



Serviço Público Federal
Universidade Federal do Pará
Faculdade de Engenharia de Materiais

AVENER GLEIDSON ANDRADE SANTOS

Síntese e Caracterização de Hidroxiapatita obtida a partir da Casca de Ovo de Galinha
para Aplicação em Biocerâmicas.

ANANINDEUA

2019

AVENER GLEIDSON ANDRADE SANTOS

Síntese e Caracterização de Hidroxiapatita obtida a partir da Casca de Ovo de Galinha para Aplicação em Biocerâmicas.

Trabalho de conclusão de curso, apresentado como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Materiais, pela Faculdade de Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Pará.

Orientadora: Profa. Dr^a: Verônica Scarpini

Candido

ANANINDEUA

2019

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP) de acordo com ISBD Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal do Pará

Gerada automaticamente pelo módulo Ficat, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

S237s Santos, Avenir Gleidson Andrade
Síntese e Caracterização de Hidroxiapatita obtida a partir da Casca de Ovo de Galinha para Aplicação em Biocerâmicas / Avenir Gleidson Andrade Santos. — 2019. 58 f.: il. color.

Orientador (a): Prof^a. Dra. Verônica Scarpini Candido
Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) - Curso de Engenharia de Materiais, Campus Universitário de Ananindeua, Universidade Federal do Pará, Ananindeua, 2019.

1. Biomateriais. 2. Biocerâmicas. 3. Hidroxiapatita. 4. Cascas de ovo. I. Título.

CDD 620.11

AVENER GLEIDSON ANDRADE SANTOS

Síntese e Caracterização de Hidroxiapatita obtida a partir da Casca de Ovo de Galinha
para Aplicação em Biocerâmicas.

Data de aprovação: 14/11/2019

Conceito: EXC

Banca Examinadora:




Prof.^a Dr.^a: Verônica Scarpini Candido

Orientadora – UFPA



Prof.^o Dr.^o: Alisson Clay Rios da Silva

Membro – UFPA



Profa. Msc: Francilene da Luz Belo

Membro Externo - UFPA



Prof.^a Dr.^a: Roseane de Lima Silva

Membro – UFPA

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho à Brígida Nogueira da Costa, minha avó. A qual me deixou este ano (2019), mas sempre apoiou meus sonhos.

AGRADECIMENTOS

À minha mãe Helena Andrade por toda paciência, palavras de motivação e apoio emocional.

À Profa. Dr^a. Verônica Scarpini por ter aceitado o desafio de desenvolver essa pesquisa, dada às limitações que enfrentamos. Agradeço por sua paciência e seu tempo de orientação.

Ao Laboratório de Caracterização Mineral (LACAM) da Universidade Federal do Pará (UFPA) localizado no Instituto de Geociência pela realização de algumas análises apresentadas neste trabalho.

Ao Instituto Militar de Engenharia (IME) pelo apoio na realização deste trabalho.

Ao Instituto Federal do Pará (IFPA) pela realização de algumas análises deste trabalho.

À Miriane Pinheiro por sua ajuda na realização deste trabalho. Por sua paciência em sanar minhas dúvidas e por seu todo seu tempo.

À Ana Beatriz Porto por sua disposição em ajudar, por sua ajuda na realização das análises laboratoriais e palavras de motivação.

À Roberta Lima por sua ajuda e disponibilidade em ajudar na realização deste trabalho.

À Rafaela Farinha, companheira dos anos de graduação. Agradeço por seu apoio na realização deste trabalho, por todos os trabalhos realizados ao longo destes anos.

À Kate Bezerra, companheira de graduação. Agradeço por suas palavras de motivação e seu apoio na realização deste.

Ao Doutor Michel Lopes Passos, por seus cuidados, atenção e amizade. Sem estes, a realização deste trabalho não seria possível.

Ao corpo docente da Faculdade de Engenharia de Materiais pelos anos de capacitação.

EPÍGRAFE

A ciência é uma equação diferencial. A
religião é uma condição de contorno

ALAN TURING

RESUMO

Este estudo tem por objetivo, sintetizar e caracterizar a hidroxiapatita obtida a partir da casca do ovo de galinha, visando seu potencial uso como uma biocerâmica. As cascas passaram por um tratamento que consistiu na limpeza e seleção das mesmas, em seguida, realizou-se a espectroscopia dispersiva (EDS) para verificar a composição química das amostras. Além disso, realizou-se a análise morfológica através de microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os resultados mostraram um elevado teor de Cálcio, Oxigênio e Carbono. A microscopia eletrônica de varredura mostrou que o material tem partículas bem definidas, o que é interessante à aplicação supramencionada. A análise de difratometria de raios-x revelou picos característicos da presença da fase da HAp. A espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier mostrou que o material apresentou bandas características que ratificaram que o material obtido nesta pesquisa foi realmente a Hidroxiapatita. Desta forma, a caracterização da casca do ovo de galinha mostrou que o resíduo apresenta características que se enquadram nas definições de biocerâmica.

Palavras-chave: Biomateriais. Biocerâmica. Hidroxiapatita. Cascas de ovos

ABSTRACT

This study aims to synthesize and characterize hydroxyapatite obtained from chicken eggshell, aiming its potential use as a bioceramic. The peels underwent a treatment that consisted of cleaning and selecting them, and then dispersive spectroscopy (EDS) was performed to verify the chemical composition of the samples. In addition, morphological analysis was performed by scanning electron microscopy (SEM). The results showed a high content of calcium, oxygen and carbon. Scanning electron microscopy has shown that the material has well-defined particles, which is interesting for the above application. X-ray diffraction analysis revealed characteristic peaks of the presence of the HAp phase. Fourier transform infrared spectroscopy showed that the material had characteristic bands that confirmed that the material obtained in this research was actually Hydroxyapatite. Thus, the characterization of the chicken eggshell showed that the residue has characteristics that fit the definitions of bioceramics.

Keywords: Biomaterials. Bioceramic. Hydroxyapatite. Eggshells.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Micrografia do pó de hidroxiapatita sinterizado. Em 5(a) apresenta-se o pó de HAp sinterizado em baixa temperatura e em (b) pó de HAp sinterizado em alta temperatura.....	25
Figura 2 - Estrutura atômica da Hidroxiapatita.....	26
Figura 3 - Sistema de equilíbrio $Ca - P - H_2O$ da hidroxiapatita a 37 °C.....	27
Figura 4 - Micrografia da HAp obtida pelo método via úmida.....	29
Figura 5 - Micrografia da HAp obtida pelo método hidrotermal.....	31
Figura 6 - Micrografia da HAp obtida pelo método Gelcasting.....	32
Fluxograma 1 - Etapas da obtenção de HAp pelo método Gelcasting.....	33
Figura 7 - Casca do ovo in natura.....	35
Figura 8 - Ácido Fosfórico e Água Deionizada, respectivamente.....	36
Fluxograma 2 - Etapas realizadas neste estudo.....	36
Figura 9 - Casca de ovo após a etapa de cominuição.....	37
Figura 10 - Etapa de calcinação das casca de ovo a 800 °C em (a), e produto da etapa da 1 ^o calcinação.....	38
Figura 11 - Equipamento utilizado para a obtenção do Hidróxido de Cálcio.....	38
Figura 12 - Adição do ácido fosfórico à solução de $Ca(OH)_2$	39
Figura 13 - Etapa da 2 ^a calcinação.....	40
Figura 14 - Produto final peneirado.....	40
Figura 15 - Difratoograma da HAp obtida da casca de ovo, calcinada a 950 °C.....	42
Figura 16 - Gráfico das concentrações dos elementos químicos.....	44
Figura 17 - Disposição dos elementos químicos na superfície da casca do ovo de galinha.....	44

Figura 18 - Micrografia da casca do ovo de galinha in natura.....	45
Figura 19 - Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier.....	46
Figura 20 - Micrografia do pó da calcinado a 800 °C.....	47
Figura 21 - Mapeamento dos elementos químicos por EDS.....	48
Figura 22 - Anexo A.....	53

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Classificação das biocerâmicas.....	22
Tabela 2: Composição química da casca de ovo de galinha.....	42

LISTA DE ABREVIATURAS

DRX: Difração de Raios-x

EDS: Espectroscopia de Energia Dispersiva

FTIR: Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier

HAp: Hidroxiapatita

MEV: Microscopia Eletrônica de Varredura

LISTA DE SIGLAS

IBGE: Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística

IFPA: Instituto Federal do Pará

IME: Instituto Militar de Engenharia

LACAM: Laboratório de Caracterização Mineral

UFPA: Universidade Federal do Pará

CBPF: Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas

LISTA DE SIMBOLOS

Δ : Delta

%: Percentagem

Å: Angstrom

Sumário

1. INTRODUÇÃO	18
2. OBJETIVOS	20
2.1. Objetivo Geral	20
2.2. Objetivo Específico	20
3. REFERÊNCIAL BIBLIOGRÁFICO	21
3.1. Casca do Ovo de Galinha	21
3.2. Biomateriais	21
3.3. Biocerâmicas	22
3.4. Hidroxiapatita	23
3.5. Métodos de Obtenção da Hidroxiapatita	28
3.5.1. Via Úmida (Ácido-Base)	28
3.5.2. Via Seca	29
3.5.3. Método Hidrotermal	30
3.5.4. Método Gelcasting	31
3.6. Aplicação da Hidroxiapatita	33
4. MATERIAIS E MÉTODOS	35
4.1. Materiais Utilizados	35
4.2. Fluxograma do Processo	36
4.3. Beneficiamento das Cascas	37
4.4. Calcinação	37
4.5. Preparo e Obtenção do Produto Final	38
4.6. Caracterização do Produto Final	40
4.6.1. Difração de Raios-X	40
4.6.2. Espectroscopia por Energia Dispersiva	40
4.6.3. Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier	41
4.6.4. Microscopia Eletrônica de Varredura	41

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	42
5.1. Difração de Raios-x da Hidroxiapatita Calcinação a 950 °C por 2 Horas.....	42
5.2. Espectroscopia por Energia Dispersiva.....	43
5.3. Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier da Hidroxiapatita Calcinação a 950 °C por 2 Horas.....	45
5.4. Microscopia Eletrônica de Varredura do Pó Calcinação a 800 °C ..	47
6. CONCLUSÃO.....	50
7. SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS.....	52
8. ANEXO A	53
9. REFERENCIAL BIBLIOGRÁFICO	54

1. INTRODUÇÃO

Atualmente tem-se visto uma enorme preocupação com a produção consciente, ou seja, uma produção que esteja sempre visando menores impactos ao meio ambiente. A sociedade busca alternativas para tornar o consumo mais inteligente, visando à preservação de recursos naturais não renováveis. Para alcançar resultados satisfatórios, vários estudos vêm sendo realizados a fim de encontrar formas de reaproveitar, reciclar, reutilizar e melhorar os materiais que estão disponíveis hoje.

Os estudos realizados acarretaram uma notória melhora na qualidade dos materiais, o que resultou, por exemplo, no aumento da expectativa da vida das pessoas. Contudo, como consequência deste aumento surgiram as chamadas doenças da “velhice”. Doenças que comprometem a estrutura óssea como artrite, osteoporose, artrose, outras. Em frente a este panorama, novas pesquisas foram realizadas para produzir materiais que pudessem solucionar estes problemas. (KAWACHI *et al*, 2000)

Os materiais que são utilizados na substituição óssea pertencem à classe dos biomateriais. O termo biomaterial faz referência a materiais que são biocompatíveis, ou seja, materiais que podem ser implantados no corpo humano e apresentam um alto grau de compatibilidade (PIRES, 2006).

Dentro da classe dos biomateriais têm-se as biocerâmicas. Estas são cerâmicas que apresentam elevada biocompatibilidade, boa resistência à corrosão, e em se tratando de resistência a compressão, as biocerâmicas têm um lugar de destaque. Entre as biocerâmicas que se tem conhecimento, a hidroxiapatita, um fosfato de cálcio $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$, é a que tem mais semelhança com os constituintes da fase mineral dos ossos e dentes (KAWACHI, 2000). A Hidroxiapatita é um material que possui uma vasta área de aplicação, abrangem os campos da medicina, odontologia e até os campos da engenharia ambiental, porém possui um alto valor agregado, isso torna o seu uso um tanto quanto restrito. Com base neste problema várias pesquisas estão sendo realizadas para estudar novas fontes de

obtenção de hidroxiapatita e deixar a matéria-prima menos onerosa (TOMASELLI, 2014).

