

MAEBA GONÇALVES TOMASELLI

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE HIDROXIAPATITA OBTIDA A
PARTIR DA CASCA DE OVO DE GALINHA**

**Monografia apresentada à Escola de
Engenharia de Lorena – EEL/USP para a
conclusão da graduação do curso de
Engenharia Química**

**Orientadora: Profa. Dra. Daniela Camargo
Vernilli**

Lorena - SP

2014

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema Automatizado
da Escola de Engenharia de Lorena,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Tomaselli, Maeba
SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE HIDROXIAPATITA OBTIDA
A PARTIR DA CASCA DE OVO DE GALINHA / Maeba
Tomaselli; orientadora Daniela Vernilli. - Lorena,
2014.
60 p.

Monografia apresentada como requisito parcial
para a conclusão de Graduação do Curso de Engenharia
Química - Escola de Engenharia de Lorena da
Universidade de São Paulo. 2014
Orientadora: Daniela Vernilli

1. Hidroxiapatita. 2. Casca de ovo de galinha. 3.
Resíduo. 4. Caracterização. I. Título. II. Vernilli,
Daniela, orient.

DEDICATÓRIA

A Deus, acima de todas as coisas.

Aos meus pais pelo amor, estrutura e apoio incondicional.

Ao Leonardo pela serenidade, carinho e equilíbrio.

Às minhas amigas: Janna, Natasha, Karen e Claudia que me ajudaram a suportar a distância, contribuíram com ideias e cooperaram em todas as etapas.

Sem vocês não valeria a pena.

AGRADECIMENTOS

À Profa. Dra. Daniela C. Vernilli pela contribuição técnica, paciência e atenção.

Ao Prof. Dr. Paulo Suzuki pelo apoio com as análises e compartilhamento de ensinamentos teóricos e práticos.

À Maria Luiza e ao Erik pela ajuda e dedicação nos experimentos.

Ao Sr. Serginho e ao Sr. Renato pela disposição em ajudar.

Ao Sr. Bento pelo apoio técnico em todas as etapas.

Ao Bruno Pardal pela disponibilidade de tempo, paciência e suporte teórico.

Ao Prof. Dr. Clodoaldo, Denise e Diego pelo auxílio com as análises TG.

Ao Mateus Botani e Ana Márcia por dedicarem tempo para me ajudar com o MEV.

Às funcionárias da limpeza que estavam sempre dispostas a ajudar.

A todos os funcionários da área II da EEL/USP que foram fundamentais para o desenvolvimento deste trabalho.

À Escola de Engenharia de Lorena – EEL/USP pelos anos de capacitação profissional e, mais do que isso, por proporcionar experiências e amizades que levarei para a vida.

EPÍGRAFE

“Que a força do medo que tenho
não me impeça de ver o que anseio,
que a morte de tudo em que acredito
não me tape os ouvidos e a boca
porque metade de mim é o que eu grito,
mas a outra metade é silêncio.”

Oswaldo Montenegro

RESUMO

TOMASELLI, M. G. **Síntese e caracterização de hidroxiapatita a partir da casca de ovo de galinha. 2014.** Monografia (graduação) – Escola de Engenharia de Lorena – EEL/USP, Lorena, 2014.

A preservação e a recuperação do meio ambiente deixaram de ser temas exclusivos de ecologistas passando a integrar a consciência de cada cidadão e a agregar valor às empresas. A união da área de inovação com o estudo do reaproveitamento de resíduos integra o avanço que a sociedade atual exige e a proteção ao meio ambiente necessária. A hidroxiapatita é uma cerâmica utilizada para diversos fins médicos devido a sua compatibilidade com a matéria viva e a capacidade osteocondutora, auxiliando a recuperação de traumas ósseos. Esta cerâmica possui alto valor agregado e pode ser sintetizada a partir de hidróxido de cálcio e ácido fosfórico. O presente trabalho utilizou uma fonte rica em carbonato de cálcio, a casca de ovo de galinha, resíduo não tóxico, mas que é produzido em larga escala e pode ser fonte de pragas. Fez-se a caracterização da casca de ovo através das análises de difratometria de raios X, fluorescência de raios X e da análise termogravimétrica. A calcinação foi feita em forno mufla, produzindo óxido de cálcio, analisado por difratometria de raios X. Ao óxido de cálcio foi adicionada água, formando uma suspensão. Foram realizadas três sínteses em diferentes temperaturas (25°C, 40°C e 60°C), nas quais ácido fosfórico foi adicionado à suspensão de hidróxido de cálcio, com correção de pH para mantê-lo básico e então foi produzida a hidroxiapatita que, posteriormente, foi calcinada. A formação da hidroxiapatita foi constatada por difratometria de raios X e as técnicas de distribuição do tamanho de partículas e microscopia eletrônica por varredura indicaram as características físicas da substância formada. Os resultados das análises determinaram que a variação de temperatura não influenciou significativamente a hidroxiapatita formada.

Palavras-chave: Hidroxiapatita, casca de ovo de galinha, resíduo, caracterização.

ABSTRACT

TOMASELLI, M. G. **Synthesis and characterization of hydroxyapatite from chicken eggshell. 2014.** Monografia (graduação) – Escola de Engenharia de Lorena – EEL/USP, Lorena, 2014.

The preservation and recovery of the environment are no longer exclusive themes of ecologists to integrate awareness to every citizen and to add value to companies. The combination of the innovation area with the study of the waste reuse is part of the advance that the current society demands and the protection of the environment required. Hydroxyapatite is a ceramic used for various medical purposes due to its compatibility with the living matter and osteoconductive capacity, assisting the recovery of bone trauma. This ceramic has high added value and can be synthesized from calcium hydroxide and phosphoric acid. The present study used a source rich in calcium carbonate, the chicken eggshell, a non-toxic residue, but which is produced on a large scale and can be source of plagues. The characterization of the eggshell was made through x-ray diffractometry, x-ray fluorescence and thermogravimetric analysis. The calcination was done in muffle oven, producing calcium oxide determined by X-ray diffraction. Water was added to calcium oxide, forming a suspension. Three syntheses were carried out at different temperatures (25°C, 40°C and 60°C), in which phosphoric acid was added to the suspension of calcium hydroxide with pH correction to keep it basic and then was produced hydroxyapatite which subsequently was calcined. The formation of hydroxyapatite was found by X-ray diffractometry and particle size distribution techniques and by scanning electron microscopy indicated the physical characteristics of the formed compound. The results of the analysis determined that the variation in temperature did not influence significantly the hydroxyapatite formed.

Keywords: hydroxyapatite, chicken eggshell, residue, characterization.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 3.1 - Produção de ovos de galinha no Brasil de 1997 a 2013.....	15
Figura 3.2 - Estrutura molecular da hidroxiapatita.....	18
Figura 3.3 - Diagrama de estabilidade do sistema Ca-P-H ₂ O da hidroxiapatita a 37°C	19
Figura 4.2 - Cascas de ovo de galinha após limpeza e secagem	27
Figura 4.3 - Jarro e bolinhas utilizados no moinho automático	27
Figura 4.4 - Aparato experimental para a suspensão de Ca(OH) ₂	29
Figura 4.5- Aparato experimental para a síntese de hidroxiapatita.....	31
Figura 4.6 - Aparato experimental para a síntese de hidroxiapatita com béquer tampado	32
Figura 4.7 - Esquema do difratômetro de raios X.....	34
Figura 4.8 - Pastilha com o pó da casca de ovo para análise de FRX.....	35
Figura 4.9 - Hidroxiapatita metalizada com ouro sobre o suporte de baquelite	37
Figura 5.1 - Casca de ovo de galinha moída manualmente	38
Figura 5.2 - Casca de ovo moída em moinho automático	39
Figura 5.3 - Difratoograma da casca de ovo de galinha.....	40
Figura 5.4 - Gráfico da frequência dos tamanhos de partícula do pó da casca de ovo	42
Figura 5.5 - Gráfico da análise termogravimétrica do pó da casca de ovo de galinha	42
Figura 5.6 - Casca de ovo primeira calcinação	43
Figura 5.7 - Difratoograma de raio X da camada branca da casca de ovo calcinada a 900°C/30min	44
Figura 5.8 - Difratoograma de raios X da camada cinza do pó da casca de ovo calcinada a 900°C/30min	45
Figura 5.9 - Casca de ovo após segunda calcinação a 1000°C/3h.....	45
Figura 5.10 - Casca de ovo calcinada a 1000°C/3h.....	46
Figura 5.11 - Gráfico da frequência dos tamanhos de partícula do CaO	47
Figura 5.12 - Ficha padrão disponível no banco de dados ICDD (Ficha 9-432)....	48
Figura 5.13 - Difratoograma da hidroxiapatita antes da calcinação	48
Figura 5.14 - Difratoograma da hidroxiapatita após calcinação a 800°C/3h	49

Figura 5.15 - Distribuição de partículas da hidroxiapatita antes da calcinação.....	50
Figura 5.16 - Distribuição do tamanho de partículas da hidroxiapatita após calcinação a 800°C/3h	50
Figura 5.17 - Imagens da hidroxiapatita não calcinada.....	51
Figura 5.18 - Imagens da hidroxiapatita calcinada.....	52

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 - Valores médios do teor de minerais (mg/100 g) presente na casca de ovo	16
Tabela 4.1 - Quantidades utilizadas de CaO para produzir 20 g de HA.....	29
Tabela 4.2 - Proporções de CaO e H ₃ PO ₄ utilizadas	30
Tabela 5.1 - Percentual em massa dos elementos encontrados na casca de ovo	41

