -CPP sinterizado a 1100°C. (Densificação do material: 82,2%); A (500x); B (1000x); C (1500x); D (2000x).

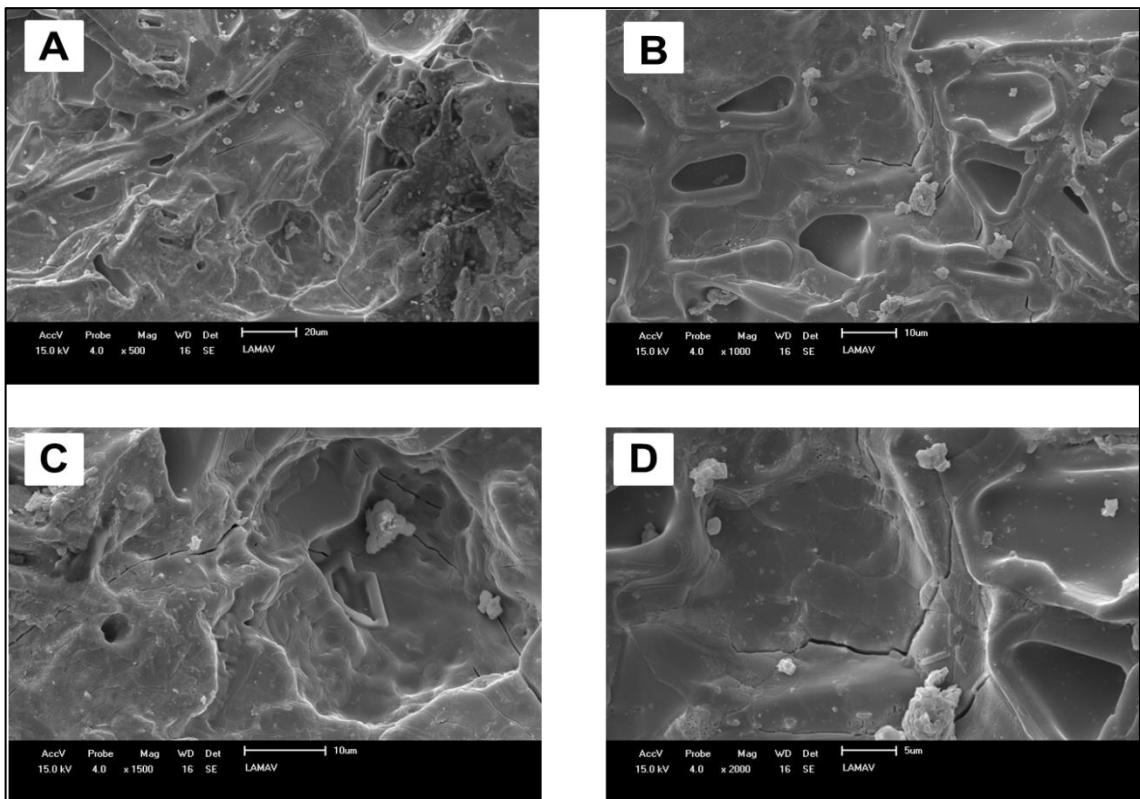


Figura 25 - Micrografia do pó do biocimento  $\beta$ -CPP sinterizado a 1200°C. (Densificação do material: 80,9%); A (500x); B (1000x); C (1500x); D (2000x).

## 4.2 Propriedades das pastilhas sinterizadas

A Figura 26 apresenta as peças cerâmicas sinterizadas em diferentes temperaturas. Pode-se observar macroscopicamente que todas as peças cerâmicas tratadas termicamente em 600, 700, 800, 900, 1000, 1100 e 1200 °C são isentas de defeitos superficiais.

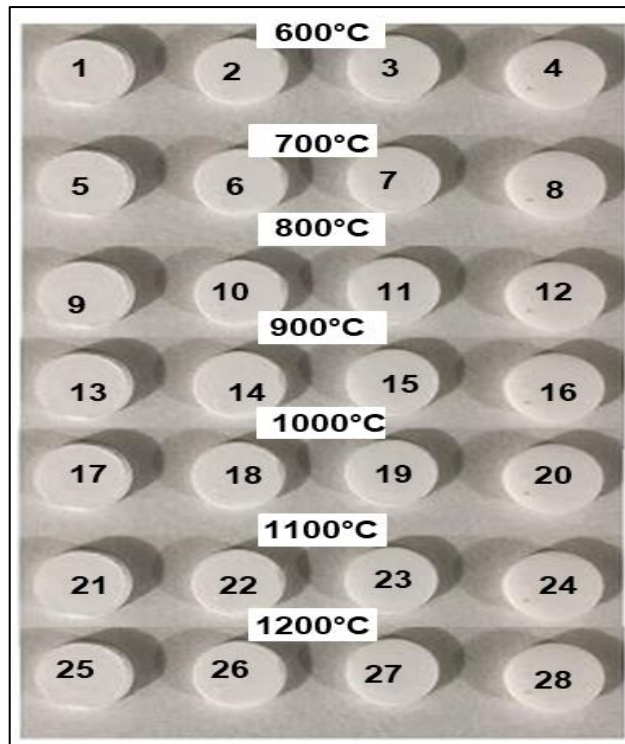
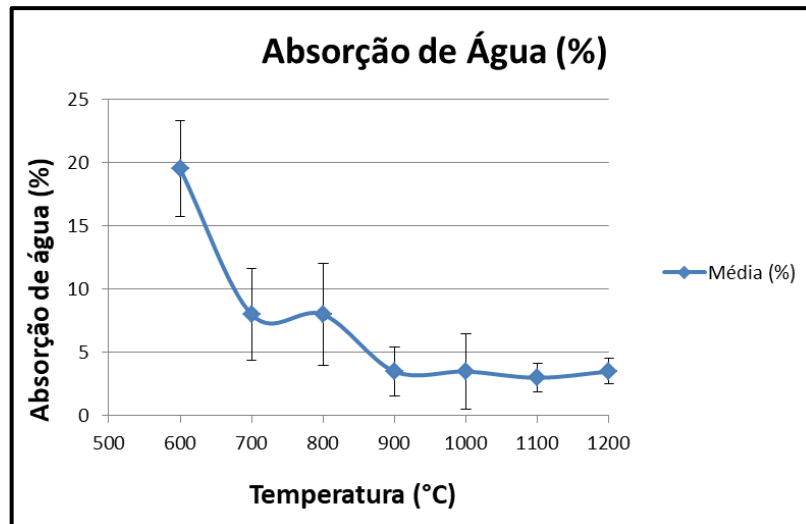


Figura 26 - Peças cerâmicas sinterizadas em diferentes temperaturas.

### 4.2.1 Absorção de água das peças cerâmicas

A Figura 27 ilustra os valores de absorção de água das peças cerâmicas sinterizadas em diferentes temperaturas de sinterização, que demonstra o comportamento da absorção de água de acordo com a temperatura de sinterização. A absorção de água é uma importante propriedade física relacionada ao nível de porosidade aberta da peça cerâmica. Pode-se observar que a massa cerâmica apresenta comportamento da absorção de água durante a sinterização muito dissimilar, ou seja, há uma alta variação com a temperatura de sinterização. De fato, os valores de absorção de água para as diferentes temperaturas de sinterização possuem uma alta variação.



**Figura 27 - Absorção de água das peças cerâmicas.**

O comportamento de absorção de água mais elevado para a temperatura de 600°C pôde ser observado na análise microestrutural da superfície de fratura das amostras, com a elevação da temperatura de sinterização, ocorreu uma diminuição nos valores e outros mecanismos de sinterização predominaram, a difusão por volume e o contorno de grão, que elevam a densificação do material. e por consequência, este fato é refletido na porosidade aparente das peças cerâmicas, uma vez que quanto maior for à absorção de água de um material, espera-se que haja uma porosidade aparente maior.

#### **4.2.2 Porosidade aparente das peças cerâmicas**

A Figura 28 ilustra os valores de porosidade aparente das peças cerâmicas sinterizadas em diferentes temperaturas de sinterização, que demonstra o comportamento da porosidade aparente de acordo com a temperatura de sinterização. Como esperado, os valores de porosidade aparente das temperaturas baixas (600, 700 e 800°C) são maiores do que os valores de porosidade aparente das temperaturas altas (900, 1000, 1100 e 1200°C), particularmente entre 1000 e 1200°C. Isto está de acordo com os valores de absorção de água (Figura 27).