Nos últimos anos, vários estudos estão sendo desenvolvidos com as cascas do ovo de galinha como fonte de obtenção da hidroxiapatita. Por serem ricas em carbonato de cálcio (94% da massa), as cascas de ovo tornaram-se objeto de estudo para obtenção da hidroxiapatita, pois o carbonato de cálcio presente em sua composição às tornam fortes precursoras desta biocerâmica (GOMES, *et al.* 2012 *apud* CORRÊA, 2015).

Como supracitado, a hidroxiapatita é um material que tem um alto valor agregado, esse valor está diretamente ligado à forma de obtenção. Existem vários métodos para obtenção deste material, dentre eles os mais conhecidos e utilizados são: método via úmida (ácido-base), método via seca, método hidrotermal e método de obtenção conhecido como Gelcasting.

No presente trabalho o método utilizado será o via úmida (ácido-base), onde o Óxido de Cálcio, oriundo da casca de ovo de galinha, será misturado ao ácido fosfórico em um processo estritamente controlado, para obter-se hidroxiapatita de estequiometria que respeite os resultados obtidos pelas literaturas já existentes. O objetivo deste trabalho é obter e caracterizar hidroxiapatita obtida a partir da casca do ovo de galinha para aplicação em biocerâmicas.

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

- O objetivo deste trabalho é obter e caracterizar hidroxiapatita obtida a partir da casca do ovo de galinha para aplicação em biocerâmicas.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Estudar os métodos disponíveis na literatura para obtenção de óxido de cálcio CaO usando cascas de ovo de galinha como fonte de matéria-prima;
- Obter Hidroxiapatita a partir da casca de ovo de galinha utilizando o método ácido-base. Em seguida realizar a caracterização microestrutural do material obtido.

3. REFERÊNCIAL BIBLIOGRÁFICO

3.1. CASCA DO OVO DE GALINHA

A casca de ovo é composta por substâncias orgânicas e inorgânicas. Quando *in natura*, é composta por carbonato de cálcio na forma de calcita (94% massa), fosfato de cálcio (1% massa), carbonato de magnésio (1% massa) e matéria orgânica (4% massa) (CORREA, *et al.* 2015).

Indicativos do IBGE (2018) apontam que a produção nacional de ovos de galinha foi de 3,60 bilhões de dúzias em 2018, apresentando um aumento de 8,4% em relação a 2017. O estado de São Paulo concentrou 29,4% da produção, seguido do Espírito Santos (9,5%), Minas Gerais (9,1%) e Paraná (8,7%) (AVICULTURA, 2019).

A indústria alimentícia é a responsável pelo amplo consumo de ovos. Este grande consumo gera um quantitativo expressivo de cascas de ovo (OLIVEIRA *et al.*, 2008). O descarte deste rejeito ocorre, em geral, de forma inadequada. Apesar de não causar danos tóxicos ao meio ambiente, o acúmulo em locais inapropriados pode gerar problemas de saúde pública, tendo em vista que há o favorecimento da proliferação de vetores de doenças como ratos e baratas (SANTOS, *et al.* 2018).

No Brasil não há um plano de reciclagem para casca de ovo, e a queima não é uma solução ambientalmente correta, pois ocorre a liberação de gases prejudiciais ao meio ambiente. A destinação ambientalmente correta seria reaproveitar as cascas no próprio processo onde as mesmas foram geradas ou usa-las como fonte de matéria-prima em novos processos (SANTOS, *et al.* 2018).

3.2. BIOMATERIAIS

Biomateriais podem ser definidos como materiais que são aceitos pelos tecidos vivos, isto é, possuem alta compatibilidade com sistemas biológicos (MEYERS, *et al.* 2008).

Na conferência do Instituto Nacional do Desenvolvimento e Consenso em

Saúde (1982), o conceito de biomaterial foi definido como: Biomaterial pode ser entendido como qualquer substância, de origem natural ou sintética, que possa ser usada no corpo humano, por um período curto ou longo, sem causar resposta negativa ao organismo ao qual foi inserido (HELMUS E TWEDEN, 1995).

O sucesso na implantação de um biomaterial está associado à severidade do processo inflamatório desencadeado, ao nível de satisfação do paciente, ao tempo necessário para o reestabelecimento das atividades básicas e ao tempo de permanência do implante no corpo (ANDRADE, *et al.* 2012).

Os biomateriais devem ser biocompatíveis e os produtos da dissolução, devem ser metabolizados pelo organismo. Em se tratando de biocerâmicas, duas características devem ser observadas; a osteoindução, e se possível, a osteocondução. Estas duas características são de suma importância para o processo de eficiência da biocerâmica. (FOOK, 2010)

3.3. BIOCERÂMICAS

O ano de 1894 marcou o início do uso de materiais cerâmicos como biomateriais. O gesso ($CaSO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$) foi o material que inicialmente foi cogitado para tal fim. Contudo, o gesso apresenta baixa resistência mecânica e a taxa de reabsorção é extremamente alta. Tais características inviabilizaram o uso do mesmo como um biomaterial. (KAWACHI, *et al.* 2000).

A primeira biocerâmica a ser usada de forma mais difundida foi a alumina densa (α - Al_2O_3). Esta continua sendo utilizada até os dias atuais, pois apresenta boa biocompatibilidade e elevada resistência mecânica (KAWACHI, *et al.* 2000)

Na década de 70 houve uma intensificação no uso de materiais cerâmicos com dadas propriedades que possibilitaram o uso do termo biocerâmicas (KAWACHI, *et al.* 2000). Em meados dos anos 80 surgiram novas cerâmicas a base de fosfato de cálcio implantáveis, isso possibilitou um grande avanço na área da odontologia (COSTA, *et al.* 2009).

Por conta do aumento da utilização de materiais cerâmicos como biomateriais fez necessária a sua classificação em grupos. A Tabela 1 apresenta a classificação das biocerâmicas

Tabela 1: Classificação das biocerâmicas

Tipos de Biocerâmicas	Interação com o tecido	Exemplos
Inertes	Não há interação química nem Biológica	Alumina
Porosas	Ocorre o crescimento interno dos tecidos através dos poros	Aluminatos e Hap porosas
Bioativas	Ocorre forte ligação na interface osso-implante	Biovidros, HAP e vitrocerâmicas
Reabsorvíveis	As cerâmicas são degradadas e substituídas pelos tecidos	Gesso e fosfatos tricálcico

Fonte: Adaptado de Kawachi, 2000

A Hidroxiapatita é uma biocerâmica que está incluída na classe das Bioativas, porém é possível notar que na Tabela 1 que a HAp encontrasse presente também na classificação das biocerâmicas porosas e também nas reabsorvíveis. Tal fato pode ser explicado, pois a HAp tem características que permitem que este material seja englobado em três classificações ao mesmo tempo. A forma de obtenção de HAp também pode explicar tal fato. Como exemplo de obtenção de HAp de porosidade controlada e bem definida temos o método de Gelcasting. A partir de tal afirmação pode-se dizer que o método de obtenção irá ser um fator determinante para definir a classificação.

3.4. HIDROXIAPATITA

A hidroxiapatita (HAp) é o principal constituinte inorgânico de ossos e dentes

humano e animal (FINISIE, 2001). Esta apresenta razão Ca/P igual a 1,67. Essa razão define a estrutura cristalina, reatividade de superfície, e principalmente, seu comportamento biológico. Por apresentar uma razão Ca/P em torno de 1,67 a HAp é considerada o fosfato mais estável e menos solúvel. Esta razão também confirma a similaridade da HAp sintética e a biológica. Por ser um fosfato de cálcio que apresenta grande similaridade com os constituintes do corpo humano, esta se tornou objeto de grandes estudos para aplicação em finalidades clínicas. (KAWACHI, *et al.* 2000)

De forma sucinta pode-se dizer que o corpo humano é constituído por três elementos; água, colágeno e hidroxiapatita. Este último está presente na fase mineral dos ossos e dentes (KAWACHI, *et al.* 2000).

A HAp pertence ao grupo das cerâmicas bioativas. Por conta da sua similaridade com os constituintes de ossos e dentes, esta apresenta excelente biocompatibilidade (FONSECA, 2014)

A hidroxiapatita faz parte da classe das biocerâmicas, se comporta como um excelente biomaterial. Além disso, tem grande importância em diferentes aplicações biomédicas, como preenchedores de defeitos ósseos, engenharia de tecidos, liberação de fármacos e material de revestimentos como materiais de implante (KARANAKARAN, 2019).

A ocorrência da hidroxiapatita na natureza é extremamente rara, entretanto a estrutura desta é similar à da fluorita, onde ocorre substituição do íon Flúor (F-) por Hidroxila (OH-) (LOGAN, 1995).

Estequiometricamente balanceada, a fórmula química da hidroxiapatita é $(Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2)$. Este é o fosfato de cálcio mais estável e menos solúvel (COSTA, 2009).

Dois tipos de hidroxiapatita devem ser considerados: as sinterizadas em altas temperaturas e as sinterizadas em baixas temperaturas. As sinterizadas em altas temperaturas apresentam alta cristalinidade e grãos de tamanho grande. (FULMER, 1992) As sinterizadas em baixas temperaturas apresentam baixa cristalinidade e

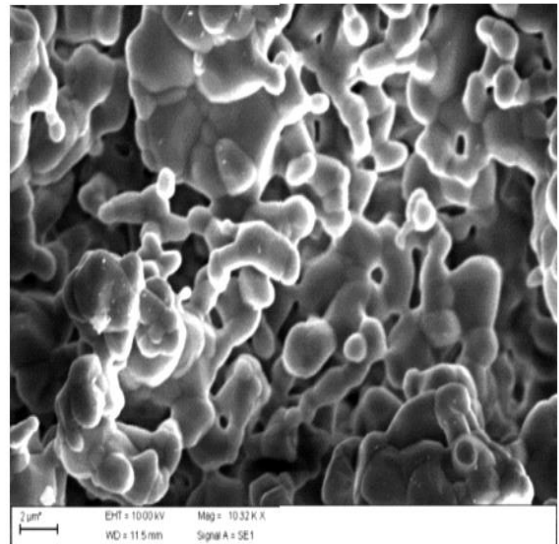
grãos de tamanho pequenos (COSTA, 2009). O tamanho dos grãos está representado na Figura 1.

Figura 1 - A figura 1 apresenta a micrografia do pó de hidroxiapatita sinterizado. Em 1(a) apresenta-se o pó de HAp sinterizado em baixa temperatura e em (b) pó de HAp sinterizado em alta temperatura.



Micrografia da HAp Sin 900 °C. 1000x (a)

Fonte: Azevedo, (2015)



Micrografia da HAp Sin 1200 °C. 1032x (b)

Fonte: Azevedo, (2015)

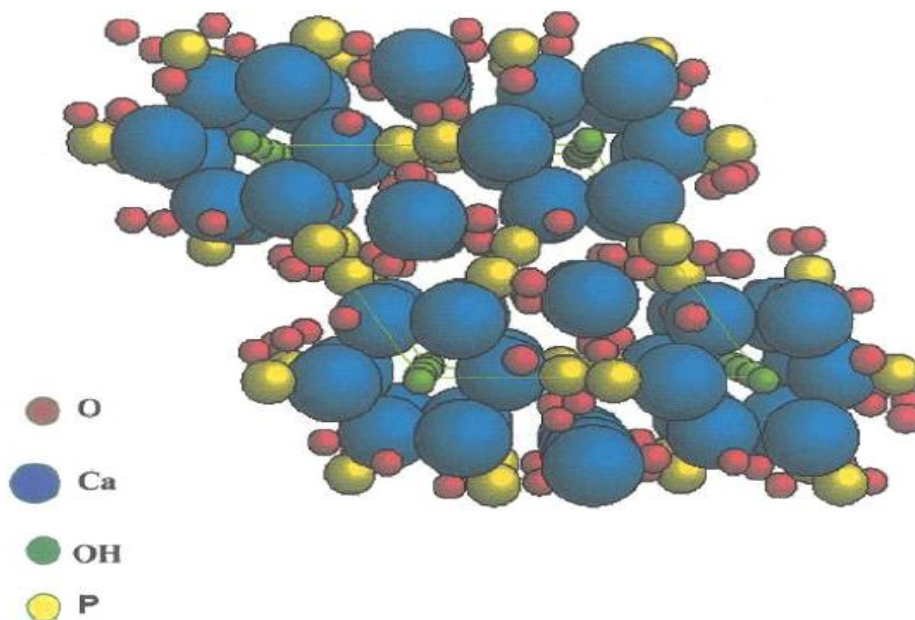
A Hidroxiapatita obtida a 950 °C é considerada uma HAp obtida em baixa temperatura. Contudo, estudos estão sendo realizados a fim de se obter este material com um menor gasto energético agregado ao processo, sem que ocorra a depreciação de características como cristalinidade e tamanho de grãos.