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

DRX	Difratometria de raios X
FRX	Fluorescência de raios X
HA	Hidroxiapatita
kV	Quilovolt
mA	Miliampère
MEV	Microscópio eletrônico de varredura
mL	Mililitro
nm	Nanômetro
pH	Potencial Hidrogeniônico
µm	Micrômetro

SUMÁRIO

1	Introdução	13
1.1.	Contextualização e justificativa	13
2	Objetivos	14
2.1.	Objetivo geral	14
2.2.	Objetivo específico	14
3	Revisão bibliográfica	15
3.1.	Casca de ovo de galinha	15
3.2.	Biocerâmica	16
3.3.	Hidroxiapatita (HA)	17
3.4.	Métodos de obtenção	20
3.4.1.	Síntese de hidroxiapatita por via úmida, reação ácido-base	20
3.4.2.	Síntese de hidroxiapatita por via seca	22
3.4.3.	Síntese de hidroxiapatita pelo método hidrotermal	22
3.4.4.	Síntese de hidroxiapatita pelo método sol-gel	23
3.5.	Aplicações da Hidroxiapatita	23
4	Materiais e métodos	25
4.1.	Fluxograma Geral do Procedimento Experimental	25
4.2.	Preparação e caracterização da casca de ovo de galinha	27
4.3.	Análise termogravimétrica da casca de ovo de galinha	28
4.4.	Calcinação em forno mufla e caracterização da casca de ovo de galinha	28
4.5.	Preparação dos reagentes	28
4.6.	Reação de precipitação por via úmida e caracterização	30
4.6.1.	Síntese de hidroxiapatita com correção de pH	32
4.7.	Calcinação da hidroxiapatita e caracterização	33

4.8.	Técnicas e equipamentos utilizados para as caracterizações.....	33
4.8.1.	Difratometria de raios X	33
4.8.2.	Fluorescência de raios X.....	34
4.8.3.	Distribuição do tamanho de partículas	35
4.8.4.	Termogravimetria (TGA)	36
4.8.5.	Microscopia Eletrônica de Varredura	36
5	Resultados e discussão	38
5.1.	Moagem da casca de ovo de galinha.....	38
5.2.	Caracterização da casca de ovo de galinha.....	39
5.2.1.	Difratometria de raios X	39
5.2.2.	Fluorescência de raios X.....	40
5.2.3.	Análise de distribuição de partículas.....	41
5.2.4.	Termogravimetria	42
5.3.	Tratamento térmico da casca de ovo de galinha em forno mufla...	43
5.4.	Caracterização da casca de ovo calcinada	46
5.4.1.	Difratometria de raios X para a casca de ovo calcinada	46
5.4.2.	Análise de distribuição de partículas para a casca de ovo calcinada.	47
5.5.	Síntese da hidroxiapatita.....	47
5.5.1.	Difratogramas de raios X	48
5.5.2.	Análise de distribuição de partículas para a síntese realizada a 60°C.....	49
5.5.3.	Microscopia eletrônica de varredura da hidroxiapatita para a síntese realizada a 60°C	51
6	Conclusão	53
	ANEXO A.....	54
7	Referências bibliográficas	55

1 INTRODUÇÃO

1.1. CONTEXTUALIZAÇÃO E JUSTIFICATIVA

Em paralelo com a evolução tecnológica, o aumento da produção de bens de consumo e a busca por lucro, a sociedade procura alternativas para a preservação dos recursos naturais, exigindo produtos e serviços que cumpram o fim a que se destinam, mas que sejam produzidos com menor impacto ecológico. Para alcançar essas necessidades, o estudo interdisciplinar torna-se fundamental, conseguindo atingir a tecnologia desejada, a preservação ambiental e a eficiência da produção.

As biocerâmicas estão sendo largamente estudadas e suas pesquisas envolvem principalmente as áreas de química, bioquímica, física, ciência dos materiais, engenharia e medicina. São substâncias que apresentam propriedades físicas e biológicas compatíveis com tecidos de seres vivos. Dentre as áreas de aplicação, podem ser usadas como material osteocondutor, auxiliando a recomposição de ossos e dentes (MAVROPOULOS et al, s.d.).

Entre as biocerâmicas utilizadas como base para o crescimento de tecido ósseo está a hidroxiapatita ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, HA), que tem grande aplicação por apresentar semelhança química e estrutural com a fase mineral dos ossos e dentes (KAWACHI et al, 2000). A hidroxiapatita possui ampla área de aplicações e alto valor agregado, por isso este trabalho busca uma rota alternativa para sua síntese utilizando a casca de ovo de galinha como matéria-prima.

A casca de ovo de galinha é um resíduo sólido que possui aproximadamente 95% de carbonato de cálcio, substância precursora na síntese da HA. O resíduo gerado da produção e consumo de ovos não é tóxico, mas seu acúmulo atrai pestes e vermes devido ao grande conteúdo nutritivo (BEZERRA, SILVA e LELLO, 2012).

A síntese de hidroxiapatita pode ser realizada pelos métodos: ácido-base, sol-gel, hidrotermal e por meios sólidos. A reação ácido-base é bastante utilizada por usar reagentes de fácil acesso e por ser uma reação em que o subproduto é a água, não exigindo processo de separação ou purificação (VOLKMER, 2006).

Neste trabalho foi utilizado o método ácido-base, utilizando o carbonato de cálcio, proveniente da casca de ovo de galinha, e o ácido fosfórico comercial.

2 OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

Pesquisar uma rota alternativa para a síntese de hidroxiapatita dispondo como matéria-prima a casca de ovo de galinha.

2.2. OBJETIVO ESPECÍFICO

Aplicar os métodos encontrados na literatura para obter o carbonato de cálcio proveniente da casca de ovo de galinha.

Sintetizar e caracterizar a hidroxiapatita gerada na reação do hidróxido de cálcio, obtido da calcinação da casca de ovo, e do ácido fosfórico comercial, buscando a condição de temperatura mais favorável.

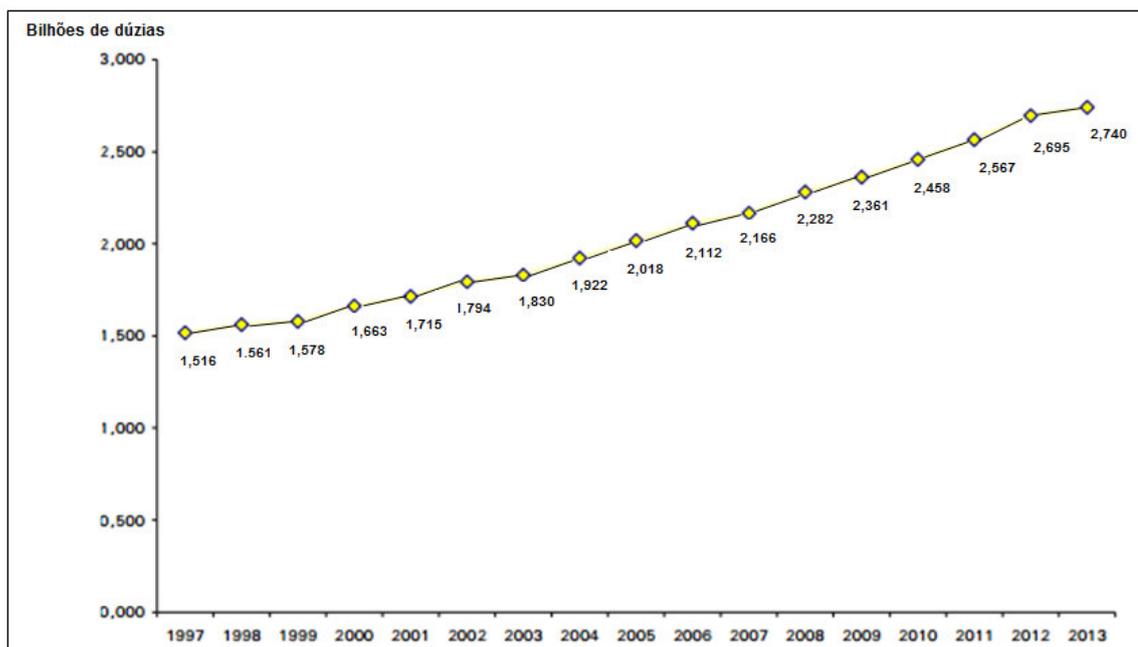
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. CASCA DE OVO DE GALINHA

A casca de ovo é formada por carbonato de cálcio, na forma de calcita, matéria orgânica e água. O carbonato é o constituinte em maior proporção, sua função é conferir dureza e resistência às cascas, protegendo o ovo contra agressões externas (VEIGA; MELLO; BEQUE, 2013).

Os Indicadores IBGE (2014) apontam que a produção de ovos de galinha no Brasil em 2013 foi de 2,7 bilhões de dúzias e a produção no 3º trimestre de 2014 foi a maior desde o início do levantamento estatístico, em 1987. O sudeste foi responsável por 48,9% da produção no 3º trimestre de 2014, sendo o estado de São Paulo responsável por 30,3% da produção nacional. Essa grande produção é um fator que instiga a pesquisa de um desígnio para os detritos gerados. O histórico da quantidade de ovos produzidos no Brasil no período de 1997 até 2013 pode ser observado no gráfico da Figura 3.1.