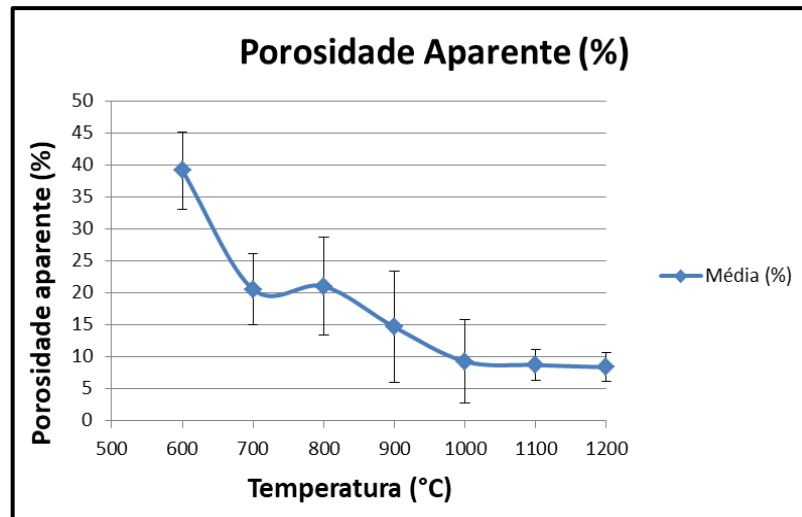


Figura 28 - Porosidade aparente das peças cerâmicas.

#### 4.2.3 Massa específica aparente

A Figura 29 ilustra os valores de massa específica aparente das peças cerâmicas sinterizadas em diferentes temperaturas de sinterização, que demonstra o comportamento da densidade aparente de acordo com a temperatura de sinterização. Os resultados mostram que o biocimento  $\beta$ -CPP sinterizado provocou somente pequena variação nos valores de massa específica aparente das peças cerâmicas sinterizadas. Verifica-se também uma tendência de diminuição da massa específica aparente com o aumento da temperatura de sinterização, ou seja, ocorre uma expansão do volume e a massa específica diminui na estrutura do material sinterizado.

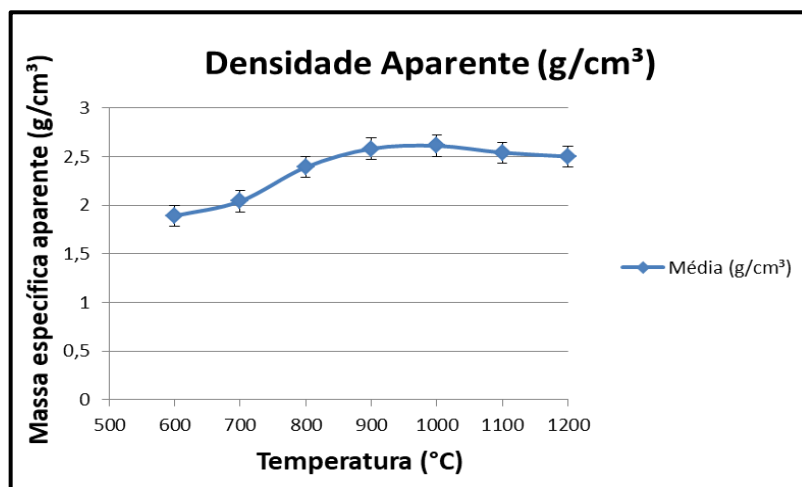


Figura 29 - Densidade aparente das peças cerâmicas.

#### 4.2.4 Perda de massa

A Figura 30 ilustra os valores de perda de massa das peças cerâmicas durante o processo de sinterização para as diferentes temperaturas, que demonstra o comportamento da perda de massa de acordo com a temperatura de sinterização. Os resultados indicaram que ambas as temperaturas de sinterização não apresentaram perda de massa nas peças cerâmicas, ou seja, o material se mostrou altamente estável a altas temperaturas de sinterização.

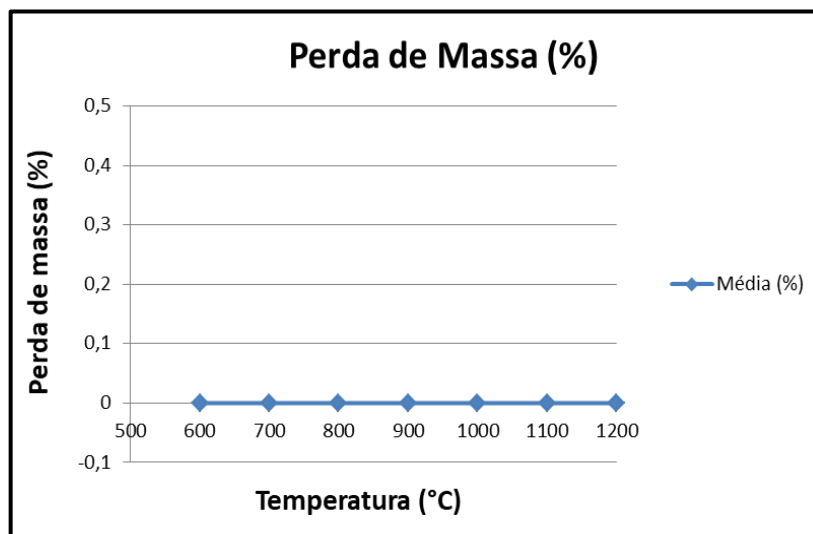


Figura 30 - Perda de massa das peças cerâmicas.

#### 4.2.5 Retração linear das peças cerâmicas

A Figura 31 ilustra os valores de retração linear diametral das peças cerâmicas em função da temperatura de sinterização, que demonstra o comportamento da retração linear diametral de acordo com a temperatura de sinterização. Como podem ser observadas, as peças cerâmicas que apresentaram menores valores de retração linear diametral foram para as temperaturas de sinterização 600 e 700°C, praticamente nula, com isso ocorre uma difusão superficial, ou seja, não ocorreu a densificação do material sinterizado. Quando se aumentou a temperatura, para 800°C, ocorreu um salto nos valores e outros mecanismos de sinterização predominaram, a difusão por volume e o contorno de grão, que elevam a densificação do material. Este comportamento está de acordo com as demais propriedades físicas.

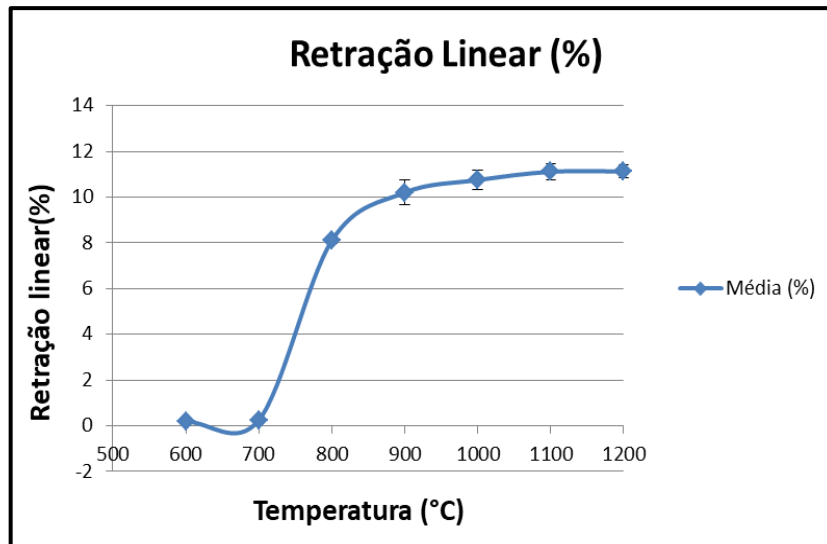


Figura 31 - Retração linear das peças cerâmicas.