Em se tratando de estrutura cristalina, a HAp sofre transformações alotrópica em temperaturas superiores a 250 °C. Quando *in natura*, apresenta uma estrutura monoclinica, porém quando submetida a tratamentos térmicos apresenta estrutura hexagonal. (ROSSI, 2006)

De acordo com Costa (2009), A hidroxiapatita tem sua célula unitária em forma hexagonal, como apresentado na figura 2. Contém 10 íons de cálcio, os mesmos estão localizados em sítios não equivalentes, dos 10, 4 estão localizados no sítio I, tetraédricos $Ca(I)$ e os outros 6 estão localizados no sítio II, octaédricos Ca

(2). O alinhamento dos íons presentes no sítio I são em colunas, já o alinhamento dos íons do sítio II são em triângulos equiláteros perpendiculares à direção c da estrutura. No sítio I encontram-se cátions que estão coordenados a 6 átomos de oxigênio os quais pertencem a diferentes tetraedros de PO_4 e também a outros átomos de oxigênio que se encontram interatomicamente distantes (MAVROPOULOS, 1999).

Figura 2 - Célula unitária da hidroxiapatita

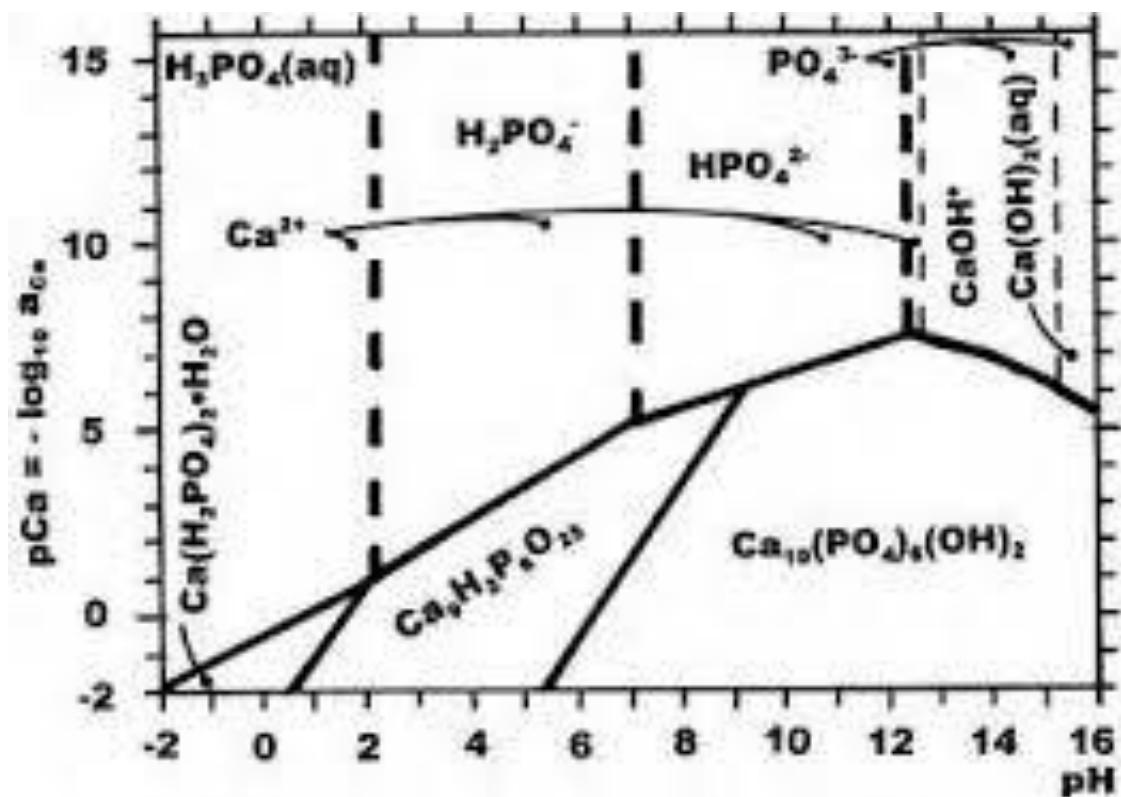


Fonte: Kay, (1964)

O comportamento da hidroxiapatita no organismo vivo está diretamente associado à sua composição química. Parâmetros como temperatura, manuseio, tempo de sinterização, etc, podem influenciar diretamente na resposta biológica do organismo (ANDRADE, *et al.* 2012). Para que se tenha conhecimento e controle dos parâmetros supracitados faz-se necessário um conhecimento minucioso do diagrama de equilíbrio $Ca - P - H_2O$ da hidroxiapatita.

A taxa de solubilidade é um parâmetro que pode sofrer variações de acordo com a porosidade, cristalinidade, temperatura, pH, entre outros. O pH é um dos parâmetros que deve ser controlado de maneira criteriosa, desde a síntese até a obtenção do produto final. Para que esse controle seja feito é necessário ter conhecimento do diagrama de equilíbrio do sistema $Ca - P - H_2O$ hidroxiapatita. A figura 3 apresenta o sistema $Ca - P - H_2O$ da hidroxiapatita a 37 °C

Figura 3 - Sistema de equilíbrio $Ca - P - H_2O$ da hidroxiapatita a 37 °C



Fonte: Ogasawara, (2001)

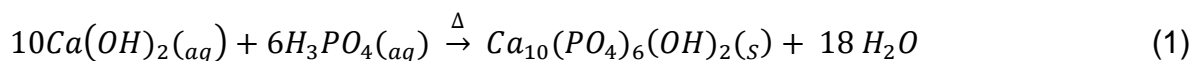
Os estudos para sintetizar hidroxiapatita com matérias-primas menos onerosas estão se intensificando. Atualmente o preço de 100g do pó de hidroxiapatita está cotado em R\$ 3.042,00 (Anexo A). O valor de uma matéria-prima onerosa deixa o produto final (próteses, implantes) com um alto valor agregado e consequentemente a utilização destes fica restrita a um seletor público. Por conta deste alto valor agregado os estudos para sintetizar hidroxiapatita de fontes alternativas se intensificaram nas últimas décadas.

3.5. MÉTODOS DE OBTENÇÃO DA HIDROXIAPATITA

Atualmente existem vários métodos para obtenção da hidroxiapatita, dentre eles os principais são: via úmida, via seca, método hidrotermal, Gelcasting.

3.5.1. VIA ÚMIDA (ÁCIDO-BASE)

Método via úmida, também conhecido como método de precipitação. Consiste em formar uma suspensão entre uma solução de hidróxido de cálcio ($Ca(OH)_2$) e ácido fosfórico a 1M (H_3PO_4). Esse método é bastante difundido entre os pesquisadores por conta da facilidade de obter-se a matéria-prima envolvida no processo, e pouca complexidade de equipamentos. O produto final obtido pelo método de via úmida possui alto grau de pureza (VALENTE, 1999) A equação 1 apresenta reação entre o hidróxido de cálcio e o ácido fosfórico



Inicialmente os íons fosfatos são adicionados em um meio contendo íons de cálcio. Os íons fosfatos são adicionados de forma bem lenta para que não ocorram reações indesejadas na solução e para que a homogeneidade seja mantida. Nessa etapa o controle de pH e temperatura são fundamentais para que se obtenha um produto com as características desejadas (TOMASELLI, 2014).

Esse método permite a obtenção de um produto final com elevada biocompatibilidade. Contudo, para obter-se essa característica é necessário que o controle do processo seja extremamente rigoroso (VOLKMER, 2006).

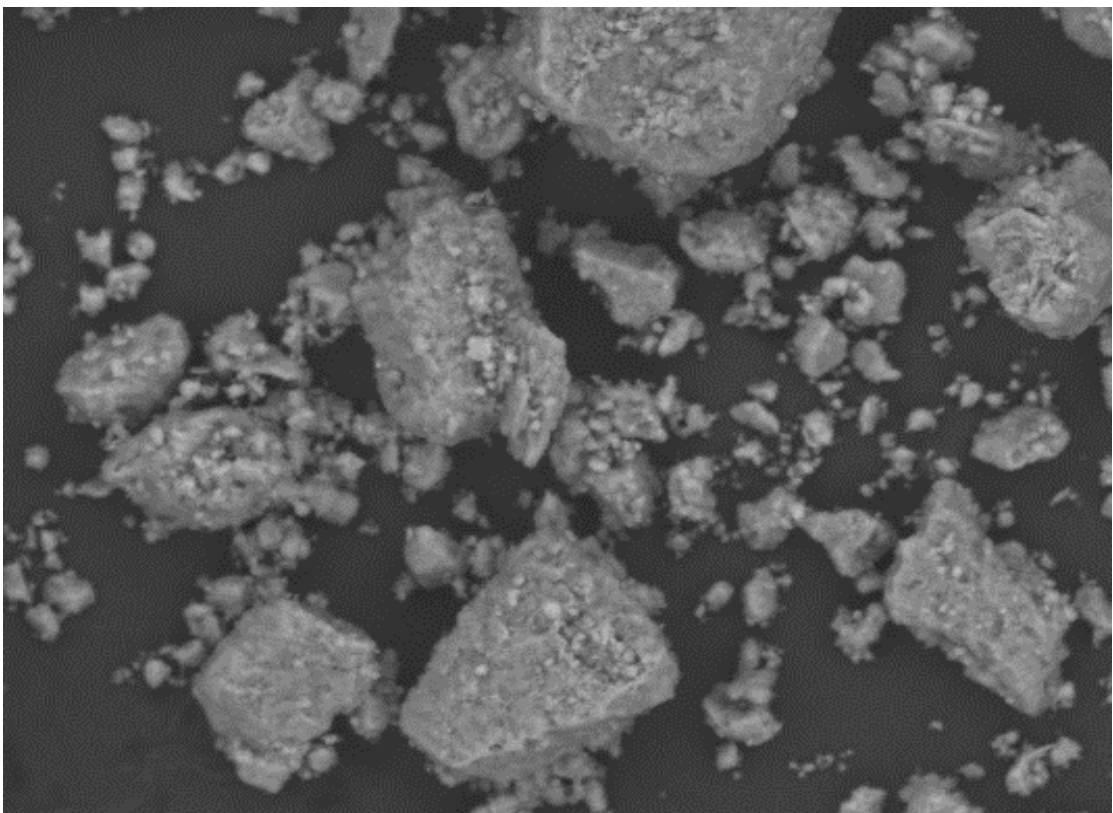
A velocidade de adição dos reagentes influencia diretamente na taxa de nucleação dos cristais, isso ocorre porque com uma taxa de adição lenta e controlada haverá menos íons disponíveis na solução, com isso menos núcleos são formados, resultando em cristais maiores. Concomitantemente, a cristalinidade também pode ser afetada pela temperatura (TOMASELLI, 2014).

A principal desvantagem do método via úmida é a aglomeração do pó. Essa aglomeração tem como resultado um produto não homogêneo como pode ser

observado na Figura 4. A falta da homogeneidade compromete a biocompatibilidade do produto final (TOMASELLI, 2014).