Figura 3.1 - Produção de ovos de galinha no Brasil de 1997 a 2013



Fonte: IBGE, Diretoria de Pesquisas, Coordenação de Agropecuária, Pesquisa Trimestral de Ovos de Galinha, 1997-2013

As cascas de ovo representam 10% da massa total do ovo, cerca de 5 g. A produção de 2,7 bilhões de dúzias no Brasil em 2013 gerou, aproximadamente, 160000 toneladas de cascas. Tradicionalmente, este montante teve como destino os aterros, mas existem iniciativas que se dedicam a mudar este cenário, utilizando o carbonato de cálcio, maior constituinte da casca de ovo de galinha (Tabela 3.1), como corretor de pH em solos, adubo orgânico, matéria-prima para reações químicas e complemento alimentar.

Tabela 3.1 - Valores médios do teor de minerais (mg/100 g) presente na casca de ovo

Minerais	(mg/100g)	Minerais	(mg/100g)	Minerais	(mg/100g)	Minerais	(mg/100g)
Li	0,0061	Ga	0,0004	Sr	103,2	CE	< 0,005
Be	< 0,002	Ge	0,0479	Y	0,001	PR	< 0,0005
Na	117,475	As	0,012	Zr	0,0005	Nd	< 0,001
Mg	351,1	Se	0,01	Nb	<0,001	SM	0,002
Al	< 0,5	Rb	0,040	Mo	0,023	Eu	0,0018
K	41,971	Tb	< 0,0005	Ru	< 0,0001	Gd	< 0,0005
Ca	30263,72	Dy	< 0,0005	Pd	0,0684	Ir	< 0,0003
Sc	< 0,3	Ho	< 0,0005	Ag	< 0,002	PT	< 0,0004
Ti	0,458	Er	< 0,0005	Cd	< 0,02	Au	0,0001
V	0,008	Tm	< 0,0005	In	< 0,001	Hg	< 0,02
Cr	< 0,1	Yb	< 0,0005	U	<0,001	Tl	0,0014
Mn	0,031	Lu	< 0,0005	Sn	< 0,04	Pb	< 0,02
Fé	1,5	Hf	< 0,0005	Te	0,0008	Bi	< 0,02
Co	0,052	Ta	< 0,0005	I	< 0,8	Th	< 0,0005
Ni	< 0,0003	W	< 0,002	Cs	< 0,0005	P	98,2
Cu	< 0,0001	Re	< 0,0002	Ba	3,9739	Si	< 0,0004
Zn	0,083	Os	< 0,0001	La	< 0,001	Sb	< 0,001

Fonte: VILAR, SABAA-SRUR, MARQUES, 2010

3.2. BIOCERÂMICA

Os registros da utilização de cerâmica como biomaterial começaram em 1894, quando Dreesman estudou o uso do gesso ($\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$) como substituto para o osso, mas por apresentar baixa resistência mecânica e rápida absorção pelo organismo, sua utilização foi inviabilizada (VOLKMER, 2006).

Com o avanço da tecnologia e com o progresso das pesquisas nas áreas de medicina, química e ciência dos materiais, algumas cerâmicas passaram a ser modificadas estruturalmente para atender características químicas e físicas

específicas e foram categorizadas no grupo de Cerâmica de alta tecnologia/Cerâmica Avançada (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CERÂMICA).

As biocerâmicas são cerâmicas de alta tecnologia projetadas para substituir ou complementar um tecido vivo original. Para ser biocompatível, a composição química, física e as propriedades mecânicas são fatores que devem estar em perfeita harmonia com o local onde serão inseridas (FILHO, 2006). A forma, o tamanho da partícula, a presença de poros e a textura da superfície são determinantes para a aceitação pelo tecido (DALAPICULA et al, 2006). As substâncias não podem ser tóxicas, mutagênicas e precisam possuir um tempo de vida e uma taxa de absorção adequados a função que cumprirá (ARAUJO, 2006). O material também precisa ser apropriado ao meio fisiológico com o qual terá contato, incluindo os compostos gerados com sua degradação que não podem gerar respostas adversas no organismo. (VOLKMER, 2006).

A produção de uma cerâmica é feita por três etapas principais: preparo do pó, formação do objeto em dimensões e formas específicas e tratamento térmico a altas temperaturas para a sinterização (KAWACHI et al, 2000). A composição da biocerâmica adequada é construída com a escolha dos reagentes, da rota de síntese e controle de parâmetros como temperatura, pH, tempo de reação, processamento e tratamentos térmicos (KAWACHI et al, 2000).

Segundo a Associação Brasileira de Cerâmica – ABC, o segmento de biocerâmicas no Brasil ainda é incipiente. Existe uma crescente iniciativa em pesquisas e produção nesta área, mas que ainda são incapazes de suprir o potencial de aplicações e competir com os materiais produzidos fora do país (MAVROPOULOS et al, s.d.).

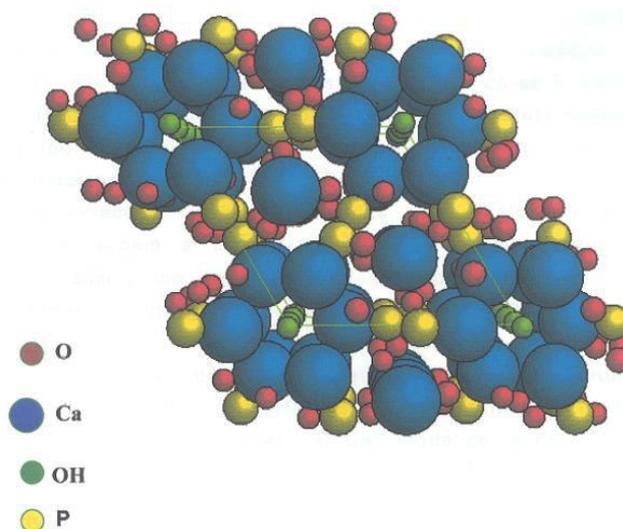
3.3. HIDROXIAPATITA (HA)

A hidroxiapatita ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) é uma substância encontrada em seres vivos como reserva de fósforo e cálcio, estando presente na fase mineral dos ossos e dentes humanos. É possível produzir artificialmente esta biocerâmica e sua forma sintética possui alta resistência à corrosão e é bioativa, ou seja, devido a sua similaridade química com o tecido ósseo, induz uma resposta biológica de

reconstrução ou interação interfacial, formando ligações com a hidroxiapatita natural do hospedeiro e promovendo a osseointegração, isso demonstra sua biocompatibilidade e utilização como base para a regeneração do osso (VOLKMER, 2006).

A hidroxiapatita é um fosfato de cálcio que possui estrutura hexagonal, com grupo espacial $P6_3/m$ e razão molar entre os átomos de cálcio e fósforo (Ca/P) de 1,67. Os dez átomos de cálcio da molécula estão localizados em sítios não equivalentes, quatro no sítio I, tetraédrico (Ca_I), e seis no sítio II, octaédrico (Ca_{II}) (MAVROPOULOS, 1999). A estrutura molecular está representada na Figura 3.2.

Figura 3.2 - Estrutura molecular da hidroxiapatita



Fonte: Kay, M. I. et al, 1964

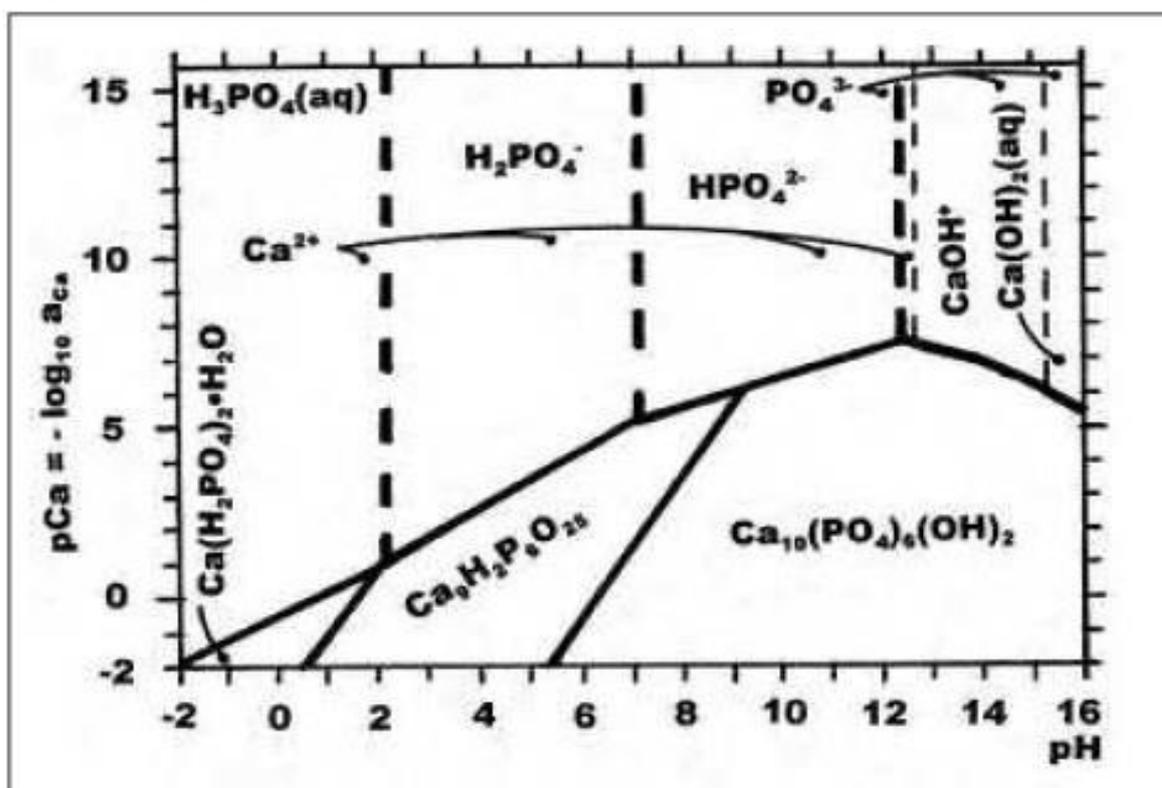
O termo *hidroxi* refere-se ao grupo OH e o termo *apatita* designa uma família de compostos com fórmula genérica $R_5(XO_4)_3Y$, na qual R = Ca, Mg, Pb, Mn; X = P, As, V; Y = F, Cl, Br (VALENTE, 1999).