#### 4.2.6 Resistência à tração

A Figura 32 ilustra os valores de resistência à tração das peças cerâmicas em função da temperatura de sinterização, que demonstra o comportamento da resistência à tração determinada pelo método de compressão diametral de acordo com a temperatura de sinterização. Como podem ser observadas, as peças cerâmicas apresentaram valores menores de resistência mecânica para temperaturas de sinterização de 600 e 700 °C, este comportamento está de acordo com as demais propriedades físicas. Já o efeito da temperatura de queima foi o de aumentar a resistência mecânica das peças cerâmicas, exceto a temperatura de 1200 °C, que obteve uma grande diminuição da resistência mecânica, ou seja, o material ao atingir essa alta temperatura se fragilizou, ou seja, a temperatura de sinterização deve ser ajustada para evitar a transformação  $\beta$ -CPP  $\rightarrow$   $\alpha$ -CPP, pois essas fases apresentam densidades diferentes (3,07 g/cm<sup>3</sup> e 2,86 g/cm<sup>3</sup>, respectivamente) e, no resfriamento, a contração diferencial gera microtrincas que fragilizam o material, ocasionando uma baixa resistência à tração.

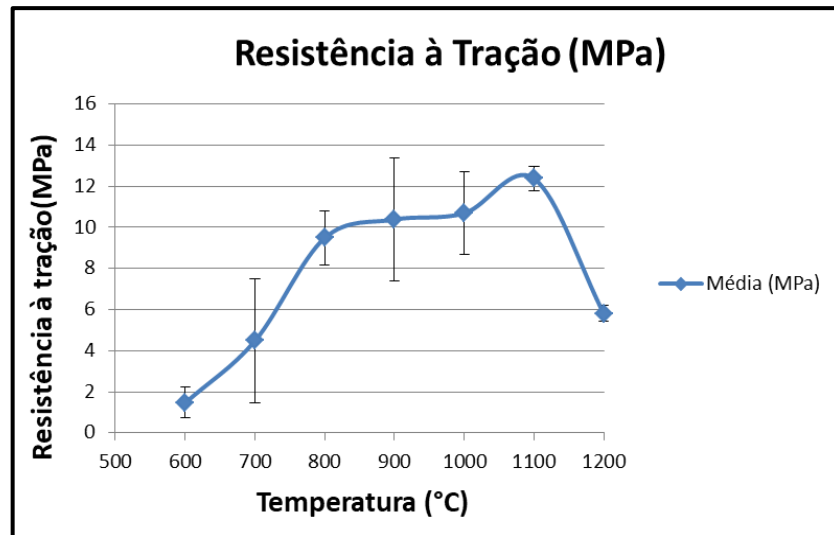


Figura 32 - Resistência à tração das peças cerâmicas.

Todos os ensaios mecânicos realizados e seus resultados são apresentados no Apêndice I.



## CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES

Neste trabalho de mestrado foi estudado o comportamento de sinterização da biocerâmica de  $\beta$ -pirofosfato de cálcio obtida usando resíduo de casca de ovo galináceo. Os resultados experimentais e discussão deles permitiram as seguintes conclusões:

O resíduo de casca de ovo de galinha que é constituído essencialmente de carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ), pode ser uma importante fonte de material carbonato alternativo para obtenção de biocerâmica de  $\beta$ -pirofosfato de cálcio na forma de pastilhas sinterizadas. O reuso deste resíduo sólido é de alto interesse econômico e ambiental, pois pode eliminar o problema da poluição quanto ao descarte do resíduo de casca de ovo de galinha diretamente no meio ambiente.

Análise termogravimétrica indicou que ocorreu perda de massa pouco significativa da biocerâmica de  $\beta$ -pirofosfato de cálcio durante o ciclo térmico, o que demonstra alta estabilidade térmica do produto obtido. Os espectros de FTIR de todas as amostras durante o processo de sinterização empregado também foram muito similares.

Os resultados experimentais mostraram que a temperatura de sinterização influencia de forma significativa a microestrutura e as propriedades físicas e mecânica das partilhas de biocerâmica de  $\beta$ -pirofosfato de cálcio.

A análise microestrutural da superfície de fratura das amostras sinterizadas mostrou que nas temperaturas entre 600 e 800°C há uma grande quantidade de poros existentes. Por outro lado, nas temperaturas entre 1000 e 1200 °C há um crescimento exagerado de grãos que ocasiona em trincas na microestrutura do material.

A massa específica aparente aumenta com a temperatura de sinterização até 1000 °C. Um novo aumento de temperatura tende a diminuir a massa específica aparente, devido expansão na estrutura do material. Foi observado que durante a sinterização não ocorreu perda de massa, ou seja, o material se mostrou estável. O efeito da temperatura de sinterização foi o de aumentar a retração linear devido ao maior grau de sinterização das pastilhas. De modo similar o efeito da temperatura de sinterização foi o de aumentar à resistência a tração das pastilhas de biocerâmica de

$\beta$ -pirofosfato de cálcio, exceto em 1200 °C devido à possível transição de fase  $\beta$ -CPP  $\rightarrow$   $\alpha$ -CPP.

Por fim, conclui-se que a temperatura de sinterização de 900 °C é a mais apropriada para sinterização de pastilhas de biocerâmica de  $\beta$ -pirofosfato de cálcio derivada de resíduo de casca de ovo galináceo.

### 5.1 Sugestões para trabalhos futuros

- ✓ Utilizar diferentes métodos de sinterização como forma de comparação, como por exemplo, a sinterização por plasma (SPS);
- ✓ Estudar mais detalhadamente o potencial para serem empregadas em aplicações biomédicas, como por exemplo, na fabricação de implantes dentários;
- ✓ Utilização de outros reagentes à base de fosfato e outras fontes ricas em carbonato de cálcio para obtenção de outros tipos de biocimentos.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

A. C. F. M. Costa, M. G. Lima, V. V. Cordeiro, K. M. S. Viana, C. V. Souza, H. L. Lira. **Fosfatos de cálcio de interesse biológico**. Rev. Eletr. Mater. Proc. p. 29-38, 2009.

ALONSO, L. M. **Avaliação de cimentos ósseos de Fosfatos de Cálcio com adições de Aluminato e Silicato de Cálcio**. Tese de Doutorado. PPG - Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – UFRGS. 155p, 2011.

AMINZARE, M.; ESKANDARI, A.; BAROONIAN, M. H. *et al.* **Hydroxyapatite nanocomposites: Synthesis, sintering and mechanical properties**. Ceramics International, 2012.

AMORÓS, J. L. A. **A operação de Prensagem: Considerações Técnicas e sua Aplicação Industrial. Parte 1: O Preenchimento das cavidades do molde**. Cerâmica Industrial. v. 5, n. 5, p.23-28, 2000.

ANUSAVICE, K.J., **Phillips Materiais dentários**, Elsevier 11<sup>a</sup> ed. 2005.

APARECIDA, A.H & GUASTALDI, A.C. **Fosfatos de cálcio de interesse biológico: importância como biomateriais, propriedades e métodos de obtenção de recobrimentos**. Quim. Nova, v. 33, n°. 6, p.1352-1358, 2010.

ARAÚJO, V. S., **Gestão de Resíduos Especiais em Universidades: Um estudo de caso da Universidade Federal de São Carlos**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Urbana) – Programa de Pós Graduação em Engenharia Urbana, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP, 2002.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Resíduos sólidos**. Classificação: NBR10004, 2<sup>a</sup> Ed, 2004.

BARRALET, J. *et al.* **Dissolution of dense carbonate apatite subcutaneously implanted in Wistar rats** J Biomed Mater Res, 49 , pp. 176-182, 2000.

BARROS, C. M. B. *et al.* **Caracterização do cimento de fosfato de cálcio para uso odontológico.** 55º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2011.

BASU, B.; KATTI, D.S.; KUMAR, A. **Advanced Biomaterials: Fundamentals, Processing, and Applications.** Wiley, 2009.

BELLINI, O. J. **Síntese e Caracterização de uma Matriz Óssea de Fosfato de Cálcio e Nanocompósitos Fosfato de Cálcio/SiO<sub>2</sub>n para Substituição e Regeneração Óssea.** Dissertação de mestrado - CCT/UDESC, p. 101, 2007.