Ainda que este método apresente desvantagens significativas, quando comparado a outros, este apresenta uma melhor trabalhabilidade, menor gasto energético, simplicidade nos aparatos de obtenção. Tais desvantagens podem ser contornadas por meio do controle de variáveis, as principais são *pH* e temperaturas de trabalho.

Figura 4 - Apresenta a micrografia da HAp obtida pelo método de via úmida.

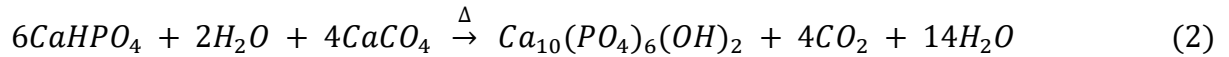


Fonte: Tomaselli, 2015

3.5.2. VIA SECA

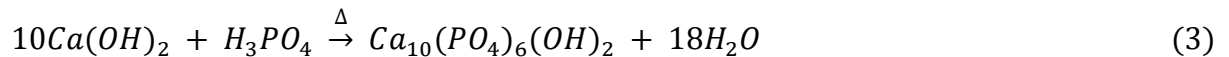
O método de obtenção via seca é ideal para obter-se um produto de excelente cristalinidade e de granulometria bem baixa. Contudo, apresenta como desvantagem a dificuldade de obter um produto com estequiometria balanceada. (VOLKMER, 2006)

Quando utilizadas fontes de cálcio oriunda da Brushita ($CaHPO_4 \cdot 2H_2O$) ou carbonato de cálcio ($CaCO_3$) as reações de transformações características da HAp só ocorrem em temperaturas superiores a 900 °C (VOLKMER, 2006). A equação 2 descreve a reação de transformação



A HAp obtida por via seca apresenta um grau de cristalinidade bem mais elevado, comparada a obtida por via úmida.

Segundo AOKI (1991) outra reação que é possível obter a HAp por via seca está descrita na equação 3:



Um cuidado que se deve ter ao adotar a reação supracitada é a adição lenta do ácido fosfórico. O processo via seca é adotado para produção industrial, pois o único subproduto formado é a água (VOLKMER, 2006).

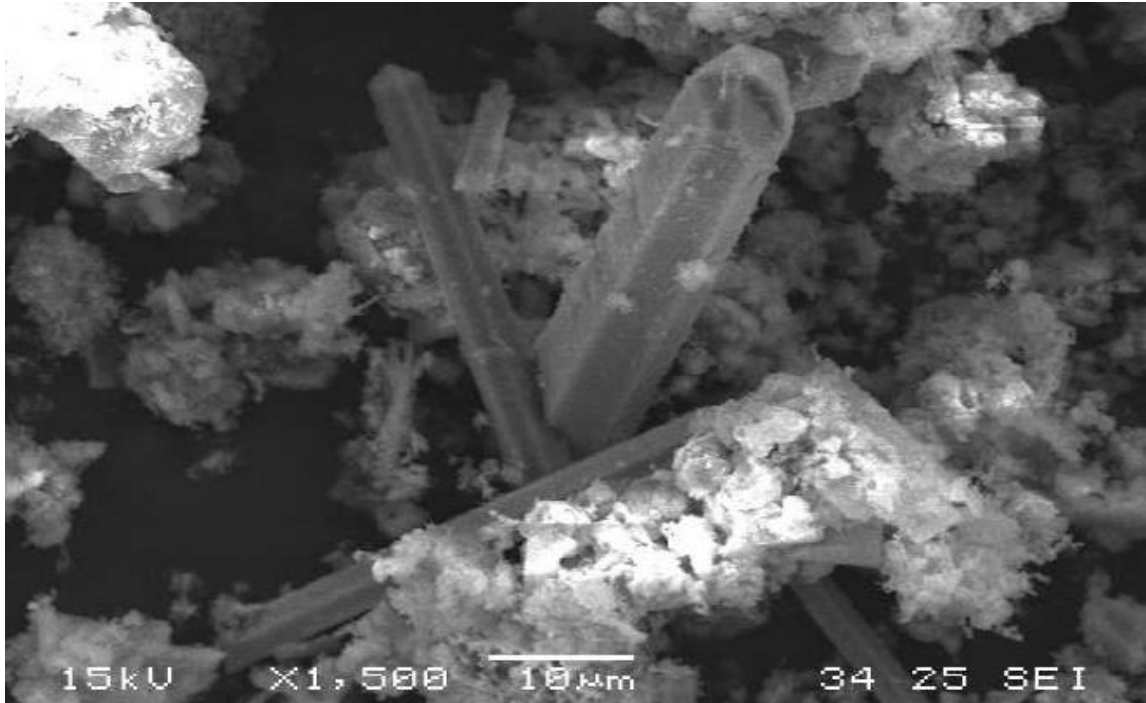
3.5.3. MÉTODO HIDROTERMAL

A hidroxiapatita obtida pelo método hidrotermal tem algumas similaridades quando comparado ao método de via úmida, contudo, neste há um minucioso controle da pressão e da temperatura. A temperatura é de 500 °C, aproximadamente, e para que ocorra o controle da pressão é utilizada uma autoclave, o que mantém a temperatura estável durante todo o processo (OLIVEIRA, 2008). As matérias-primas utilizadas no método de síntese hidrotermal são Nitrato de Cálcio, Óxido de Cálcio, Ácido fosfórico e Monohidrogeno fosfato de cálcio dihidratado (TOMASELLI, 2014).

Ao utilizar esse método é possível obter uma HAp com um número de defeitos atômicos bem mais reduzidos, quando comparada a obtida por via seca. O tamanho dos cristais se apresenta bem maior. Na Figura 5 é possível notar uma morfologia

em forma de agulhas (OLIVEIRA, 2008).

Figura 5 - Micrografia da HAp obtida pelo método hidrotermal

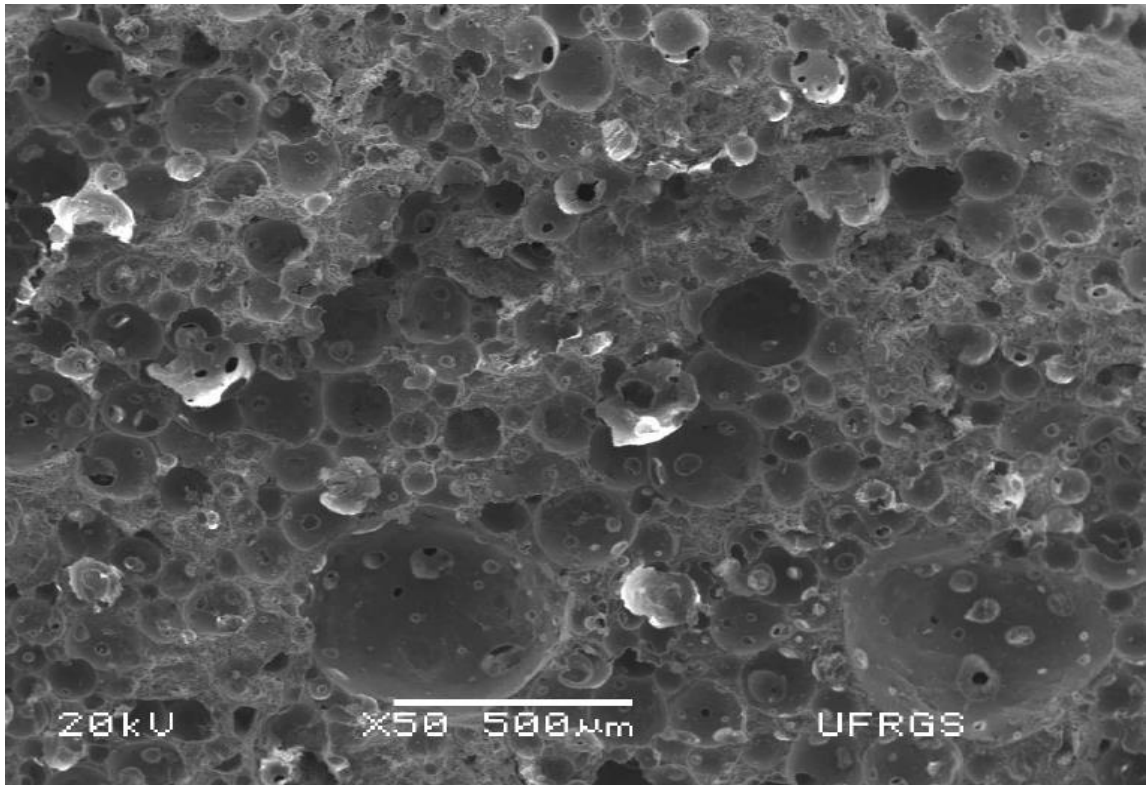


Fonte: Filho, 2006

3.5.4. MÉTODO GELCASTING

O método Gelcasting é uma via de conformação que permite a obtenção de peças cerâmicas de alta complexidade e densidades diversas. Essa via também viabiliza um elevado controle dos tamanhos dos poros (FONSECA, 2011). Essa porosidade pode ser observada na Figura 6.

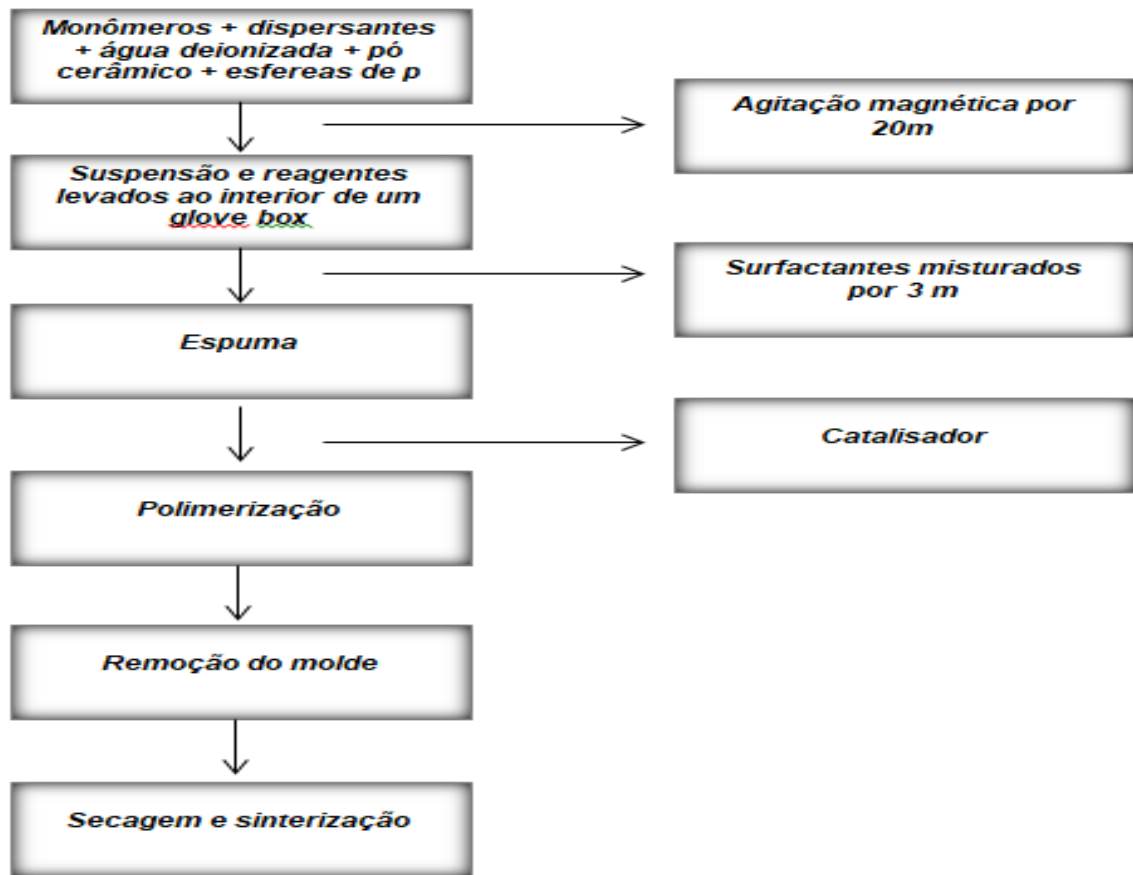
Figura 6 - Micrografia da HAp obtida pelo método gelcasting



Fonte: Volkmer, 2006

O método gelcasting consiste na mistura homogênea de pó cerâmico, monômeros, surfactantes, dispersantes, iniciadores e catalisadores, como apresentado no fluxograma 1.