A estrutura permite a remoção do íon Ca^{2+} e sua substituição por metais como chumbo, cádmio, cobre e ferro. Os íons hidroxila podem ser substituídos por carbonatos, flúor e cobre. E os íons fosfato por carbonatos e vanadatos (COSTA et al, 2009). As trocas iônicas podem alterar os parâmetros de rede, morfologia e solubilidade, diversificando as aplicações do material (FILHO, 2006). Um exemplo é a substituição por flúor, cuja cerâmica é chamada de fluorapatita e é um composto encontrado em rochas, essa molécula é mais estável e menos solúvel do que a HA,

características exploradas em tratamentos de cáries e osteoporose (COSTA et al, 2009).

O comportamento biológico da hidroxiapatita é dependente da composição química e de suas características físicas, por isso o método de preparo, os reagentes e os parâmetros da síntese exercem forte influência no material final (ROSA, SHAREEF, NOORT, 2000). A taxa de solubilidade é variável de acordo com a forma, porosidade e cristalinidade, sendo mais solúvel em soluções ácidas e insolúvel em soluções alcalinas, por essa razão, o pH é um dos parâmetros rigorosamente controlados durante a síntese e o envelhecimento do produto (VOLKMER, 2006). O digrama de estabilidade da hidroxiapatita em função do pH pode ser visto na Figura 3.3.

Figura 3.3 - Diagrama de estabilidade do sistema Ca-P-H₂O da hidroxiapatita a 37°C



Fonte: OGASAWARA et al, 2001

De acordo com o método de produção adotado e dos tratamentos posteriores, a cerâmica pode ter o número e a dimensão dos poros aumentada. A porosidade influencia as propriedades mecânicas e a resposta biológica, permitindo maior interação do implante com o osso (VOLKMER, 2006).

Outro parâmetro cuidadosamente controlado durante a síntese e nos tratamentos subsequentes é a temperatura. Alterações de temperatura influenciam a solubilidade, a formação e o tamanho dos cristais e conseqüentemente a composição do produto e subprodutos. Logo após produzido, o composto geralmente não possui alto grau de cristalinidade, por isso faz-se um tratamento térmico chamado de calcinação, tornando este fosfato mais cristalino e, quanto maior a cristalinidade, mais resistente à degradação e mais lenta a taxa de reabsorção (DALAPICULA et al, 2006).

O estudo laboratorial de novas matérias-primas, da influência dos parâmetros e dos métodos de síntese, buscam melhorar a qualidade da HA e atender as exigências de cada forma de aplicação, incluindo a preocupação com o custo e facilidade de produção para torná-la apta à escalas industriais. Atualmente 100g de hidroxiapatita custam R\$ 1784,00 (ANEXO A), este trabalho busca uma forma alternativa de produção, reaproveitando a casca de ovo de galinha como fonte de carbonato de cálcio para sintetizar este fosfato a baixo custo e sem geração de resíduos.

3.4. MÉTODOS DE OBTENÇÃO

A síntese da hidroxiapatita pode ser realizada por diversos meios. Os mais utilizados são a síntese por via úmida, por via seca, método hidrotermal e o método sol-gel.

3.4.1. Síntese de hidroxiapatita por via úmida, reação ácido-base

O método por via úmida utilizando o ácido fosfórico e o hidróxido de cálcio é amplamente difundido na comunidade científica por utilizar reagentes e equipamentos de fácil acesso e baixo custo e também por obter como produto água e hidroxiapatita, ou seja, forma-se um produto com alta pureza e não há geração de resíduo (VALENTE, 1999). A reação é mostrada na Equação 1.



Primeiramente os íons fosfato são adicionados a uma solução com íons cálcio, o produto obtido é a hidroxiapatita no estado amorfo, forma de maior solubilidade. A adição dos íons fosfato é feita de forma lenta para evitar variações bruscas no meio reacional e manter a homogeneidade. O produto é envelhecido no meio reacional por longos períodos de tempo, passando por diversas etapas de dissolução e recristalização até formar o material de menor solubilidade, a hidroxiapatita estequiométrica. A precipitação é feita com controle de pH e com temperaturas entre 25°C e 100°C. (VOLKMER, 2006).

Para sintetizar a hidroxiapatita com as características desejadas, é importante controlar os parâmetros: temperatura de precipitação, pH, concentração molar dos reagentes, velocidade da adição do ácido, tempo de envelhecimento e temperatura do tratamento térmico. A variação desses parâmetros resulta em fosfatos de cálcio com diferentes morfologias e estequiometrias (CAMPOS et al, 2012).

A velocidade de adição dos reagentes influencia a taxa de nucleação dos cristais; quanto mais lenta for a adição e menos íons disponíveis, menor é a quantidade de núcleos formados e assim formam-se cristais maiores. A maior saturação da solução possibilita maior disponibilidade de íons e assim mais núcleos podem ser formados. A temperatura de síntese influencia a cristalinidade, tamanho e morfologia, temperaturas mais altas produzem pós mais cristalinos. A temperatura de calcinação também modifica a composição e a cristalinidade, quanto maior a temperatura de calcinação, mais cristalino o material. O tempo de envelhecimento é outro fator que influencia no tamanho dos cristais, pois existe um ciclo de precipitação, dissolução e recristalização, um tempo maior de envelhecimento produz cristais maiores (RIGO, GEHRKE, CARBONARI, 2007).

Uma das principais desvantagens do método ácido-base é a obtenção de pós com partículas aglomeradas, a não homogeneidade interfere na biocompatibilidade (VOLKMER, 2006).

Como alternativa ao hidróxido de cálcio comercial, a casca de ovo de galinha pode ser o precedente fornecendo o carbonato de cálcio, cuja decomposição em óxido de cálcio e dióxido de carbono acontece à temperaturas acima de 400°C utilizando um forno mufla (COSTA et al, 2009). A reação de decomposição é mostrada na Equação 2.



O óxido de cálcio produzido da calcinação da casca é diluído em água para formar uma suspensão de hidróxido de cálcio. A reação química é mostrada na Equação 3.



A produção de hidroxiapatita ocorre na reação entre o hidróxido de cálcio obtido e uma fonte de íons fosfatos, como o ácido ortofosfórico.

3.4.2. Síntese de hidroxiapatita por via seca

O método por via seca exige apurado controle durante a síntese para garantir a homogeneidade da reação e a não formação de subprodutos. Uma das formas é a reação em estado sólido entre $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (TCP) e o carbonato de cálcio em temperaturas entre 1200°C e 1300°C (Equação 4). O produto possui excelente cristalinidade e formação de pó muito fino (REBELO, 2006).



3.4.3. Síntese de hidroxiapatita pelo método hidrotermal

Este método é semelhante à obtenção por via úmida, mas com o controle de pressão e temperaturas em torno de 140 e 500°C. Utiliza-se um recipiente fechado, normalmente uma autoclave, para manter a pressão do sistema. Como matéria-prima, usa-se $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, H_3PO_4 e $\text{CaHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. O produto obtido possui alto grau cristalino e pós nanométricos em forma de agulha (OLIVEIRA, 2008).

3.4.4. Síntese de hidroxiapatita pelo método sol-gel

Os reagentes mais comumente utilizados são o ácido fosfórico e o nitrato de cálcio, pois são solúveis em álcoois e em água; um solvente utilizado é o metanol. É um método via úmida que dispensa alto-vácuo e temperaturas elevadas e o produto obtido é um pó fino (SANTOS et al, 2005).

Simplificadamente, as etapas do processo são: formação do sol através da hidrólise do alcóxido, condensação dos compostos transformando o sol em gel e secagem do gel (GUASTALDI e APARECIDA, 2010).

3.5. APLICAÇÕES DA HIDROXIAPATITA

Dentre as aplicações da hidroxiapatita, a mais comum é sua utilização na área médica para corrigir falhas ósseas, preencher cavidades ou revestir próteses metálicas, mas também existem estudos que exploram a capacidade de troca iônica para absorção de metais pesados e para o uso como suporte para drogas anticancerígenas.

O enxerto ósseo autógeno, que é a retirada de um fragmento de osso do próprio paciente para reposição na lesão, apresenta a vantagem de pequena reação inflamatória, fácil reestabelecimento de vascularização no local e potencial de osteoindução, osteogênese e osteocondução. Como desvantagem, podem ser citadas: maior morbidade, riscos de complicações pós-operatórias e formato ou contorno diferentes do local onde será colocado (PAIVA et al, 2014). Para buscar soluções mais eficientes e que tenham menor rejeição, pode-se usar uma prótese metálica que fornece a resistência necessária e a hidroxiapatita como revestimento para fazer a interface prótese metálica e tecido ósseo, transformando-se em uma camada de fosfato de cálcio que atua como intermediário entre a superfície do implante e o hospedeiro, possibilitando a adaptação e não recusa do corpo estranho ao organismo (COSTA et al, 2009). Além disso, a hidroxiapatita comporta-

se como um material osteocondutor, ou seja, tem a capacidade de preencher as falhas e orientar as células para a regeneração do tecido (PAIVA et al, 2014).