BIGNON, L. **Optimization de la structure poreuse d'implants en phosphate de calcium our application de comblement osseux et relargage in situ d'un principe actif.** Tese de doutorado, Institut National de Sciences Appliquées de Lyon, 2002.

BILLOTTE, W.G. **Biomedical Engineering Handbook.** Ceramic Biomaterials, Second Edition, 46 (10): 2246-2252, 2000.

BRASIL. LEI nº 12.305, de 2 de agosto de 2010. Disponível em: <[http://www.planalto.gov.br/ccivil\\_03/\\_ato2007-2010/2010/lei/l12305.htm](http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2007-2010/2010/lei/l12305.htm)> Acessado em: 02/02/2019.

BROSTOW, W. *et al.* **Synthesis of hydroxyapatite from eggshells.** p. 128-134, 1999.

BURLE, S. **Brasil produz 61 Milhões De Toneladas De Lixo Por Ano.** Jornal do senado. Disponível em: <<http://Www12.Senado.Leg.Br/Noticias/Materias/2012/03/09/Brasil-Produz-61-Milhoes-DeToneladas-De-Lixo-Por-Ano>>, 2015.

CALIMAN, L.B. **Síntese e caracterização de hidroxiapatita obtida a partir da casca de ovo de avestruz.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) – Vitória – ES - Instituto Federal do Espírito Santo – IFES, 88p. 2011.

CAMARGO, N.H.A., DELIMA, S.A., AGUIAR, J.F., GEMELLI, E. TOMIYAMA, M., **Synthesis and Characterization of Nanostructures Calcium Phosphates Powders and Calcium Phosphates/ $\square\square\text{Al}_2\text{O}_3$  Nanocomposites.** Journal of Advanced Materials, vol. 41, nº3, p. 33-43, 2009.

CAMARGO, N.H. A.; DeLIMA, S.A.; GEMELLI, E. **Síntese e Caracterização de Pós Nanocompositos de Hidroxiapatita/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  para Aplicações na Reconstituição Óssea.** 6º Congresso Latino Americano de Biomateriais e Órgãos Artificiais, Gramado, 2010.

CAMILO, C.C. **Escafoldes para implantes ósseos em alumina/hidroxiapatita/biovidro: análises mecânicas e in vitro.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – São Carlos – SP. Universidade de São Paulo, USP, 145p, 2006.

CARLOS, A. F. A., A (Re) **Produção do espaço urbano.** 1 ed. 1. Reimp. – São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 2008.

CASAGRANDE, M.C ; SARTOR, M N; GOMES, V.;DELLA, V.P, HOTZA, D.; OLIVEIRA, A.P. N. **Reaproveitamento de Resíduos Sólidos industriais: Processamento e Aplicações no Setor Cerâmico.** Cerâmica Industrial, vol.13 (1/2). Cerâmicos. Parte 1: Ensaio Laboratoriais Industrial. Cerâmica Industrial,vol. 8 n.2 Março/Abril. Criciúma – SC, 2008.

CASTRO R.H.R, BENTHEM KV. **Sintering Mechanisms of convention Nanodensification and field assisted processes.** Verlag Berlin Heidelberg: Springer. vol. 35, 2013.

CHAMPION, E. Review: **Sintering of calcium phosphate bioceramics.** Acta Biomaterialia, p. 1-21, 2013.

CORRÊA, T. H. A. **Obtenção de biocimento a base de fosfato de cálcio nanoestruturado a partir de casca de ovo galináceo**. 80 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia e Ciência dos Materiais, Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro - Uenf, Campos dos Goytacazes, 2015.

CORRÊA, T. H. A.; MANHÃES, R. S. T.; HOLANDA, J. N. F. **Conversão de resíduo de casca de ovo galináceo**. In: Encontro de Engenharia, ciência de Materiais e Inovação do Estado do Rio de Janeiro, 1, 2015.

D. A. OLIVEIRA, P. BENELLI, E. R. AMANTE, 2nd Int. Workshop Adv. Cleaner Prod., S. Paulo, SP, Brasil, p. 1-11, 2009.

DE LIMA, S. A., SOUZA, J., CAMARGO, N., PUPIO, F., SANTOS, R., GEMELLI, E. **Síntese e Caracterização de Pós Nanoestruturados de Hidroxiapatita**. 5º Congresso Latino Americano de órgãos artificiais e Biomateriais - COLAOB'2008, Ouro Preto - MG. v. 1. p. 1-6, 2008.

DELFINO, C. S. *et. al.* **Uso de novos materiais para o capeamento pulpar (hidroxiapatita - HAp e fosfato tricálcico -  $\beta$ -TCP)**. Cerâmica, 56 p. 381-388, 2010.

DEN HOLLANDER, W., PATKA P., KLEIN C.P., HEINDENDAL G.A., **Macroporous calcium phosphate ceramics for bone substitution a tracer study on biodegradation with Ca tracer**. Biomaterials v.12, n.6, p.569-573, 1991.

DOROZHKIN, S. V. **Calcium orthophosphates in nature, biology and medicine**. Materials. No. 2, p. 399-498, 2009.

DOROZHKIN, SERGEY V. **Self-Setting Calcium Orthophosphate Formulations: Cements, Concretes, Pastes and Putties**. International Journal of Materials and Chemistry; 1(1): p.1-48, 2011.

DOROZHKIN, S. V. **Multiphasic calcium orthophosphate (CaPO<sub>4</sub>) bioceramics and their biomedical applications**. Ceramics International. N 42 p 6529–6554, 2016.

DRIESSENS, F. C. M., BOLTONG, M. G., MAEYER, R., NIES, B., PLANELL, J. A. **The Ca/P range of nanoapatitic calcium phosphate cements.** *Biomaterials*, v. 23, p. 4011-4017, 2002.

ELLIOT, C. **Structure and Chemistry of the Apatites and other Calcium Orthophosphates:** Studies in Inorganic Chemistry, 1st edition, Elsevier Science, 1994.

FADE, F. H. **Reaproveitamento de resíduo de casca de ovo e chamote na produção de material cerâmico para isolação térmica.** Dissertação para obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais, Universidade Estadual do Norte Fluminense, Campos, RJ, Brasil, 2014.

FEA. **Produção Brasileira de ovos por estado.** Disponível em: <<https://slideplayer.com.br/slide/6348653/18/images/24/Produ%C3%A7%C3%A3o+Brasileira+de+Ovos+por+Estados.jpg>>. Acessado em 03 de fevereiro de 2019.

FERNANDES, P.F.; OLIVEIRA, A.P.N.; HOTZA; D. **Reciclagem do Lodo da Estação de Tratamento de Efluentes de uma Indústria de Revestimentos Cerâmicos.** Parte 1: Ensaio Laboratorial Industrial. *Cerâmica Industrial*, vol. 8 n.2 Março/Abril. Criciúma – SC, 2003.

FREIRE, M.N.; HOLANDA, J.N.F. **Characterization of avian eggshell waste aiming its use in a ceramic wall tile paste.** *Cerâmica* [online]. vol.52, n.324, p 240-244. ISSN 0366-6913, 2006.

FREIRE, M.N.; SOUSA, S.J.G.; HOLANDA, J.N.F. **Using eggshell in red wall tiles,** *Waste and Resource Management*, v. 161, p. 23-27, 2008.

GARCEZ, L. Garcez, C. **Lixo: planeta saudável.** 1ªed., Ed.Callis. São Paulo, Brasil, 2010.

GARCIA, C.; CARLOS, P.; GAVIRIA, J. **Estudio de algunos parámetros que determinan la síntesis de hidroxiapatita por la ruta de precipitación.** . [S.l: s.n]. , 2005

GERMAN, R.. M. **Liquid Phase Sintering**, Plenum Press. Reviews on Powder Metallurgy and Physical Ceramics, vol. 1, p. 10 – 54, 1985.

GERMAN, R M. **History of sintering: empirical phase**. Powder Metallurgy, v. 56, n. 2, p. 117–123, 2013.

GHASALI, E. *et al.* **Spark plasma sintering of WC-based cermets/titanium and vanadium added composites: A comparative study on the microstructure and mechanical properties**. Ceramics International, v. 44, n. 9, p. 10646–10656, 2018.