Fluxograma 1 - Etapas da obtenção de HAp pelo método Gelcasting



Fonte: Adaptado de Fonseca, (2011)

3.6. APLICAÇÃO DA HIDROXIAPATITA

A biocompatibilidade e biofuncionalidade da hidroxiapatita a classifica como um dos melhores biomateriais, pois a resposta adversa no organismo é quase nula (COSTA, 2009).

O uso da HAp não fica restrito somente a área médica como ortopedia, traumatologia ou revestimento de próteses metálicas, ou na área da odontologia como imolantes dentários, revestimento para pinos de raiz ou para regenerar perdas ósseas (COSTA, 2009). Estudos recentes a apontam como um material que tem propriedades atrativas para a utilização no meio ambiente como catalisador na decomposição de compostos orgânicos, incineração de lixo industrial. (COSTA, 2009). Outra aplicação de grande destaque da HAp é a capacidade de remover

metais pesados de águas e solos que apresentam contaminação (MAVROPOULOS, 1999).

A hidroxiapatita é um material que apresenta um vasto campo de aplicabilidade. Com base nisso, é essencial que se faça o estudo de novas rotas de produção e obtenção, para tornar o processo mais simples, prático e, se possível, menos oneroso. A casca do ovo de galinha é um resíduo sólido que apresenta forte potencial para ser utilizada como fonte de obtenção de HAp. A utilização desta resultaria em benefícios no processo de produção e principalmente na diminuição deste resíduo no meio ambiente.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Esta pesquisa foi realizada no Laboratório de Práticas Tecnológicas (UFPA) do Campus Universitário de Ananindeua, em parceria o Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF), com o Laboratório do Instituto Militar de Engenharia (IME), Instituto Federal do Pará (IFPA) e Laboratório de Caracterização Mineral (LACAM) do Instituto de Geociência (UFPA).

4.1. MATERIAIS UTILIZADOS

Nesta pesquisa foram utilizadas como matérias-primas: 500g de casca do ovo de galinha *in natura* as cascas de ovos foram coletadas em uma panificadora situada no município de Ananindeua – Pará, como apresentado na Figura 7. A Figura 8 apresenta o ácido fosfórico e água deionizada utilizados no processo.

Figura 7 - Casca de ovo *in natura*.



Fonte: Próprio Autor, 2019.

Figura 8 - Ácido fosfórico e água deionizada, respectivamente.

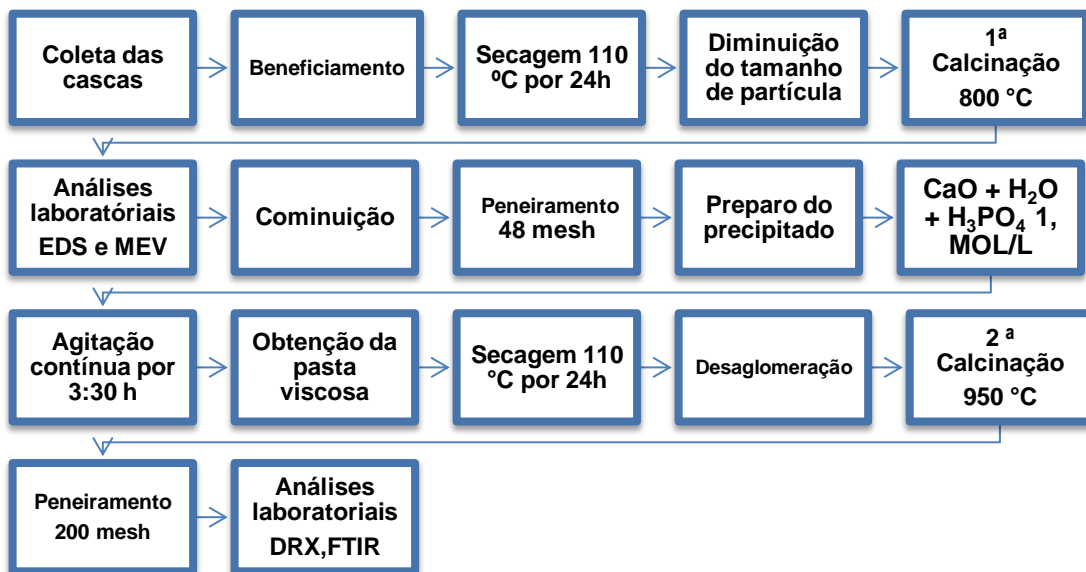


Fonte: Próprio Autor, 2019.

4.2. FLUXOGRAMA DO PROCESSO

O fluxograma 2 apresenta as etapas realizadas neste estudo, desde a coleta das cascas até o produto final.

Fluxograma 2 - Etapas realizadas neste estudo



Fonte: Próprio Autor, 2019.

4.3. BENEFICIAMENTO DAS CASCAS DE OVOS

Após a coleta, as cascas foram lavadas, tiveram a película interna removida manualmente, foram secas em estufa (GIGANTE RECÉM-NASCIDO modelo G42L) a 110 °C por 24h. Em seguida as cascas foram trituradas com o auxílio de almofariz e pistilo. A Figura 9 apresenta o pó da casca de ovo após a cominuição.

Figura 9 - Casca de ovo após a etapa de cominuição.



Fonte: Próprio autor, 2019

4.4. CALCINAÇÃO

O pó oriundo da trituração das cascas passou pelo processo de calcinação, no qual se obteve o óxido de cálcio (CaO). A equação 4 explica a reação:



Foram colocados 500g de pó de casca de ovo de galinha triturados em um cadinho de porcelana e submetido à calcinação em temperatura de 800°C por 3h com taxa de aquecimento de 10°C/min. O resfriamento ocorreu de forma lenta e a

amostra permaneceu dentro da mufla até atingir a temperatura ambiente. A Figura 10 apresenta o momento da calcinação e o produto da calcinação, respectivamente:

Figura 10 - Etapa da calcinação das cascas de ovo a 800 °C por 3h (a) e em (b) produto da etapa da calcinação.



Fonte: próprio autor, 2019

(a)



Fonte: Próprio autor, 2019

(b)

4.5. PREPARO DA SOLUÇÃO E OBTENÇÃO DO PRODUTO FINAL

A Figura 11 apresenta o equipamento utilizado para obtenção da solução de Hidróxido de Cálcio.

Figura 11 - Equipamento utilizado para obtenção do hidróxido de cálcio



Fonte: Próprio autor, 2019.

O agitador magnético TELGA foi utilizado para que houvesse a homogeneização do pó de CaO em água deionizada utilizada no processo, como ilustra a Figura 11. A solução permaneceu sob agitação por tempo determinado, até que houvesse a completa homogeneização. Em seguida, houve a adição do ácido fosfórico no becker de 1L, controlando o tempo e gotejamento, como mostrado na Figura 12, para que não houvesse nenhum prejuízo às partículas de CaO presentes na solução. Foi de suma importância o controle criterioso na velocidade de adição do ácido fosfórico na solução de $Ca(OH)_2$. O controle da adição do ácido consistiu no gotejamento de 10 ml a cada 10 minutos. A ausência do controle tornaria suscetível a deterioração das partículas de Ca . Esta deterioração pode interferir diretamente em parâmetros como cristalinidade, biocompatibilidade, porosidade, outros.

A solução permaneceu sob agitação durante 3:30h até a obtenção de um produto espesso e com alta viscosidade. O produto obtido foi levado à estufa para mais uma etapa de secagem a $110^{\circ}C$ por 24h. Seguidamente, o material foi cominuído e conduzido até a mufla para a última calcinação a $950^{\circ}C$ por um tempo de 2h como mostra a figura 13 e permaneceu dentro do forno até o dia seguinte. O produto da segunda calcinação passou por uma nova etapa de cominuição e peneiramento, utilizando-se a peneira de 200mesh para adequar o tamanho de partículas às análises laboratoriais realizadas posteriormente. A Figura 14 apresenta o produto final após a etapa de peneiramento.

Figura 12 - Adição do ácido na solução de $Ca(OH)_2$



Fonte: Próprio Autor, 2019.

Figura 13 - A etapa da 2ª calcinação

Fonte: Próprio Autor, 2019.

Figura 14 - Produto final peneirado.

Fonte: Próprio Autor, 2019.

4.6. CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL

4.6.1. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

A difração de raios-x (DRX) foi realizada em parceria com o IFPA. As amostras do produto final foram submetidas ao DRX. As análises foram realizadas em difratômetros de Raios-X (DXR) modelo Epyrean da PANalytical, tubos de raios-X cerâmico de anodo de Co ($K\alpha_1 = 1,789010 \text{ \AA}$), foco fino longo, filtro $K\beta$ de Fe, detector PIXCEL3D-Medpix3 1x1, no modo scanning, com voltagem de 40 kV, corrente de 35mA, tamanho do passo $0,0263^\circ$ em 2θ , varredura de $3,0072^\circ$ a $94,9979^\circ$ em 2θ , tempo/passo de 30,6s, fenda divergente: $1/4^\circ$ e anti-espalhamento: $1/2^\circ$, máscara: 10 mm.

4.6.2. ESPECTROSCOPIA POR ENERGIA DISPERSIVA

A análise de Espectroscopia por energia dispersiva (EDS) foi realizado em parceria com o IFPA utilizando o Microscópio Eletrônico de Varredura da marca TESCLAN equipado com EDS OXFORD INSTRUMENTS X_MAN^N

4.6.3. ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER.

A análise de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foi realizada em parceria com o (CBPF). O FTIR foi obtido por reflectância total atenuada (ATR), utilizando-se um espectrômetro da marca Thermo, modelo Nicolet iS50 FT-IR, na região espectral de 4000-400 cm^{-1} , a 100 scans e resolução de 4 cm^{-1} . A aquisição dos dados foi realizada através do software OMNIC. E como pré-tratamento, as amostras foram secas a 40 °C por 24 horas.

4.6.4. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

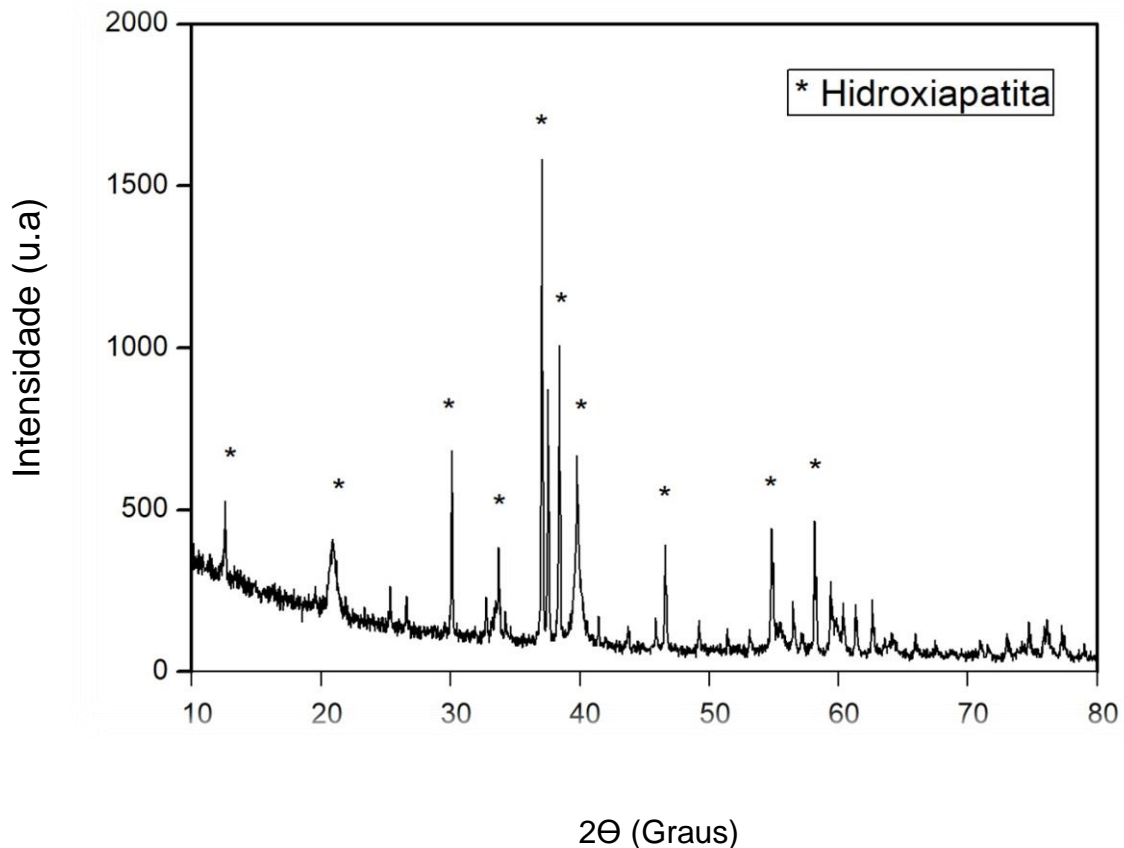
A Microscopia Eletrônica de Varredura foi realizada em parceria com o (IFPA) em equipamento da marca TESCLAN equipado com EDS OXFORD INSTRUMENTS X_MAN^N

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X DA HIDROXIAPATITA CALCINADA A 950 °C POR 2 HORAS.