As propriedades da HA são trabalhadas para atender à necessidade de cada aplicação, por exemplo para implantes ósseos ou dentários que precisam durar muitos anos, um material pouco solúvel é preferido. Em situações em que existe a necessidade de reabsorção do implante para o crescimento de um novo tecido, o mais utilizado é a mistura da hidroxiapatita com outros fosfatos (MAVROPOULOS et al, s.d.). A porosidade da hidroxiapatita também exerce forte influência na relação com o ser vivo. O tamanho e a distribuição dos poros favorecem o crescimento ósseo e possibilitam uma ligação mais forte com o tecido hospedeiro. Um controle na quantidade e dimensão destes poros pode ser conseguido, por exemplo, através da síntese com método gelcasting de espuma (VOLKMER, 2006).

No tratamento dentário a hidroxiapatita evita perda óssea após a extração do dente ou de parte do dente, preenche cavidades e recobre pinos de titânio usados em implantes. (MAVROPOULOS, 1999)

A propriedade de absorver/adsorver moléculas em sua superfície torna este fosfato de cálcio útil para ser utilizada como suporte para antibióticos e drogas anticancerígenas. Sua lenta dissolução no meio fisiológico faz com que o medicamento seja liberado lentamente (MAVROPOULOS et al, s.d).

A capacidade de substituição iônica permite a utilização da HA como absorvedora de metais pesados, podendo descontaminar água, resíduos industriais e solos contaminados, como retirar o chumbo que possui alto grau de toxicidade (MAVROPOULOS, 1999).

Outra utilização é como catalisador para a desidratação e desidrogenação de álcoois e na decomposição de compostos orgânicos clorados poluentes (COSTA et al, 2009).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

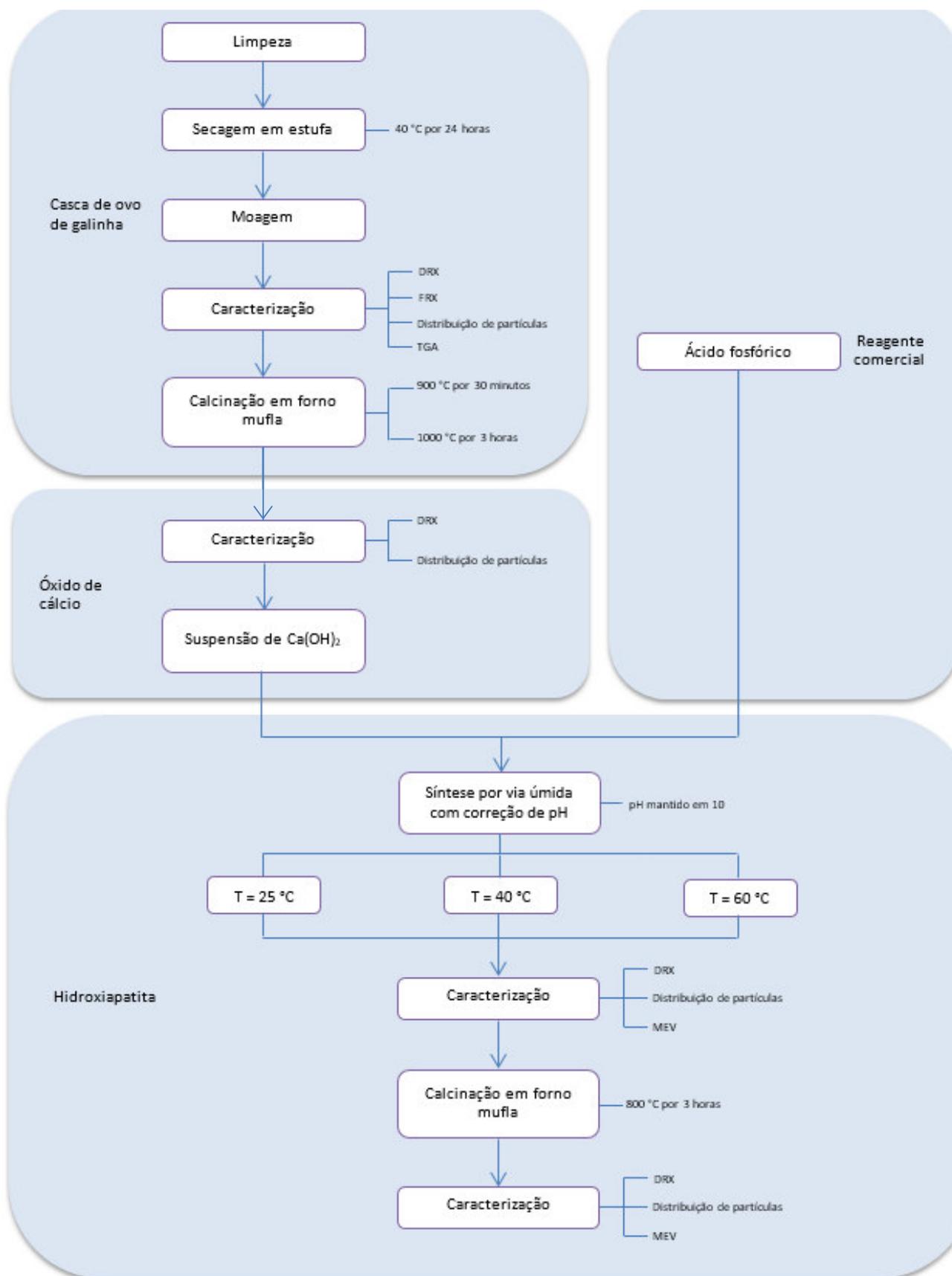
Este trabalho foi realizado no Departamento de Engenharia de Materiais, Área II, da Escola de Engenharia de Lorena – EEL/USP.

Nas próximas seções serão apresentados os procedimentos experimentais realizados para a obtenção e caracterização da hidroxiapatita, partindo das matérias-primas casca de ovo de galinha, que fornece o carbonato de cálcio, e do ácido fosfórico comercial.

4.1. FLUXOGRAMA GERAL DO PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O fluxograma representado na Figura 4.1 detalha as etapas do processo experimental partindo da casca de ovo de galinha e do ácido fosfórico comercial até a hidroxiapatita.

Figura 4.1 – Fluxograma das etapas do processo de síntese da hidroxiapatita



4.2. PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DA CASCA DE OVO DE GALINHA

As cascas de ovo de galinha foram lavadas com água corrente, retirou-se manualmente a película interna e então as cascas limpas foram deixadas em estufa a 105°C por 24 horas para a eliminação de água. As cascas limpas e secas são mostradas na Figura 4.2.

Figura 4.1 - Cascas de ovo de galinha após limpeza e secagem



Fonte: O próprio autor

Depois da limpeza e secagem, as cascas foram trituradas manualmente em almofariz e pistilo de aço. Em seguida, as cascas trituradas foram moídas em um moinho automático da seguinte maneira: o material foi colocado em um jarro de aço revestido de carbeto de tungstênio, até aproximadamente 1/3 da capacidade do jarro, utilizando duas bolinhas de aço e cada moagem durou 7 minutos. O moinho utilizado foi o da marca SPEX SamplePrep, modelo Mixer/Mill 8000M.

O jarro com as bolinhas pode ser visto na Figura 4.3.

Figura 4.2 - Jarro e bolinhas utilizados no moinho automático



Fonte: O próprio autor

O pó resultante das cascas de ovo de galinha foi analisado por difratometria de raios X (DRX), fluorescência de raios X (FRX) e análise da distribuição do tamanho de partículas.

4.3. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA DA CASCA DE OVO DE GALINHA

Para esta análise foi utilizado um cadinho de alumina com 18,64 mg do pó da casca de ovo de galinha, utilizou-se uma taxa de aquecimento de 10°C/min, partindo da temperatura ambiente (25°C) até 900°C.

4.4. CALCINAÇÃO EM FORNO MUFLA E CARACTERIZAÇÃO DA CASCA DE OVO DE GALINHA

Foram colocados 222,77 g do pó da casca de ovo de galinha em um recipiente de alumina e este foi submetido ao processo de calcinação em forno mufla com aquecimento a taxa de 10°C/min até 900°C. O material permaneceu a 900°C por 30 minutos e então o sistema foi resfriado até a temperatura ambiente.

A primeira calcinação não foi suficiente para transformar toda a massa de carbonato de cálcio em óxido e por isso foi realizada uma segunda calcinação em forno mufla, com taxa de aquecimento de 10 °C/min até 1000°C. O material permaneceu a 1000°C por 3 horas e então o sistema foi resfriado até a temperatura ambiente.

A formação do óxido de cálcio foi confirmada por DRX e FRX e foi realizada a análise da distribuição do tamanho de partículas.

4.5. PREPARAÇÃO DOS REAGENTES

O aparato experimental utilizado para fazer a suspensão de hidróxido de cálcio é mostrado na Figura 4.4.