GILCEU, C *et al.* **INFLUÊNCIAS DAS ATMOSFERAS N<sub>2</sub> E H<sub>2</sub> NA SINTERIZAÇÃO A PLASMA DE ALUMÍNIO COMERCIALMENTE PURO**. Tecnol. Metal. Mater. Miner., São Paulo, v. 14, n. 3, p. 243-249, 2017.

GINEBRA, M. P. *et al.* **Calcium phosphate cements: Competitive drug carriers for the musculoskeletal system**. Biomaterials, v. 27 p. 2171–2177, 2006.

GINEBRA, M.P. *et al.* **Calcium phosphate cements as drug delivery materials**. Advanced Drug Delivery Reviews, 64 p. 1090– 1110, 2012.

GOMES, L. C.; DI Lello, B. C.; Campos, J. B. and Sampaio, M. **Síntese e caracterização de fosfatos de cálcio a partir da casca de ovo de galinha**. Cerâmica [online]. Vol.58, n.348, p. 448-452, 2012.

GOUVEIA, N., **Resíduos sólidos urbanos: impactos socioambientais e perspectiva de manejo sustentável com inclusão social**. Ciência & Saúde Coletiva, v. 17, p.1503-1510, 2012.

GUPTA, N.; BASU, B. **Hot pressing and spark plasma sintering techniques of intermetallic matrix composites**. Elsevier Ltd., 2018.

HARABI, A., *et al.* **Sintering of bioceramics using a modified domestic microwave oven**. Natural hydroxyapatite sintering, 2011.



HENCH, L.L., WILSON, J. **Introduction to bioceramics**. Singapore: Word Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., p. 1 – 15, 1993.

HENCH, L.L.; POLAK J.M. **Third-generation biomedical materials**. Science, v.295, p.10141017, 2002.

HENRIQUE, B.; LOURENÇO, G.; SOUSA, E. D.; SILVA, G. **Calcinação na síntese de hidroxiapatita**. p. 1-4, 2011.

HLAVÁČ, J., **The technology of glass and ceramics - An introduction**. Elsevier, Amesterdã, p. 280, 1983.

HOLLINGER, J.O. **An introduction to biomaterials**. 2nd edition, CRC Press, 2011.

JUNG, M; CAMISA, I. S.; ALBANAZ, I; PEREIRA, S. L. da S.; CARGNIN. M. **Comparativo entre diferentes métodos de determinação da retração linear de placas cerâmicas**. 1º Simpósio de Integração Científica e Tecnológica do Sul. Disponível em: <<https://periodicos.ifsc.edu.br/index.php/rtc/article/viewFile/623/442>> Acesso em 16 de fevereiro de 2019.

JUNIOR, A. J. S. **Obtenção E Caracterização De Compósitos Diamantados Para Aplicação Em Serras De Corte De Gnaisses**. Tese de Doutorado: Campos dos Goytacazes, RJ, Brasil: Universidade Estadual do Norte Fluminense, 2013.

KANAZAWA, T. **Inorganic phosphate materials**. 2nd ed. Tokyo: Kodansha, p. 79-98, 1989.

Kang, Suk-Joong, L.,. **Sintering: Densification, Grain Growth and Microstructure**. Elsevier Ltd. pp. 9–18, 2005.

KARVAT, F. *et. al.* **Elaboração e caracterização de um biomaterial compósito á partir de uma matriz fosfato de cálcio/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-a para aplicação como implante e restituição óssea** – SULMAT, 2004.

KAWACHI, E.Y. **Fosfatos de cálcio: porosidade, potencial de interface e comportamento in vivo.** Dissertação (Mestrado no Programa de Pós-Graduação em Química) – Campinas – SP- Universidade de Campinas – UNICAMP, p.53, 1997.

KAWACHI, E.Y.; BERTRAN C. A., REIS R.R., ALVES O. L. **Biocerâmicas: Tendências e perspectivas de uma área interdisciplinar.** Química Nova, v.23, n.4, p.518-522, 2000.

KIN, F.H., LIAO, C.J., CHEN K.S., SUN J.S., LIU H.C., **Degradation behavior of a new bioceramics  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$  with addition of  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ,** Biomaterials, v.18, n.13, p.91521,1997.

KINGERY, W., D., PAPPIS, J., DOTY, M., E., HILL, D., C. **Oxygen Ion Mobility in Cubic  $\text{Zr}_{0,85}\text{Ca}_{0,15}\text{O}_{1,85}$ .** Journal of the American Ceramic Society, v. 42, pp. 393-98, 1959.

KIM, H. D., JANG, H. L., AHN, HYO-Y., LEE, H. K., PARK, J., LEE, E. **Biomimetic whitlockite inorganic nanoparticles-mediated in situ remodeling and rapid bone regeneration.** Biomaterials n 112 p 31-43, 2017.

KIM, D. W.; AN, J. S.; CHOC, I. S. **Effects of Mg and Sr co-addition on the densification and biocompatible properties of calcium pyrophosphate.** Ceramics International N 44 p. 9689-9695, 2018.

KWON, O., MESSING, G., L.,. **Kinetic Analysis of Solution-Precipitation During Liquid-Phase Sintering of Alumina.** Journal of the American Ceramic Society, v. 73. pp. 275-281, 1990.

LAKES, R. **The Biomedical Engineering Handbook: Composite Biomaterials.** Second Edition. Florida: CRC Press LLC, vol II, 2286 p, 2000.

LEGEROS, R. Z. **Calcium phosphates in oral biology and medicine. Monographs in Oral Science.** Karger, Basel: Myers H.M., vol 15, p.201, 1991.

LEITE, W. C. A., **Estudo da gestão de resíduos sólidos: uma proposta de modelo tomando a Unidade de Gerenciamento de Recursos Hídricos (UGRHI – 5) como referência.** São Carlos. Tese de D.Sc., Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, 1997.

LEVENTOURI, T.H., **Synthetic and biological hydroxyapatites: Crystal structure questions.** *Biomaterials*, v.27, p.3339-3342, 2006.

LILLEY, K. J.; GBURECK, U.; WRIGHT, A. J.; FARRAR, D. F.; BARRALET, J. E. **Cement from nanocrystalline hydroxyapatite: Effect of calcium phosphate ratio.** *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, v. 16 p.1185 – 1190, 2005.

LIN, F. H., LIAW, J. R., HON, M. H. *et al.* **The effects of Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>·10H<sub>2</sub>O addition on the mechanical properties of sintered Ca<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> bioceramic,** *Mater. Chem. Phys.* 41 110–116, 1995.

LIN, F. H., LIAO, C. J, CHEN, K. S., *et al.* **Degradation behaviour of a new bioceramic:Ca<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> with addition of Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>·10H<sub>2</sub>O.** *Biomaterials* 18 915–921, 1997.

LIN, F. H., LIAU, C., CHEN, K., SUN, J., LIN, C. **Petal like apatite formed on the surface of tricalcium phosphate ceramic after soaking in distilled water.** *Biomaterials*, v22, p2981-2992, 2001.

L. M. Rodriguez-Lorenzo, M. Vallet-Regí, *Chem. Mater.* p. 2460-2465, 2000.

LYNN, A.K.; CAMERON R.E.; BEST S.M.; BROOKS R.A.; RUSHTON N.; BONFIELD W. **Phase mapping: A novel design approach for the production of calcium phosphate-collagen biocomposites.** *Key Eng. Mat.*, v.254, n.2, p.593-596, 2004.

LYNN, A.K.; BONFIELD W. **A novel method for the simultaneous titrant-free control of pH and calcium phosphate mass yield.** *Acc. Chem. Res.*, v.38, n.3, p.202-207, 2005.

MAMANI, C.T, *et al.*, **Sinterização e caracterização de biomateriais de fosfatos de cálcio nanoestruturados produzidos com conchas calcárias fossilizadas.** 26º SIC UDESC, 2015.

MAVROPOULOS, E. **A hidroxiapatita como removedora de chumbo;** Dissertação de Mestrado. Fundação Oswaldo Cruz, Escola Nacional de Saúde Pública e Toxicologia, 1999.