O resultado da difração de raios-x da hidroxiapatita calcinada a 950 °C apresentou picos característicos da HAp. Resultados semelhantes foram obtidos em PETROV, 2001. Autores como (TOMASELLI, 2015; CORRÊA, *et al.*, 2015 e CALIMAN, 2011) apontam resultados bem próximos dos obtidos neste trabalho. O produto formado na temperatura de 950°C corresponde as fases da HAp, de acordo com a ficha catalográfica de HAp (9-432), disponível em (*Mineral Powder Diffraction File - Data book*, 1986)

Figura 15 - DRX da HAp obtida da casca de ovo. Calcinada a 950 °C por 2h



Fonte: Próprio Autor, 2019.

Os resultados obtidos neste trabalho foram próximos aos obtidos por (TOMASELLI, 2015). Os picos próximos de 12, 24-26, 33, 35, 36 Θ , são característicos da ficha cristalográfica hidroxiapatita (9-432) (*Mineral Powder Diffraction File - Data book*, 1986). Tais picos reforçam os resultados de que o material obtido, a estas condições, foi a hidroxiapatita. Com o auxílio de um programa de interpretação de dados (**X-pert HighScore Plus**) foi possível constatar que não houve a formação de nenhuma outra fase. A pesquisa em literaturas foi fundamental para ratificar a formação de HAp.

5.2. ESPECTROSCOPIA POR ENERGIA DISPERSIVA

A análise de EDS foi realizada a fim de se verificar os elementos químicos presentes na casca do ovo de galinha *in natura* e calcinado. A Tabela 2 apresenta o resultado destas análises.

Tabela 2 - Composição química da casca de ovo de galinha.

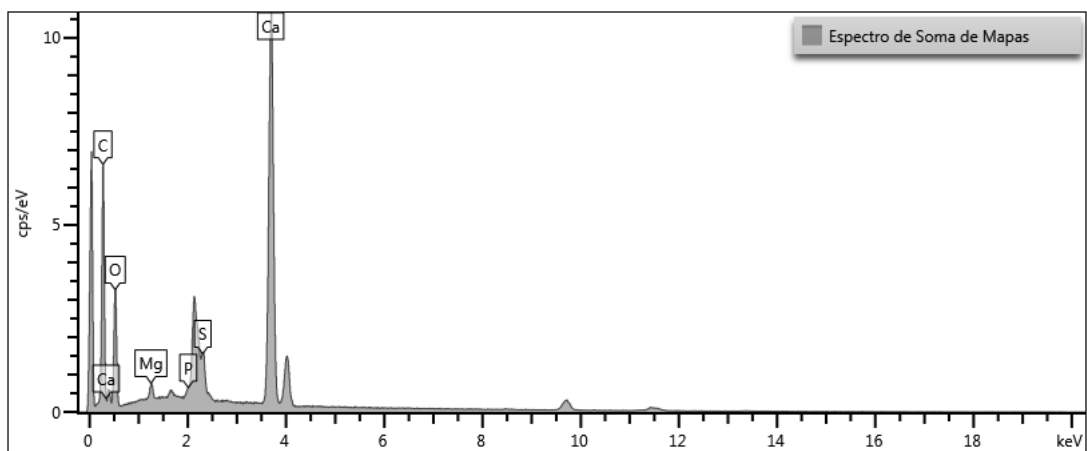
Composição química da casca de ovo de galinha		
ELEMENTOS	CASCA DE OVO	PRODUTO DA CALCINAÇÃO
C	41,87	34,15
O	34,44	43,72
Mg	0,60	0,22
P	0,30	-----
S	1,61	0,53
Ca	21,18	21,3

Fonte: Próprio Autor, 2019.

Na Tabela 2 é possível notar que as concentrações de Carbono, Oxigênio e Cálcio são elevadas. Tais valores de concentração indicam que o material é um ótimo precursor de HAp.

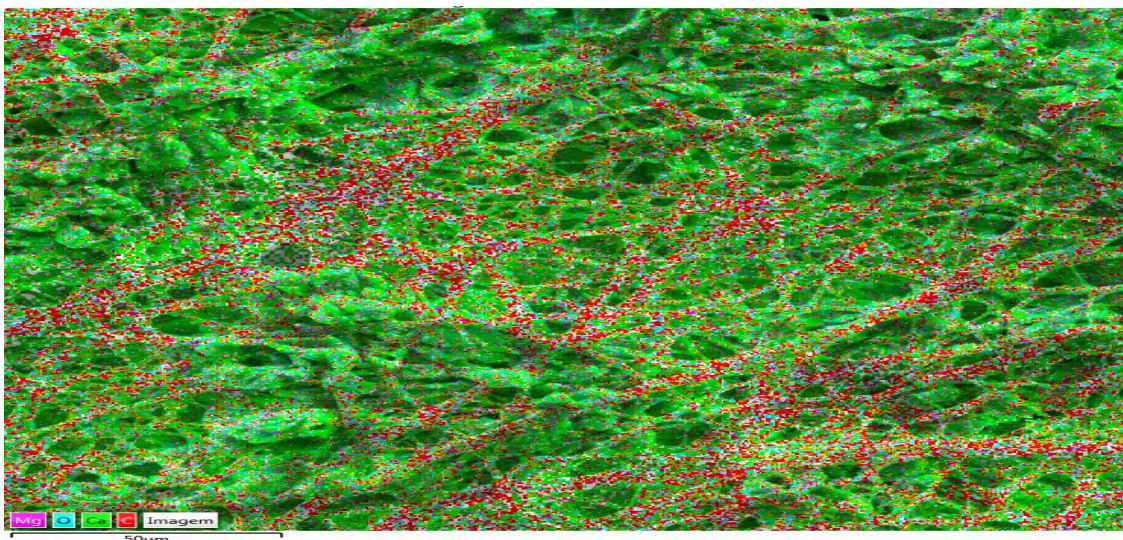
A Figura 16 apresenta o gráfico das concentrações dos elementos químicos. Na Figura 17 é possível observar a disposição desses elementos na superfície da casca. A tabela 2 também apresenta concentrações dos elementos após a etapa da 1ª calcinação.

Figura 16 - Gráfico dos elementos químicos presentes na casca de ovo.



Fonte: Próprio Autor, 2019.

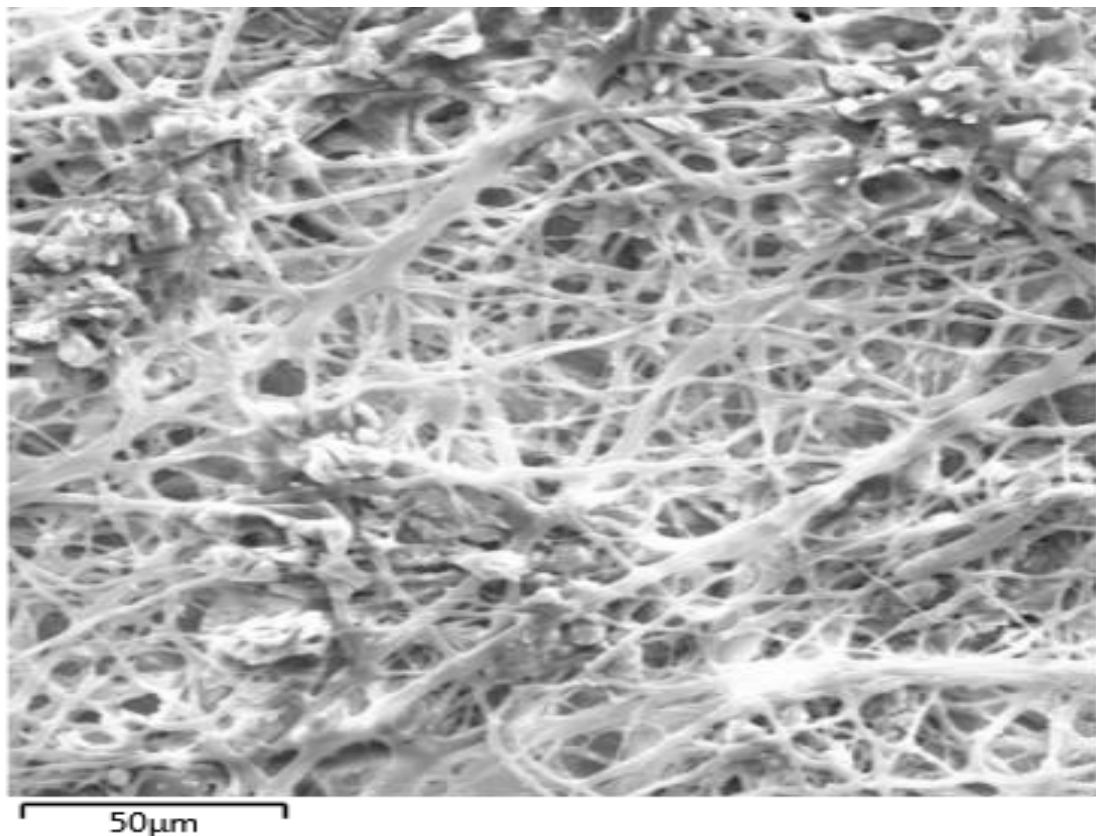
Figura 17 - Disposição dos elementos na superfície da casca de ovo.



Fonte: Próprio Autor, 2019.

Na Figura 18 é possível observar um emaranhado que interliga toda a estrutura da casca. É possível observar também poros ao longo da extensão da amostra. O emaranhado que interliga a casca é constituído basicamente por Cálcio. Carbono, Oxigênio e Magnésio também podem ser observados na amostra. A composição supracitada reforça a hipótese de que a casca de ovo de galinha pode ser usada como precursor de HAp (TOMASELLI, 2014; CALIMAN, 2015 e CORRÊA, 2011) principalmente por conta a porosidade apresentada por esta.