Figura 4.3 - Aparato experimental para a suspensão de Ca(OH)_2



Fonte: O próprio autor

Com a finalidade de produzir 20 g de hidroxiapatita, utilizou-se 11,15 g de CaO , obtido da calcinação das cascas de ovo de galinha, diluídos em 300 mL de água destilada, conforme indicado na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 - Quantidades utilizadas de CaO para produzir 20 g de HA

Substância	Quantidade (mol)	Quantidade (g)
Óxido de cálcio	0,199	11,15
Hidroxiapatita	0,199	20,00

Fonte: O próprio autor

A relação estequiométrica pode ser vista nas equações 2 e 3, citadas anteriormente.

Para obter a solução de ácido fosfórico 2,0 mol/L, adicionou-se 67,4 mL de H_3PO_4 85% P.A. em um balão volumétrico de 500 mL contendo 20,0 mL de água destilada, e em seguida completou-se o volume do balão.

A solução de hidróxido de amônio foi preparada na proporção 1:2 v/v, adicionando-se 30 mL de NH_4OH , 28-30% P.A., à 60 mL de água destilada.

4.6. REAÇÃO DE PRECIPITAÇÃO POR VIA ÚMIDA E CARACTERIZAÇÃO

Com a finalidade de verificar a formação do produto e de subprodutos, o comportamento reacional do hidróxido de cálcio, produzido a partir da casca de ovo de galinha, e do ácido fosfórico, foi avaliado alterando a temperatura nas sínteses da hidroxiapatita.

A proporção Ca/P para gerar a hidroxiapatita estequiométrica é 10:6, razão de 1,67, conforme pode ser visto na Equação 1, anteriormente citada.

A Tabela 4.2 indica as proporções utilizadas para a síntese.

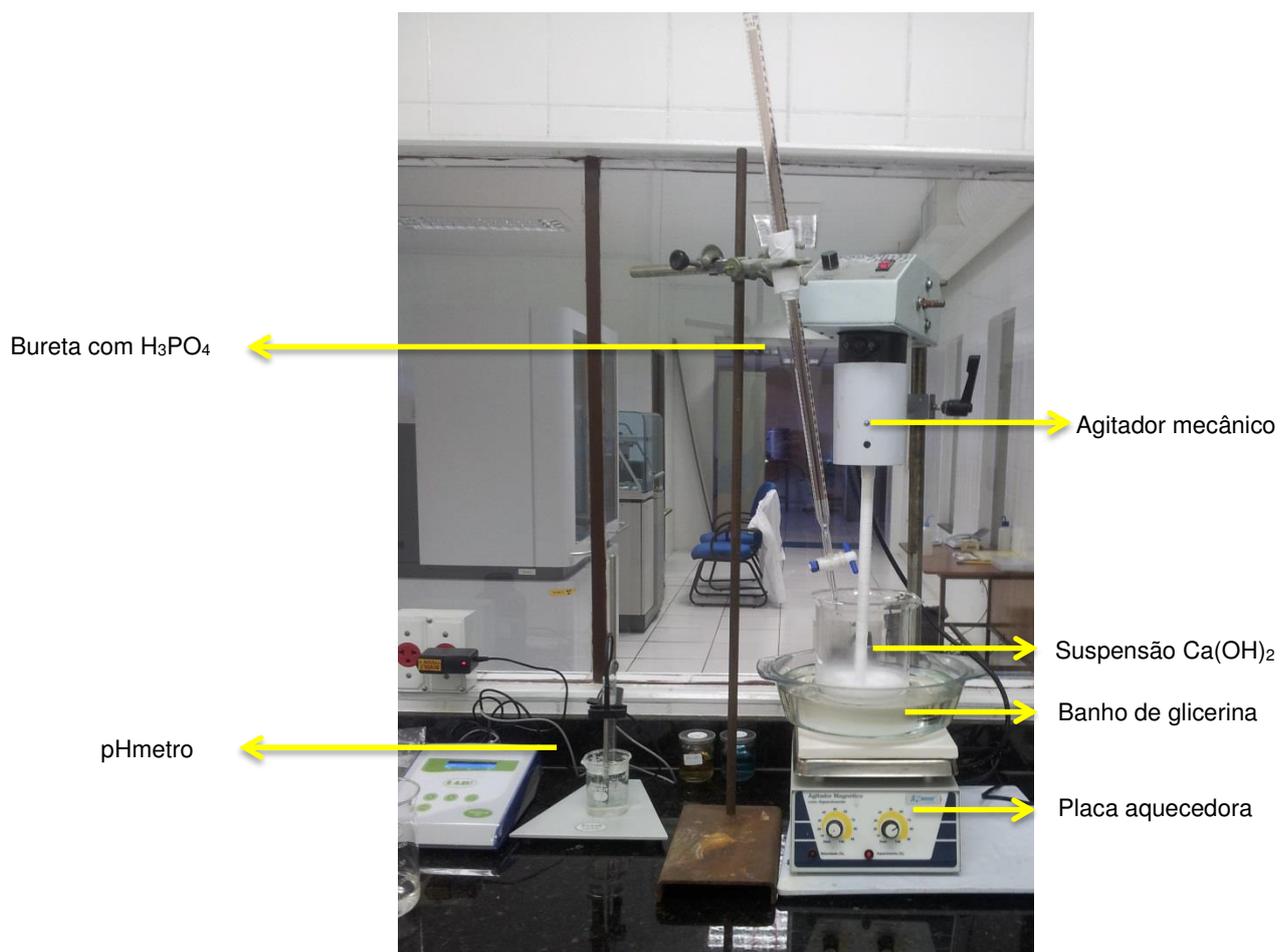
Tabela 4.2 - Proporções de CaO e H₃PO₄ utilizadas

Substância	Quantidade (mol)	Quantidade em massa/volume	Razão molar Ca/P
Óxido de cálcio	0,199	11,15 g	1,67
Ácido fosfórico	0,119	59,5 mL	

Fonte: O próprio autor

O aparato experimental para a síntese de hidroxiapatita pode ser visto na Figura 4.5.

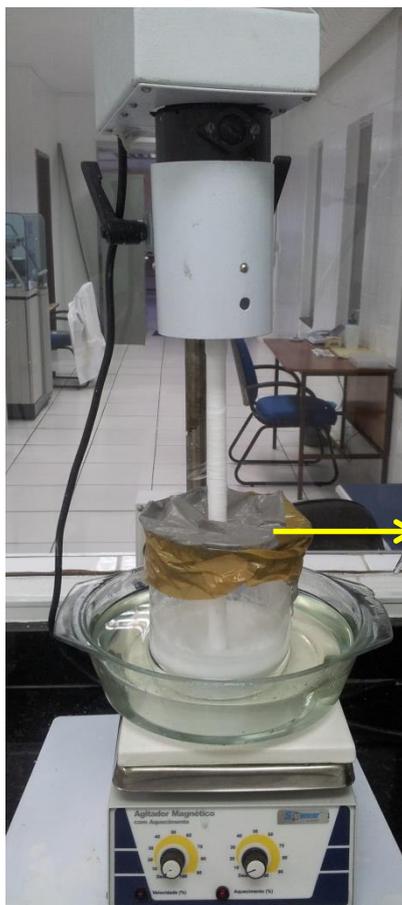
Figura 4.4- Aparato experimental para a síntese de hidroxiapatita



Fonte: O próprio autor

Após a síntese, uma cobertura foi adaptada ao béquer para evitar a evaporação da água e favorecer o envelhecimento do produto no meio reacional, como pode ser visto na Figura 4.6.

Figura 4.5 - Aparato experimental para a síntese de hidroxiapatita com béquer tampado



Cobertura do béquer

Fonte: O próprio autor

4.6.1. Síntese de hidroxiapatita com correção de pH

Foram realizadas três reações de síntese com o controle de pH, pela adição de NH_4OH , nas temperaturas de 25°C , 40°C e 60°C .

O método utilizado para todas as reações foi manter a suspensão de hidróxido de cálcio em um banho de glicerina sobre a placa aquecedora, controlando a temperatura e em constante agitação.

Na suspensão foram gotejados manualmente, com o auxílio de uma bureta, 59,5 mL da solução de ácido fosfórico 2,0 mol/L. Até a adição de 50 mL, a taxa foi aproximadamente 1,0mL/min e o pH foi acompanhado a cada 10 minutos. Acima de 50,0 mL, a taxa foi de 0,25 mL/min e o pH foi acompanhado a cada 2 minutos.

Após a adição do ácido fosfórico, o material ficou em agitação e controle de temperatura por 24 horas para que houvesse envelhecimento do precipitado no meio reacional.

Após o envelhecimento do material, o precipitado foi filtrado utilizando-se papel filtro e funil, seco em estufa a 40°C por 24 horas e desaglomerado em um almofariz de aço.

A hidroxiapatita sintetizada foi caracterizada por DRX, distribuição do tamanho de partículas e MEV.

4.7. CALCINAÇÃO DA HIDROXIAPATITA E CARACTERIZAÇÃO

A hidroxiapatita obtida pela síntese via úmida, depois de filtrada e seca, foi calcinada em forno mufla a 800°C por 3 horas, com uma taxa de aquecimento de aproximadamente 10°C/min.

Para comparação da hidroxiapatita antes e após a calcinação, foram realizadas as mesmas análises de caracterização: DRX, distribuição de partículas e MEV.