MAVROPOULOS, A.M. *et al.* **Studies on the mechanisms of lead immobilization by hydroxyapatite.** Environmental Science and technology, v.36, p.1630-1635, 2002.

MELCHIADES, F.G. *et al.* **Alternativas para Eliminar (ou Reduzir) os Furos no Esmalte Causados por Partículas de Calcário em Revestimentos Fabricados por Via Seca.** Cerâmica Industrial, 6 (1) Janeiro/Fevereiro, 2001.

MENDES FILHO, A. A. **Síntese e caracterização de Hidroxiapatita e compósitos a partir de matéria-prima reciclada.** Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) - Ouro Preto – MG - Universidade Federal de Ouro Preto – UFOP, 181p, 2006.

MENEZES, R. R.; ALMEIDA, R. R. DE; SANTANA, L. N. L. ; FERREIRA , H. S.; NEVES , G. A.; FERREIRA, H. C. **Utilização do Resíduo do Beneficiamento do Caulim na Produção de Blocos e Telhas Cerâmicos .** Revista Matéria, v. 12, n. 1, pp. 226 – 23, 2007.

MOB, M.O.B. **Cirurgia Bucomaxilofacial. Enxertos Ósseos.** Disponível em: <http://www.clinicamob.com.br/cirurgia-bucomaxilofacial/>. Acesso em 08 de Fevereiro de 2019.

MURAKAMI, F. S. **Estudo termoanalítico entre carbonato de cálcio industrial e carbonato de cálcio obtido da casca do ovo.** V Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria – V CBRATEC, 2007.

NERY, E.B.; LEGEROS, R.Z.; LEE, K. J PERIODONTOL, v.63, n.9, p.729-735, 1992.

NEVES, M. A. **Alternativas para valorização da casca de ovo como complemento alimentar e em implantes ósseos.** Tese de Mestrado. Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC. Florianópolis, 1998.

NUNES, M. **Abordagem cirurgica em alvéolo pós-extração com temporização imediata.** Implant News Perio News Protese News – inpn. Disponível em: <<http://www.inpn.com.br/Materia/DiscussindoMerito/111799>>. Acessado em 04 de Fevereiro de 2019.

ODONTOMANIA. **Enxertos ósseos: o que é e porque usar?.** Periodontia por Odontomania, 2018. Disponível em <<https://www.clinicaodontomania.com.br/periodontia/enxerto-osseo-o-que-e-e-porque-usar.html>>. Acessado em 27 de fevereiro de 2019.

OLIVEIRA, V. M. S.; PARDO, M. B. L. **Fábrica de Cimento Portland: Impactos Ambientais e Gestão de Conflitos Ambientalistas no Bairro América (1975-1984).** Scientia Plena. São Cristóvão. V. 3, n. 5, p. 124-132, 2007.

OLIVEIRA, D. A.; BENELLI, P.; AMANTE, E. R. **Valorização de Resíduos Sólidos: Casca de Ovos como Matéria-Prima no Desenvolvimento de Novos Produtos.** 2nd International Workshop | Advances in Cleaner Production. São Paulo, Brazil, 2009.

OLIVEIRA, S.V. *et al.* **Caracterização química e morfológica do pirofosfato de cálcio obtido por via úmida.** REMAP, v.4.3, p. 11-20, 2009.

OLIVEIRA, D. M. P. **Síntese e caracterização de pós de fosfato tricálcio- $\beta$  e de hidroxiapatita: elaboração de bifásicos HA/TCP- $\beta$  para aplicações como substituto ósseo.** Dissertação de Mestrado. UDESC. PPG- CEM, 2010.

OLIVEIRA, R. N *et al.*,. **Estudo da significância de variáveis de compactação e sinterização de pastilhas de  $\beta$ -TCP utilizando planejamento de experimentos.** Cerâmica 58, 357-362, 2010.

ORÉFICE, R. L.; PEREIRA M. M.; MANSUR H. S. **Biomateriais- Fundamentos e Aplicações**, Rio de Janeiro, Ed. Cultura Médica, 2006.

PARK, J. **Bioceramics: Properties, Characterizations, and Applications**. New York: SpringerVerlag, 2008.

PARK, Y.M., Ryu, S.C., Yoon, S. Y., Stevens, R. and Park, H.C. **Preparation of whisker-shaped hydroxyapatite/beta-tricalcium phosphate composite**. *Materials Chemistry and Physics*, 109 (2-3): 440-447, 2008.

PEREZ, E.J.A., TERRADAS, R., MANENT, M.R., SEIJAS, M., MARTINEZ, S. **Inertization of industrial wastes in ceramic materials**. *Industrial Ceramics*, 16(1): 7-10, 1996.

PHILIPPI JR., A.; AGUIAR, A. O. **Resíduos Sólidos: Características e Gerenciamento** In: PHILIPPI JR., A. (Org.). **Saneamento, saúde e ambiente: Fundamentos para um desenvolvimento sustentável**. Barueri: SP. Manole, p. 267-321, 2005.

PRADO, S.M.H. **Osteoinductive Biomaterials**. In: Hashmi, S. (Editor). *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering*. 1ed.Oxford: Elsevier, p. 7-12, 2016.

RAJESWARI, K. *et. al.* **Comparative Evaluation of Spark Plasma (SPS), Microwave (MWS), Two stage sintering (TSS) and Conventional Sintering (CRH) on the densification and Micro structural Evolution of fully Stabilized Zirconia Ceramics**. *Science of Sintering*, 42, 259-267, 2010.

RAYNAUD, S., CHAMPION, E., BERNACHE-ASSOLLANT, D., THOMAS, P. **Calcium phosphate apatites with variable Ca/P atomic ratio and synthesis, characterization thermal stability of powders**. *Biomaterials*, v23, p.1005-1072, 2002.

RESENDE, R. *et al.* **Processamento de Carboneto de Cálcio à partir de resíduos da indústria da maricultura.** Patente de modelo de utilidade, Escavador, 2006. Disponível em: <<https://www.escavador.com/patentes/406069/processamento-carbonato-calcio-partir-residuos-industria-maricultura>>. Acesso em 05 de fevereiro de 2019.

RICHERSON, D. W. **Modern Ceramic Engineering. Properties, Processing and Use in Design.** 2 ed, Ed. Marcel Dekker, 728 p, 1992.

SAFRONOVA, T. F. *et al.* **Porous ceramic based on calcium pyrophosphate.** Refractories and Industrial Ceramics. Vol. 56, No. 1, 2015.

SANTOS, R. B. M. **Síntese e caracterização de pós nanoestruturados de fosfatos de cálcio e nanocompósitos hidroxiapatita/sílica-gel.** Dissertação de mestrado, CCT/UDESC – Joinville, p95, 2009.

SILVA, A., G., P., ALVES JR., C. **A sinterização rápida: sua aplicação, análise e relação com as técnicas inovadoras de sinterização.** Cerâmica, v.44, p.290, 1998.

SILVA, O. G. **Síntese e caracterização de híbridos inorgânicos-orgânicos formados a partir de reações de sinalização da hidroxiapatita e monetita.** Dissertação (Mestrado em Química) – João Pessoa – Paraíba - Centro de Ciências e Tecnologia - Universidade Federal da Paraíba - UFPB, 88p, 2006.

SILVA, D. F. **Síntese e Caracterização de Biomateriais de Fosfatos de Cálcio a Partir de Conchas Calcárias Fossilizadas.** Dissertação. Engenharia de Materiais UDESC/CCT. Joinville, 126 f, 2012.

SOARES, C., CAMARGO, N. H. A., GEMELLI, E. **Síntese e Caracterização de Biocimentos Nanoestruturados para Aplicações Cirúrgicas OrtopédicasOdontológicas.** In: 50º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Blumenau. 50º Congresso Brasileiro de Cerâmica, v1, p1-14, 2006.

SOARES, C. **Síntese e caracterização de biocimentos nanoestruturados para aplicações biomédicas** . Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) - Joinville, SC –Universidade do Estado de Santa Catarina- UDESC - DECM, 91p, 2006.