Figura 18 - Micrografia da casca do ovo de galinha

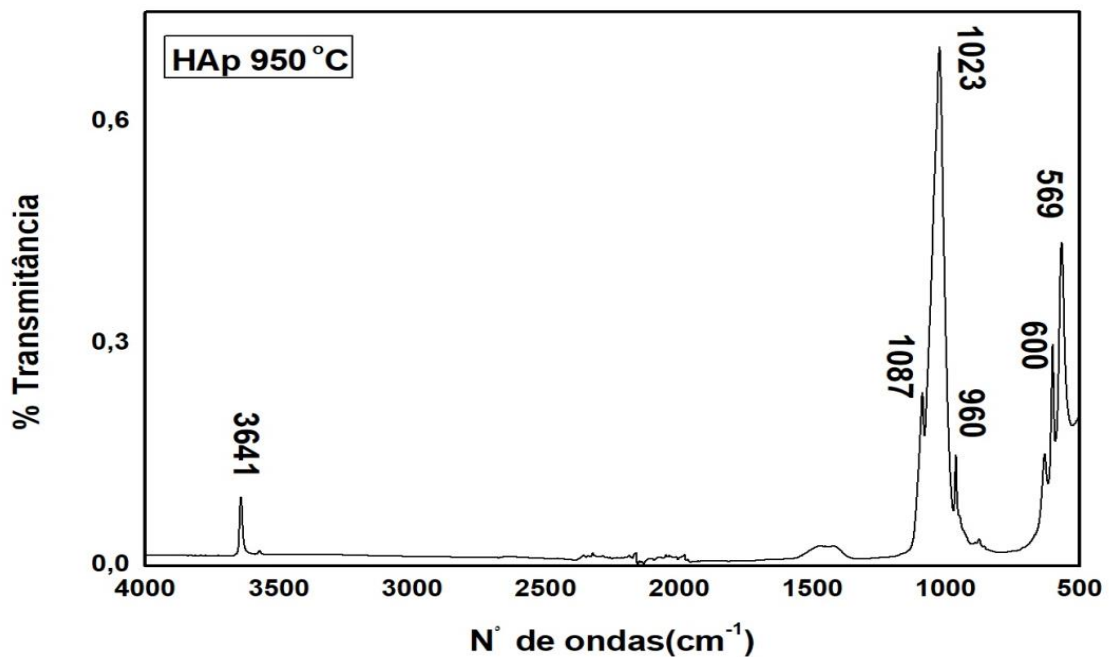


Fonte: Próprio Autor, 2019.

5.3. ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER

A análise de FTIR foi realizada na amostra para confirmar a presença de bandas referentes à HAp. A Figura 19 apresenta o gráfico de FTIR da amostra tratada a 950 °C por 2h.

Figura 19 - FTIR da HAp obtida da casca do ovo. Calcinada a 950 °C por 2h



Fonte: Próprio autor, 2019.

A análise de FTIR revelou bandas características de HAp. As bandas 450 – 523 cm⁻¹ estão relacionadas ao estiramento do P-OH pertencente ao grupo HPO₄²⁻. Em 600 cm⁻¹ ocorre a deformação do O-P-O do grupo PO₄³⁻. Em 960 cm⁻¹ ocorre um estiramento simétrico do grupo PO₄³⁻. A banda vibracional de 1080 cm⁻¹ faz referência ao estiramento assimétrico do grupo PO₄³⁻ (PEREIRA e FERNANDES, 2015). As bandas vibracionais de 1020 – 1120 cm⁻¹ são as mais características do grupo dos fosfatos. O que mostra a eficiência no processo de obtenção da HAp (RAYNAUD 2002). De acordo com o número de bandas e suas posições é possível distinguir a fase cristalina presente na análise.

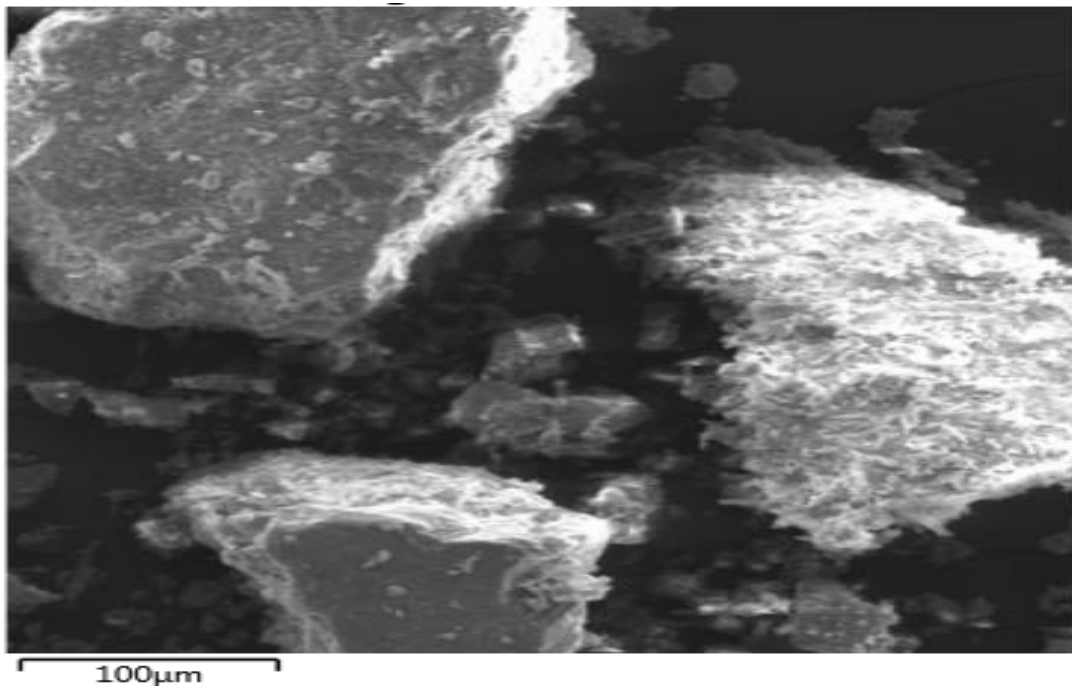
Na Figura 19 observa-se a presença do grupo O-H em 630 e 3641 cm^{-1} referente à fase das apatitas (TORTET 1997).

Bandas de alta intensidade em 1087 , 1031 e 959 cm^{-1} presentes no gráfico são relativas aos fosfatos (RAYNAUD, 2002) (PENA E VALLET-REGI, 2003). Outra banda ligeiramente aparente está localizada no intervalo entre $1400 - 1470\text{ cm}^{-1}$ esta faz referência ao estiramento do CO_3^{2-} (SOUZA E FERNANDES, 2015).

5.4. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

A Figura 20 apresenta a microscopia eletrônica de varredura da calcinação da casca de ovo a 800 °C . O MEV foi realizado nessas condições para estudar a viabilidade da utilização desse material como precursor deste estudo.

Figura 20 - Microscopia eletrônica de varredura do pó calcinado a 800 °C



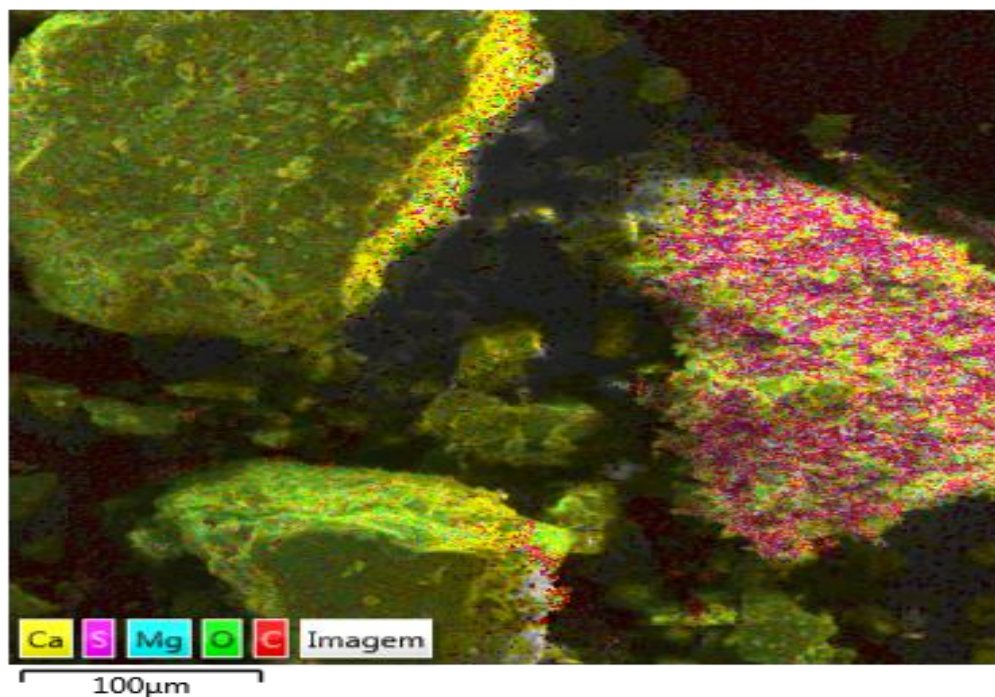
Fonte: Próprio Autor, 2019.

Observa-se no MEV que o pó calcinado apresenta uma estrutura morfológica com duas partículas similares. Essa similaridade torna sugestivo que a estrutura é formada por óxido de cálcio CaO . É possível observar uma partícula com estrutura morfológica irregular, isso sugere que sua composição seja, basicamente, de

oxigênio e enxofre. A presença do enxofre pode estar associada a um processo de decomposição da casca de ovo antes da calcinação da mesma.

A Figura 21 apresenta o mapeamento dos elementos químicos por EDS na mesma região avaliada pelo MEV.

Figura 21 - Mapeamento dos elementos químicos por EDS na mesma região avaliada pelo MEV.



Fonte: Próprio autor, 2019.

Esses resultados corroboram com os resultados apresentados na Tabela 2. É possível, também, observar o percentual (%) dos elementos químicos presentes no pó calcinado.

A similaridade entre as partículas que não passaram pelo processo de decomposição, e a composição química apresentada pela mesma, reforça a ideia de se utilizar a casca de ovo como fonte de obtenção de HAp. Resultados semelhantes foram relatados por SANTOS, 2015 em seu trabalho de **Obtenção de hidroxiapatita (fosfato de cálcio) a partir da casca de ovo de galinha**. O autor

relata sucesso na obtenção de HAp utilizando como precursor o resíduo supracitado. O autor aponta ainda que 100% das fases de DRX obtidas em seu trabalho são características da HAp. Tal sucesso está diretamente ligado à composição química do resíduo utilizado em ambas as pesquisas.

Tornasse importante ressaltar que os resultados obtidos em ambas as pesquisas utilizaram resíduos de diferentes localidades do país. Isso aponta que, independentemente da origem das cascas de ovo de galinha, a composição química permanece sendo a mesma e os resultados, possivelmente, sempre apresentaram similaridades.

6. CONCLUSÃO

A casca de ovo de galinha é um dos resíduos que são diariamente despejados nas ruas, lixões e aterros sanitários. Quando observada a sua posição química torna-se possível estudar várias possibilidades para reaproveitar a mesma.

O presente trabalho apresentou um estudo sobre a viabilidade de se utilizar a casca do ovo de galinha para obter-se um biomaterial, da família das apatitas. Tendo em vista a similaridade nos elementos químicos dos materiais supracitados.

Ao realizar um processo de beneficiamento da casca de ovo, tratamento químico e tratamento térmico, foi possível obter um material de características semelhantes à hidroxiapatita natural.

A obtenção de hidroxiapatita pelo método ácido-base mostrou-se eficiente uma vez que foram observadas fases características desse material quando se avaliou o produto final por difração de raios-x.

Por meio da realização do FTIR foi possível identificar bandas vibracionais características das apatitas, o que confirmou o resultado obtido no DRX.

As análises de EDS e MEV mostraram que a casca de ovo é composta, predominantemente, por Cálcio Oxigênio e Carbono, elementos que são essenciais para a produção de hidroxiapatita artificial. Além disso, a análise por MEV mostrou que as partículas de casca de ovo não apresentaram um tamanho similar, evidenciando a necessidade de um peneiramento mais efetivo.

Os resultados obtidos nesse trabalho são similares aos encontrados na literatura sugerindo que a rota de produção pelo método ácido-base e sinterização à 950 °C pode ser utilizada para produzir HAP a partir de resíduos sólidos. A

realização de análises foi crucial para comparar os resultados obtidos neste trabalho, com os resultados de autores já publicados.

Em suma, a casca do ovo de galinha se mostrou um excelente material para obter-se a hidroxiapatita pelo método ácido-base.