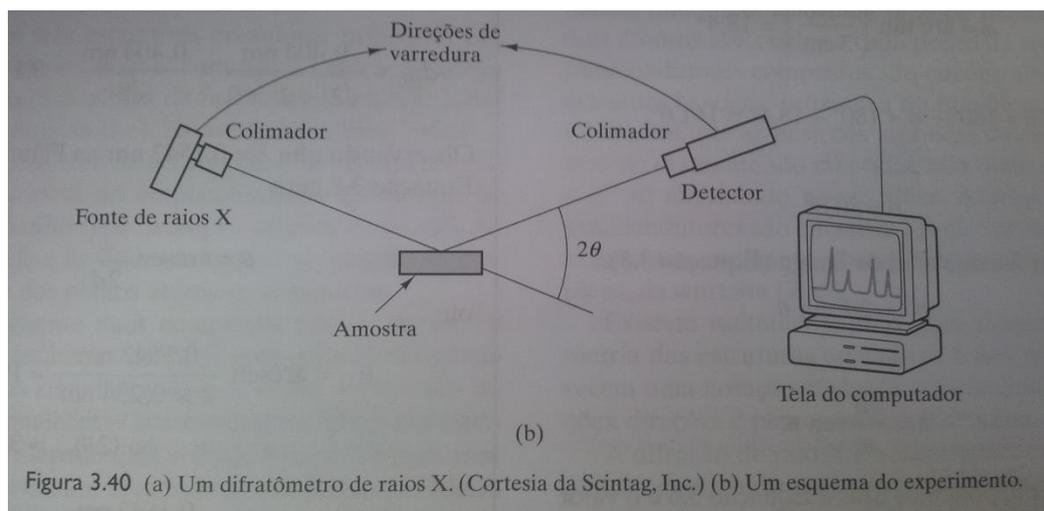
4.8. TÉCNICAS E EQUIPAMENTOS UTILIZADOS PARA AS CARACTERIZAÇÕES

4.8.1. Difractometria de raios X

A difração é o fenômeno de espalhamento de radiação causada por um obstáculo à propagação das ondas. A grade de difração faz com que a luz seja espalhada com intensidade e direção característica da estrutura do material. Os raios X possuem comprimento de onda da ordem de 0,1 nm, em escala subnanométrica, o centro de difração destes raios são os átomos (SHACKELFORD, 2010).

O difratômetro de raios X utiliza um tubo de raios X que emite ondas nanométricas e essas ondas são difratadas pela amostra. A detecção da intensidade da radiação difratada é monitorada eletronicamente e depende da estrutura do material (SHACKELFORD, 2010). A representação esquemática do funcionamento do difratômetro pode ser visto na Figura 4.7.

Figura 4.6 - Esquema do difratômetro de raios X



Fonte: Livro Ciência dos Materiais – James Shackelford

A avaliação das fases cristalinas presentes nos materiais foi realizada no difratômetro de raios X da marca PANalytical, modelo Empyrean.

As análises foram feitas nas amostras em forma de pó, com o intervalo angular entre 10° e 90° , passo angular de $0,02^\circ$ e tempo de contagem de 20 s. A radiação utilizada foi a cobre $K\alpha$, com filtro de níquel, potência 40 kV e corrente 30 mA.

4.8.2. Fluorescência de raios X

As análises elementares semiquantitativas dos componentes presentes nas amostras foram feitas por varredura, no espectrômetro de fluorescência de raios X WDXRF da marca PANalytical, modelo Axios Max, utilizando tubo de ródio. O equipamento determina elementos químicos de flúor a urânio.

As amostras de casca de ovo foram preparadas por prensagem do pó em cama de ácido bórico e as amostras de hidroxiapatita foram prensadas em cama de cereox. A pastilha feita com a casca de ovo pode ser vista na Figura 4.8.

Figura 4.7 - Pastilha com o pó da casca de ovo para análise de FRX



Fonte: O próprio autor

Para a prensagem das pastilhas foi utilizado 15 toneladas na prensa modelo 3628 Bench Press, marca SPEX SamplePrep.

4.8.3. Distribuição do tamanho de partículas

As análises da distribuição do tamanho de partículas foram feitas por difração a laser, no equipamento modelo Mastersize 3000E e com o acessório Hydro EV, marca Malvern.

A dispersão do material foi feita em um béquer de 600 mL com água destilada.

O equipamento faz circular o conteúdo a ser analisado, emite um feixe de laser que interage com a amostra e a intensidade da luz espalhada é medida (Malvern Instruments Ltd).

4.8.4. Termogravimetria (TGA)

As análises termogravimétricas são baseadas no monitoramento de um parâmetro físico (por exemplo, massa) da amostra que varia como resultado da variação da temperatura. Essa variação é causada por um dispositivo programado a uma taxa determinada de temperatura por tempo (IONASHIRO, 2004).

As cascas de ovo foram previamente limpas, secas em estufa a 40°C e então maceradas. Depois disso foram analisadas no equipamento STA 449 F3 Jupiter, da marca Netzsch.

4.8.5. Microscopia Eletrônica de Varredura

Simplificadamente, o funcionamento do microscópio eletrônico de varredura consiste em emitir um feixe elétrons que interage com a amostra e a intensidade e o volume de elétrons que retorna, passa pelo detector que traduz os dados em imagem.

A amostra de hidroxiapatita foi preparada colocando o pó sobre uma fita de carbono, suportada em baquelite. Em seguida, utilizando o sistema modular de alto vácuo Bal-tec MED 020, revestiu-se a amostra com 18 nm de ouro. A amostra revestida é mostrada na Figura 4.9.

Figura 4.8 - Hidroxiapatita metalizada com ouro sobre o suporte de baquelite



Fonte: O próprio autor

Para a análise foi utilizado o Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) da marca Hitachi, modelo TM3000.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. MOAGEM DA CASCA DE OVO DE GALINHA

A moagem da casca de ovo de galinha é necessária para aumentar a área superficial do material e permitir maior eficiência na cinética da reação de síntese.

Primeiramente a casca de ovo de galinha foi triturada manualmente com almofariz e pistilo de aço. O resultado pode ser visto na Figura 5.1.

Figura 5.1 - Casca de ovo de galinha moída manualmente



Fonte: O próprio autor

A quebra manual gerou partículas grandes e para reduzir o material a um menor tamanho, utilizou-se o moinho automático citado anteriormente e o resultado pode ser visto na Figura 5.2.

Figura 5.2 - Casca de ovo moída em moinho automático



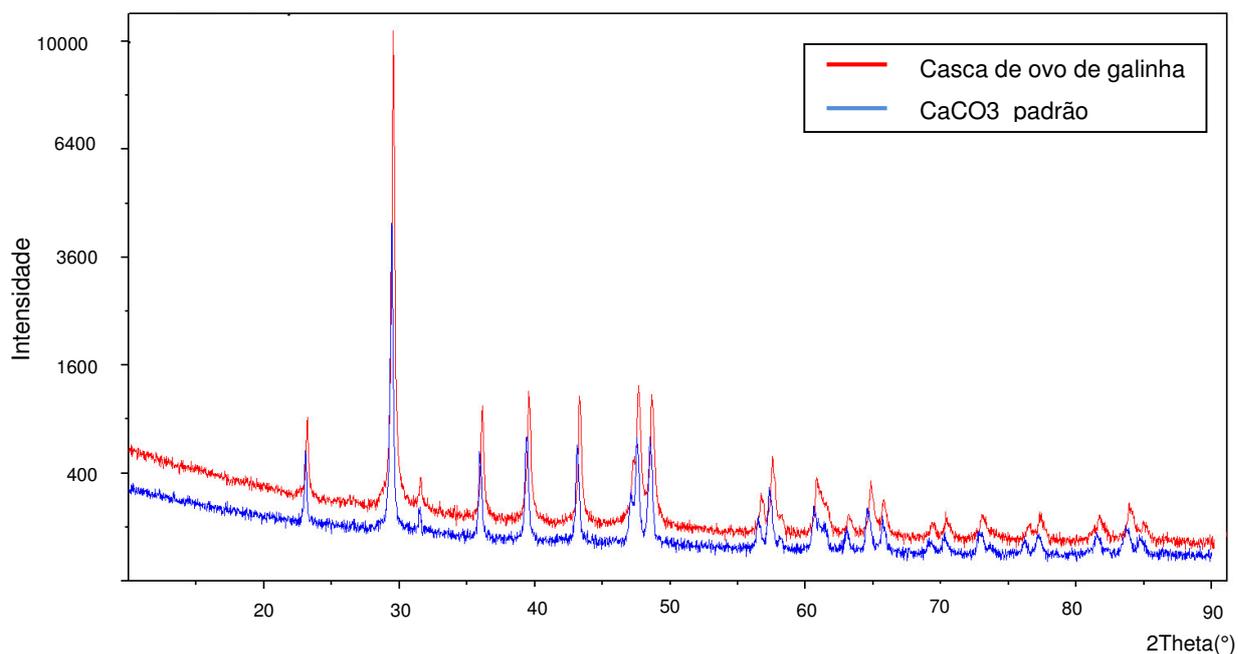
Fonte: O próprio autor

5.2. CARACTERIZAÇÃO DA CASCA DE OVO DE GALINHA

5.2.1. Difractometria de raios X

O difratograma de raios X da casca de ovo de galinha está apresentado na Figura 5.3.

Figura 5.3 - Difratoograma da casca de ovo de galinha



Fonte: O próprio autor

A análise mostrou que a casca de ovo de galinha é constituída principalmente por carbonato de cálcio, o que é indicado pela coincidência de picos da amostra com o padrão de CaCO₃.

Os picos de maior intensidade correspondem à ficha cristalográfica da calcita (24-27) conforme literatura (*Mineral Powder Diffraction File - Data book*, 1986).

5.2.2. Fluorescência de raios X

A análise por fluorescência de raios X apresentou o resultado expresso em percentual em massa, normalizado a 100%. Os resultados estão apresentados na Tabela 5.1.