SOUZA, J. C. **Estudo e caracterização de Pós Nanoestruturados de Fosfatos de Cálcio e Nanocompósitos de Fosfatos de Cálcio/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\alpha$  Sol – Gel para aplicações Biomédicas**. Joinville, CCT/UDESC, 2009.

SOUZA, J. C. P. **Estudo e Caracterização de pós nanoestruturados de fosfato de cálcio e nanocompósitos de fosfato de cálcio/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  sol-gel para aplicações biomédicas**. Dissertação de Mestrado. UDESC. Joinville, SC, 2010.

VAZ, G. J.O. **Propriedades de biocerâmicas porosas de fosfato de cálcio obtidas com matérias-primas de origem orgânica e sintética**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Ouro Preto, MG - Universidade Federal de Ouro Preto – UFOP, 108p, 2007.

VERRON, E.; BOULER, J.M.; GUICHEUX, J. **Controlling the biological function of calcium phosphate bone substitutes with drugs**. Acta Biomaterialia, v. 8 p. 3541–3551, 2012.

WAKAI, F.; GÓMEZ-GARCIA, D.; DOMÍNGUEZ-RODRÍGUEZ, A. **Pore channel closure in sintering of a ring of three spheres**. Journal of the European Ceramic Society, v. 27, n. 11, p. 3365–3370, 2007.

XIE, Y.E. *et al.* **Radiological and histological study of the failure of cervical interbody fusions with bone substitutes**. Eur Spine J, 15, pp. 1196-1203, 2006.

YAMAMOTO, H., NIWA, S., HORI, M., HATTORI, T., SAWAI, K. **Mechanical strength of calcium phosphate cement in vivo and in vitro**. Biomaterials, v19, p. 1587-1591, 1998.



## APÊNDICE I – ENSAIOS MECÂNICOS

Para cada uma das sete temperaturas de sinterização (600, 700, 800, 900, 1000, 1100 e 1200 °C), três amostras foram ensaiadas e os gráficos de tensão versus deformação são apresentados.

Para a temperatura de 600 °C, a Figura 33 mostra os gráficos de tensão versus deformação.

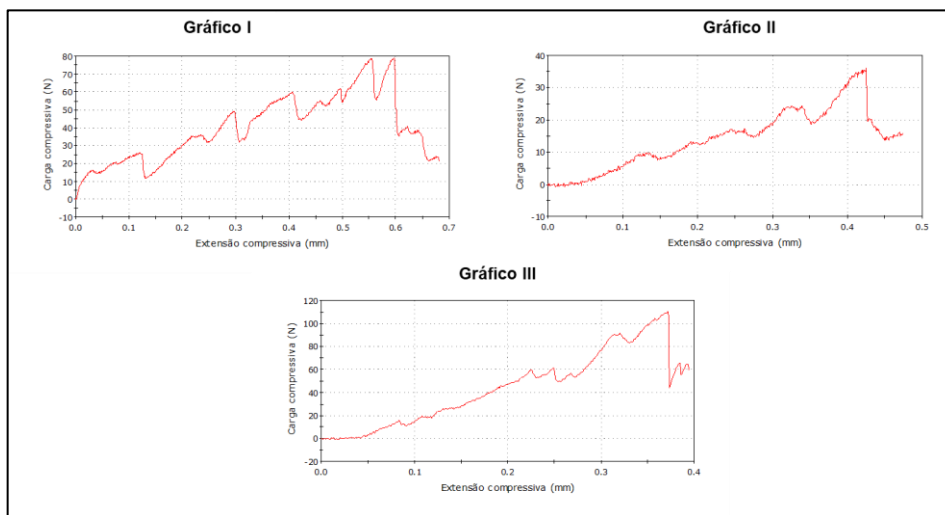


Figura 33 - Curva tensão versus deformação - 600°C

Para a temperatura de 700 °C, a Figura 34 mostra os gráficos de tensão versus deformação.

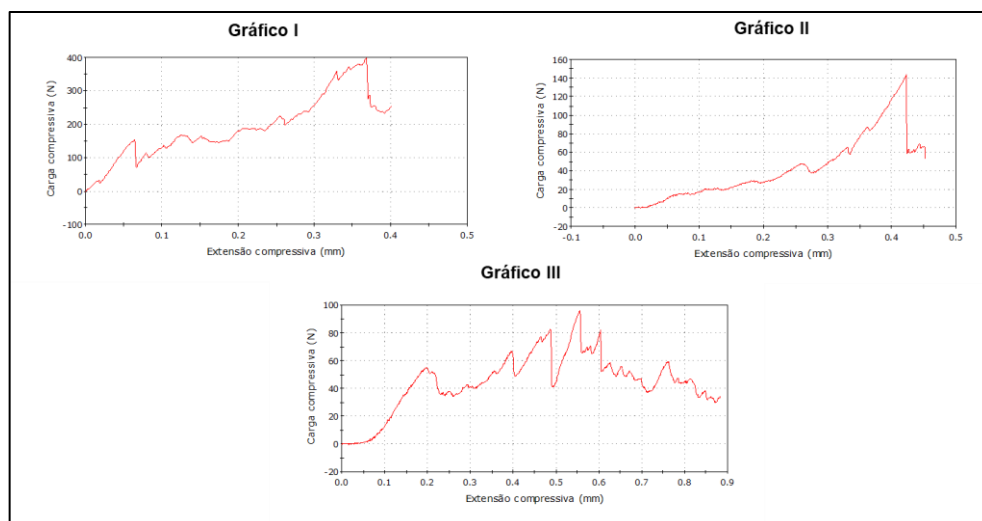
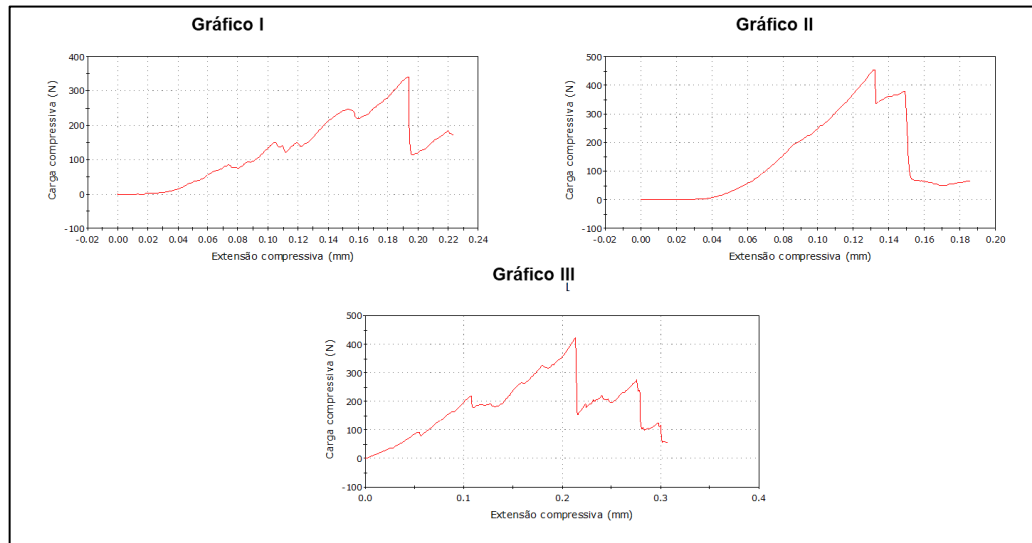