O presente trabalho apresenta uma possível solução para duas problemáticas. A primeira é a questão ambiental, pois se encontrou uma destinação ambientalmente correta para este resíduo. A segunda problemática está relacionada ao valor da HAp comercial, como já mencionado anteriormente, o valor oneroso da matéria prima acaba afetando o valor de produtos derivados da HAp comercial. A utilização da casca do ovo de galinha serve como fonte de obtenção menos onerosa para tal material. O trabalho apresentou resultados satisfatórios e atingiu os objetivos propostos.

7. SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

Como sugestão para trabalhos futuros o autor cita algumas análises e ensaios que podem enriquecer esta pesquisa.

O autor sugere que sejam realizados testes *in vitro* e *in vivo*, respectivamente, para que seja avaliada a biocompatibilidade, e a interação tecido vivo - implante. Além disso, outra sugestão é que seja realizada a caracterização mecânica dos materiais, ensaios para determinar a resistência à compressão, fadiga e a avaliação da tenacidade. A mais importante sugestão deste autor é a realização da análise da atividade de fosfatase alcalina, esta confirmará a ocorrência da regeneração óssea.

8. ANEXO A

The screenshot displays the Merck website interface. At the top, the Merck logo is on the left, and a search bar is on the right. Below the logo, there are navigation links for 'PRODUCTS', 'SERVICES', and 'INDUSTRIES'. On the right side of the top navigation, there are links for 'ACCOUNT', 'SUPPORT', and 'ORDER'. The main content area shows search results for 'hydroxyapatite'. A search bar at the top of the results area contains the search term. Below it, there is a 'Compare Products' button. The results section shows '54 localizado combinações para hydroxyapatite' and includes links for 'Advanced Search' and 'Structure Search'. A 'Sort By Relevance' dropdown is also present. The main product listing is for 'Hydroxyapatite', with a chemical formula $\text{Ca}_5(\text{OH})(\text{PO}_4)_3$ and a synonym: 'Calcium hydroxyphosphate, Calcium phosphate tribasic, HAp, Hydroxylapatite, Tribasic calcium phosphate'. The linear formula is $[\text{Ca}_5(\text{OH})(\text{PO}_4)_3]_x$, molecular weight is 502.31, and CAS number is 12167-74-7. Below this, there are two product listings:

SKU - Tamanho da Embalagem	Disponibilidade	Tamanho de Embalagem	Preço (BRL)	Quantidade
289396-25G	Existe apenas 1 em estoque (em breve haverá mais disponível) - DE	25 G	941.00	0
289396-100G	Previsão de entrega em 20.09.19	100 G	3,042.00	0

Each listing includes a 'Bulk orders?' button and an 'ADICIONAR AO CARRINHO' button. The bottom listing is for '702153', described as 'nanoparticles, dispersion, 10 wt. % in H₂O, <200 nm particle size (BET)'. The left sidebar contains 'Product Results' with links to 'Technical Documents', 'Site Content', 'Genes', and 'Papers'. Below that, there are filters for 'Categoria de Produtos' and 'Grau Especial'.

9. REFERENCIAL BIBLIOGRÁFICO

ALBBE, F. H. **Studies in bone growth triple calcium phosphate as stimulus to osteogenesis.** *Annals of Surgery.* v. 71, p. 32-36, (1920).

AOKI, H. **Science and medical applications of Hydroxyapatite. Japanese association of apatite science.** (1991)

ANDRADE, S. M. C. **Biocompósitos hidroxiapatita poli(vinil álcool)/poliuretano para enxertos ósseos.** Apresentado in: Congresso brasileiro de cerâmica. N. 56, p. 1847-1853, (2012).

AZEVEDO, A. G. S.; STRECKER, H.; GORGULHO, H. F. **Efeito da temperatura no processo de sinterização dos pós de hidroxiapatita.** *Revista Cerâmica.* v.61, p. 52-57, (2015).

AZEVEDO, A. G. S. **Avaliação das mudanças cristalográficas e morfológicas com o aumento da temperatura de sinterização dos pós de hidroxiapatita.** *Revista da Universidade Vale do Rio Verde,* v.10, n.2, p.297-307. (2012).

BONAN, R. F.; et al. **Métodos de reforço microestrutural da hidroxiapatita.** *Cerâmica.* São Paulo, v.60, n.355. (2014)

COELHO, P. G.; SUZUKI, M. **Evaluation of and ibad thin-film process as an alternative method for surface incorporation of bioceramics on dental implants. A study in dog.** *Journal of applied oral science.* [s.l.], vol.13, nº.1, p.87-92, janeiro, (2005).

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

CALLISTER. W. D. J. **Ciência e engenharia de materiais uma introdução**. Ed.7ª, Rio de Janeiro: LTC, (2008).

CORRÊA, T.H.; MANHÃES, R.S.T.; HOLANDA, J.N.F. **Conversão de resíduo de casca de ovo galináceo em biomaterial cerâmico**. I Encontro de engenharia, ciência dos materiais e inovação do estado do Rio de Janeiro, (2015).

COSTA, A. C. F. M., et al. **Hidroxiapatita: Obtenção, caracterização e aplicações**. Revista Eletrônica de Materiais e Processos, Campina Grande, v. 4.3, 29-38p, (2009).

DALAPICULA, S. S. et al. **Características físico-químicas dos biomateriais utilizados em enxertias ósseas**. Uma revisão crítica. ImplantNews, Vitória, v.3, n.5, p.487-491. (2006)

FILHO, A.A.M.; **Síntese e caracterização de hidroxiapatita e compósito a partir de matéria prima reciclada**. Universidade Federal de Ouro Preto. (2006).

FINISIE, M.R.; **Preparação de pastas de biocerâmicas a partir de fosfatos de cálcio e quitosana aplicáveis em osteointegração**. Universidade Federal de Santa Catarina. (2001).

FOOK, A. C. B. M.; APARECIDA, A. H.; FOOK, M. V. L. **Desenvolvimento de biocerâmica porosa de hidroxiapatita para utilização como scaffolds para regeneração óssea**. Matéria (Rio de Janeiro). Rio de Janeiro, v.15, n.3. (2010).

FONSECA, F. M.; SILVA, M. H. P.; LOURO, L. H. L. **Fabricação de biocerâmicas porosas de hidroxiapatita por gelcasting**. CT, v.28, Rio de Janeiro, (2011)

FULMER, M.T.; MARTIN, R.I.; BROWN, P.W.; **Formation of calcium deficient hydroxyapatite at near-physiological temperature**. Journal of materials science. Materials in medicine, v. 3, p 229-305, (1992)

Guia de elaboração de trabalhos acadêmicos. LISBOA, R. S. et al. Belém: Biblioteca UFPA, 2017. 93p.; il.

GOMES, L. C, et al. **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)

HELMUS, M.N.; TWEDEN, K.; **Materials selection** In: **Encyclopedic Handbook of Biomaterials and Bioengineering**, part A, v. 1, p 27-59, 1995

IBGE. **IBGE, 2018**. Disponível em: <<http://www.ibge.gov.br/>>. Acesso Indicadores: (2019)

KAY, M.I.; YOUNG, R.A.; POSNER, A.S.; **Crystal structure of hydroxyapatite**. Nature v. 204, p.1050-1052. (1964)

KARUNAKARAN, G. et al. **Microwave-assisted hydrothermal synthesis of mesoporous carbonated hydroxyapatite with tunable nanoscale characteristics for biomedical applications**. Ceramics international. [s.l] vol.45, (2019).

KAWACHI, E. Y. et al. **Biocerâmicas: tendências e perspectivas de uma área interdisciplinar**. Química Nova, São Paulo, v. 23, n.4, p.518-522. (2000)

LOGAN, T.J.; MA, Q.Y.; TRAINA S.J.; **Lead immobilization from aqueous solutions and contaminated soils using phosphate rocks**. Environ. Sci Technol; v. 29, p. 1118-1126 (1995)

Manual de elaboração do trabalho de conclusão de curso da biblioteca Benedito Monteiro. PIRES, E.A.N.; Ananindeua, p. 1- 47. (2019)

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

MEYERS, M. A., Hodge, A. M., Roeder, R. K. **Biological materials science and engineering: Biological materials, biomaterials, and biomimetics** JOM, 2008, Volume 60, Number 6, Page 21

OGASAWARA, T. et al. **Niobium-Copper as a possible dental implant Material: Thermodynamic analysis**. The American Ceramic Society's 103rd Annual Meeting and Exposition. Indiana, EUA, (2001)

OLIVEIRA, F. P. **Influência do processamento na obtenção de biocerâmicas à base de hidroxiapatita**. Dissertação (Mestre em Química Aplicada) Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, (2008).

PAIVA, L. G. J., et al. **Avaliação histológica de hidroxiapatita sintética associada a fosfato de cálcio (β -TCP) utilizados em levantamento de assoalho de seio maxilar**. Revista de Odontologia da UNESP, Uberlândia, p.119-123. (2014).

PENÃ, J., VALLET REGI, M.; **Hydroxyapatite, tricalcium phosphate and biphasic materials prepared by a liquid max technique**. Journal of the European Ceramic Society. V. 23, p.1687-1696. (2003)

PEREIRA, T.C.S.; FERNANDES, G.A.; **Estudo da Influência da Temperatura de obtenção de Hidroxiapatita para fins Biomédicos**. XI Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica. Unicamp - Campinas - Sp, 2015

PETROV, O. E., et al. **Characterization of calcium phosphate phases obtained during the preparations of sintered biphasic Ca-P ceramic**. Materials letters. V. 48, p. 162-167. (2001)

PIRES, A. L. R., BIERHALZ, A. C. K., MORAES, A. M. **Biomateriais: Tipo, aplicação e mercado**. Química nova, Campinas – Sp, v. 38, n. 7, p. 957-971. (2006)

RAYNAUD, S.; **Calcium phosphate apatites with variable Ca/P atomic ratio I. Synthesis, characterization and thermal stability of powders**. Biomaterials. v. 23, p. 1065-1072. (2002)

ROSSI, et al.; **A ciência e tecnologia das biocerâmicas**. Revista do CBPF. Disponível em: http://portal.cbpf.br/downloads/temporarioorg/protected/Pages/divulgacao/pdfs/CBPF_naVangPesq.pdf, 2006. Acesso: Agosto (2019)

SABREE, I.; GOUGH, J. E.; DERBY. B. **Mechanical properties of porous ceramic scaffolds: influence of internal dimensions**. Ceramics international, School of materials, university of Manchester, v. 41, p. 8425-8432, Março, (2019).

SANTOS, A. G. A.; et al. **Obtenção e caracterização de hidroxiapatita obtida a partir da casca do ovo de galinha para aplicação em biocerâmicas**. Apresentado in: Congresso da associação brasileira de Metalurgia, Materiais e Mineração. N°73°, p. 1177-1185, 2018, São Paulo. ISSN: 2594-5327 , DOI 10.5151/1516-392X-31586 Acesso: 2019

SANTOS, A.T.; SOUSA, W.J.B.; SOUZA, F.M.; BARBOSA, R.C. **“Obtenção de hidroxiapatita (fosfato de cálcio) obtida a partir da casca de ovo de galinha”** Scire, revista acadêmico científica, ISSN 2317-661X Vol. 07 – Num. 01 – Março 2015

TOMASELLI, M. G. **Síntese e caracterização de hidroxiapatita obtida a partir da casca de ovo de galinha**. FI.60, Trabalho de conclusão de curso (Engenharia química) Escola de engenharia de Lorena, USP, São Paulo, (2014).

TORTET, L.; GAVARRI, JR.; NIHOUL, G.; **Study of protonic mobility in CaHPO₄ . H₂O (Brushite) and CaHPO₄ (Monetite) by infrared spectroscopy and neutron scattering**. Journal of solid state chemistry. v. 132, p. 6-16. (1997)

VALENTE, M. C.; **Síntese de hidroxiapatita e sua aplicação.** 1999. Tese (Doutorado Ciências na Área de Tecnologia Nuclear - Aplicações) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo. (1999).

VOLKMER, T. M. **Obtenção e caracterização de hidroxiapatita porosa obtida pelo método Gelcasting de espuma para uso como implantes.** Dissertação (Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais) Escola de engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Rio grande do Sul. (2006).