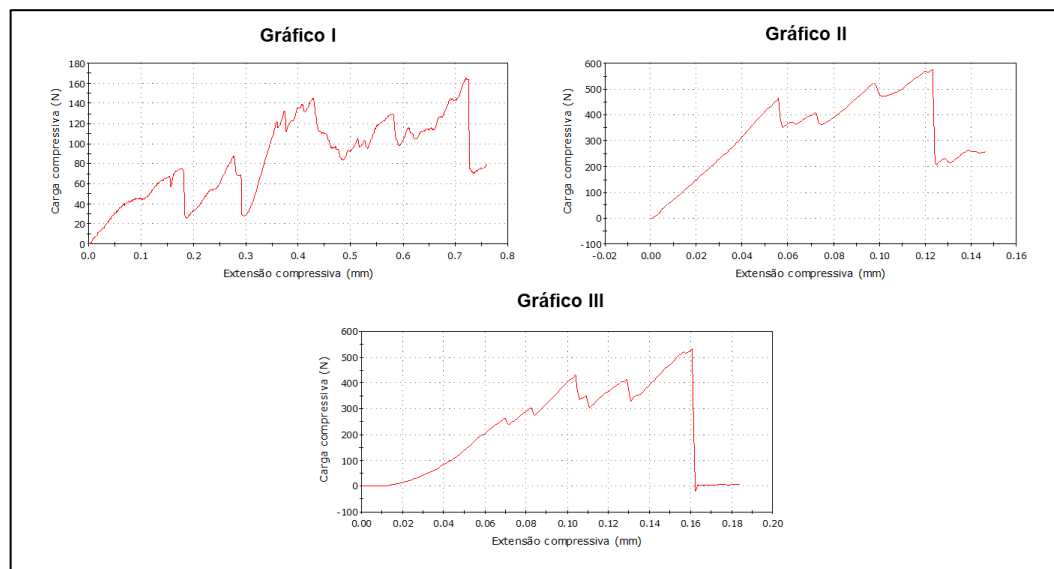
Figura 34 - Curva tensão versus deformação - 700°C

Para a temperatura de 800 °C, a Figura 35 mostra os gráficos de tensão versus deformação.



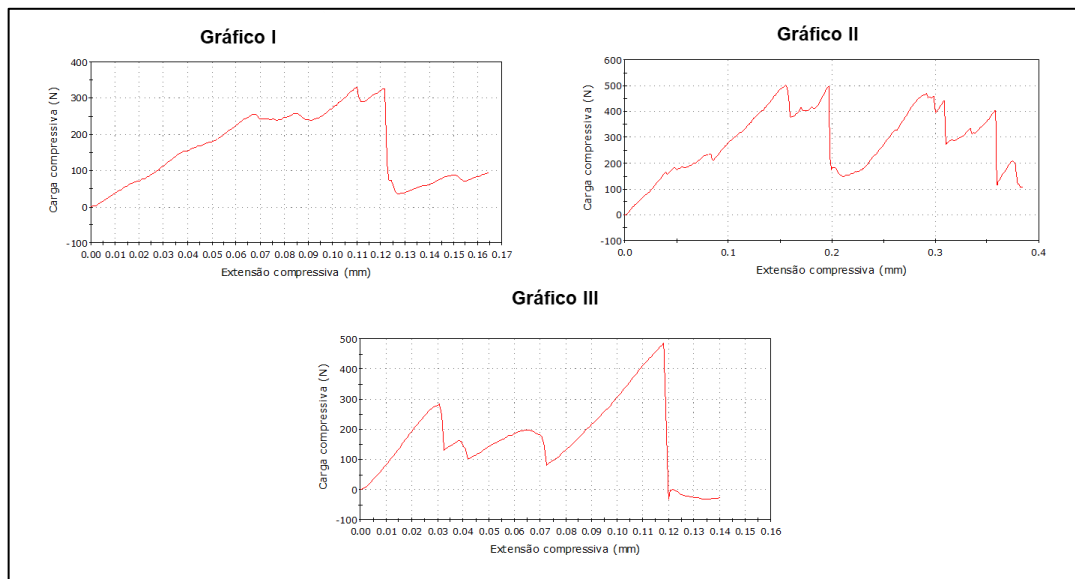
**Figura 35 - Curva tensão versus deformação - 800°C**

Para a temperatura de 900 °C, a Figura 36 mostra os gráficos de tensão versus deformação.



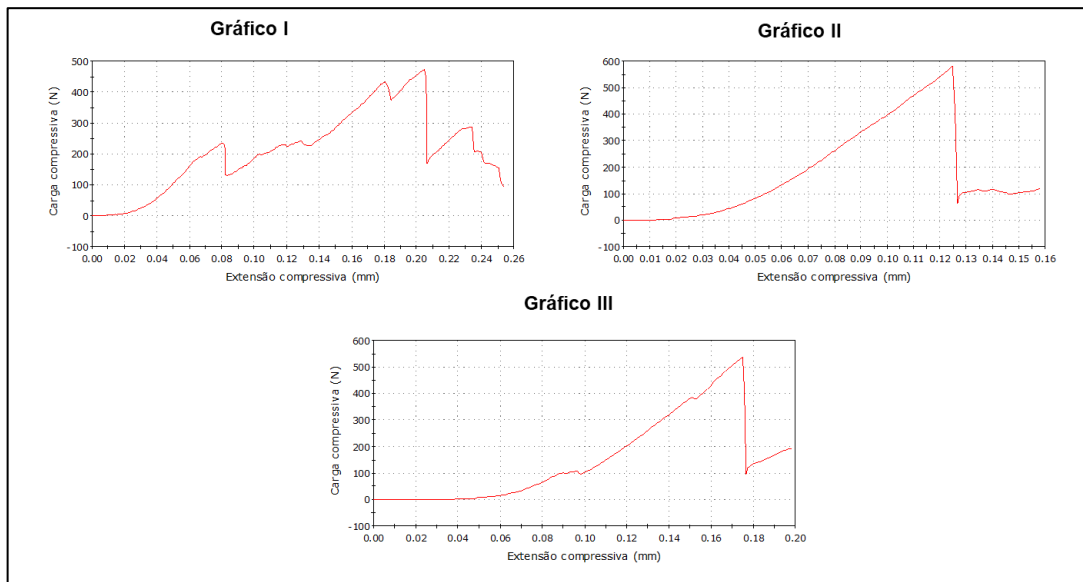
**Figura 36 - Curva tensão versus deformação - 900°C**

Para a temperatura de 1000 °C, a Figura 37 mostra os gráficos de tensão versus deformação.



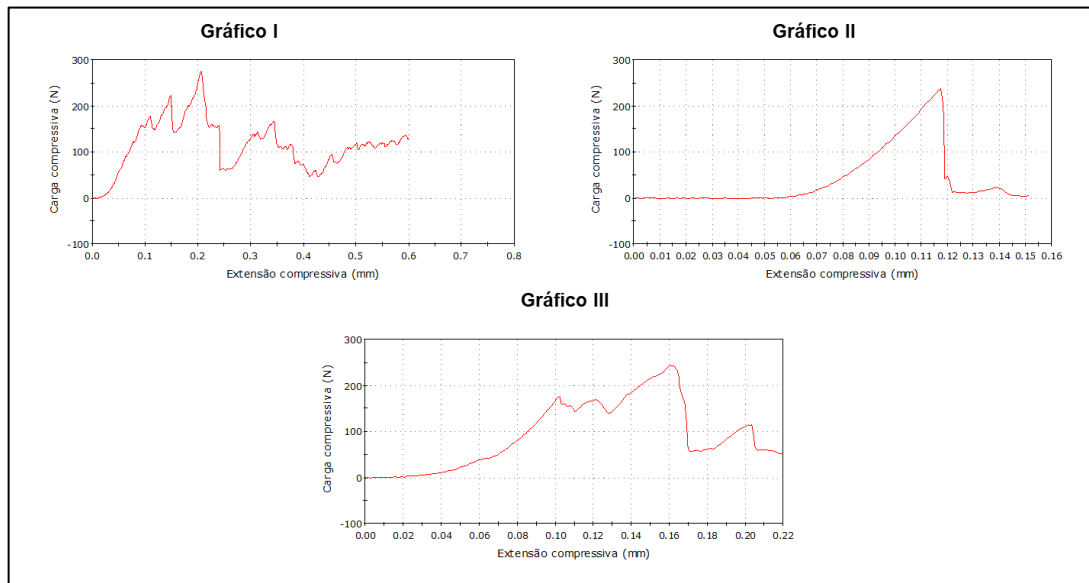
**Figura 37 - Curva tensão versus deformação - 1000°C**

Para a temperatura de 1100 °C, a Figura 38 mostra os gráficos de tensão versus deformação.



**Figura 38 - Curva tensão versus deformação - 1100°C**

Para a temperatura de 1200 °C, a Figura 39 mostra os gráficos de tensão versus deformação.



**Figura 39 - Curva tensão versus deformação - 1200°C**