Tabela 5.1 - Percentual em massa dos elementos encontrados na casca de ovo

Elemento	Concentração
Na	0,18%
Mg	0,47%
Al	0,01%
Si	0,04%
P	0,12%
S	0,10%
Cl	0,06%
K	0,03%
Sr	0,23%
Ca	36,50%
Composto	Concentração
CO ₃	62,30%

Fonte: O próprio autor

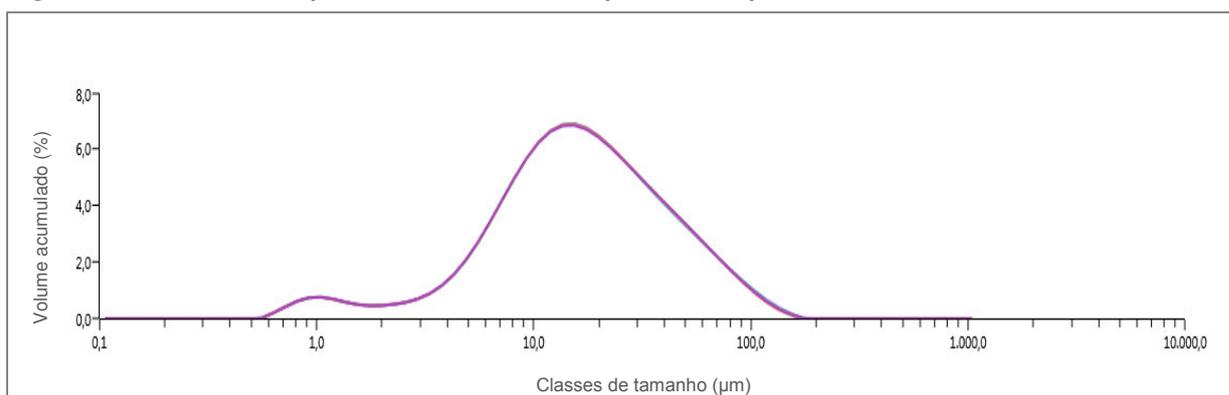
Considerando que 100% do material é de carbonato de cálcio (conforme resultado da análise de raios X), aproximadamente 40% da massa é de cálcio e 60% de carbonato. Foram encontrados 36,50% em massa de cálcio, ou seja, aproximadamente 91,25% da casca de ovo é carbonato de cálcio e o restante é dividido entre outros carbonatos e traços dos demais elementos.

Os elementos encontrados são compatíveis com a literatura e as proporções são coerentes, pois a maior parte da casca do ovo é constituída de carbonato de cálcio (Tabela 3.1).

5.2.3. Análise de distribuição de partículas

A análise de distribuição de partículas do pó da casca de ovo apresentou tamanhos de partículas entre 0,594 μm e 144 μm . O gráfico pode ser visto na Figura 5.4.

Figura 5.4 - Gráfico da frequência dos tamanhos de partícula do pó da casca de ovo



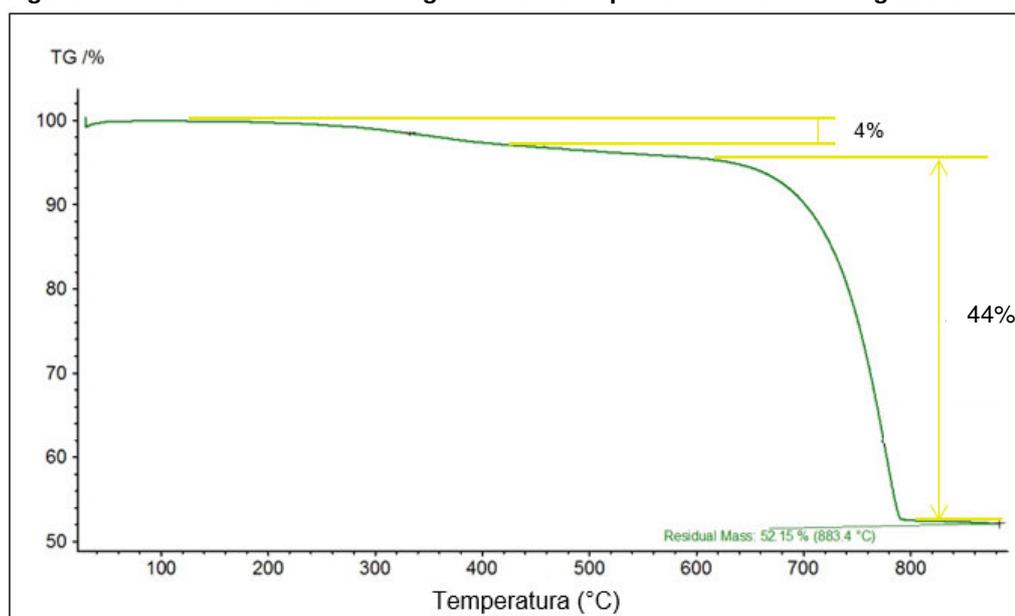
Fonte: O próprio autor

Os dados indicam que até 90% das partículas possuem tamanhos inferiores a 53,9 μm.

5.2.4. Termogravimetria

O pó da casca de ovo foi colocado previamente em estufa a 40 °C por 24 horas. A curva TG é mostrada na Figura 5.5.

Figura 5.5 - Gráfico da análise termogravimétrica do pó da casca de ovo de galinha



Fonte: O próprio autor

A curva termogravimétrica indicou uma primeira diminuição de massa, aproximadamente 2%, entre 100°C e 300°C, correspondente à perda de água. A segunda diminuição de 2%, entre 300°C e 400°C, referente à eliminação de compostos orgânicos, totalizando 4% de perda de massa antes da decomposição do carbonato.

A queda mais acentuada ocorreu entre 650°C e 800°C, correspondendo a uma diminuição de aproximadamente 44% da massa. Esta é a faixa de temperatura na qual acontece a decomposição do CaCO_3 , liberando CO_2 e gerando CaO , conforme Equação 2 citada anteriormente.

A massa residual da amostra foi de aproximadamente 52%.

5.3. TRATAMENTO TÉRMICO DA CASCA DE OVO DE GALINHA EM FORNO MUFLA

O resultado da curva TG, indicava que a calcinação deveria ser feita próxima a 800°C para que houvesse conversão total de CaCO_3 em CaO .

Uma massa de 222,77 g de CaCO_3 foi calcinada a 900°C por 30 minutos. Após resfriado, o material pesado mostrou uma massa de 201,36 g. Foi formada uma camada branca superior e a camada abaixo apresentava coloração cinza escura, conforme Figura 5.6. Este mesmo efeito também ocorreu no trabalho de PEREIRA et al (2009), que sugeriu que a calcinação fosse realizada em finas camadas de casca de ovo ou que o tempo de permanência na mufla fosse maior.

Figura 5.6 - Casca de ovo primeira calcinação

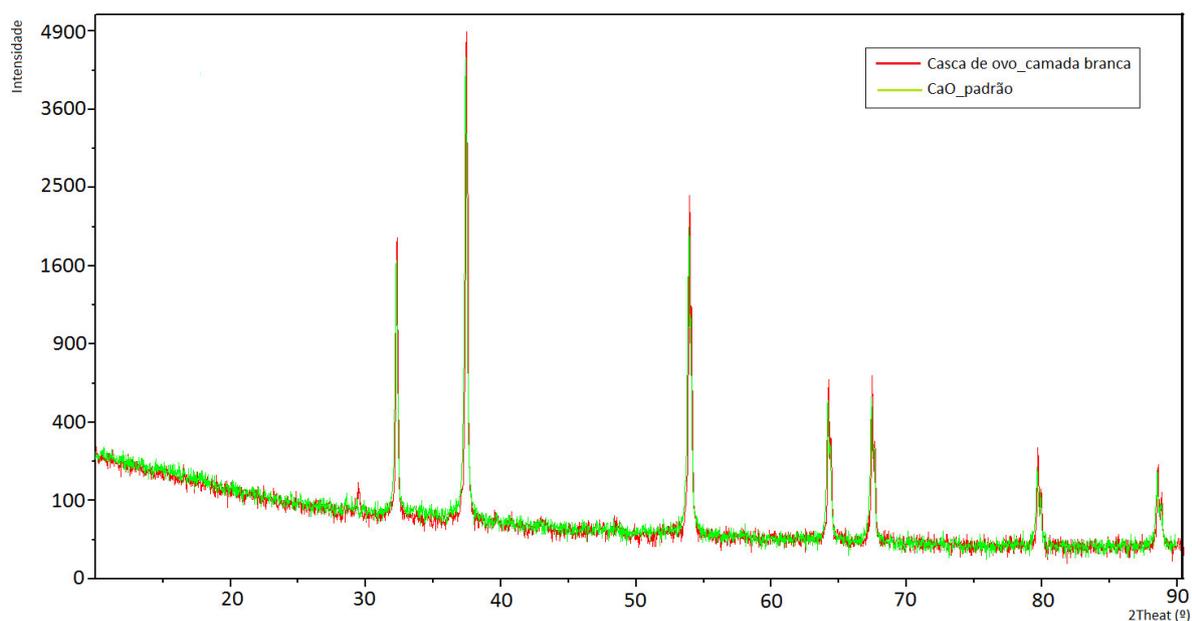


Fonte: O próprio autor

A perda de massa resultante da calcinação foi de 9,6%, esse valor era muito inferior ao esperado de acordo com a TG, que deveria ser próxima a 50%.

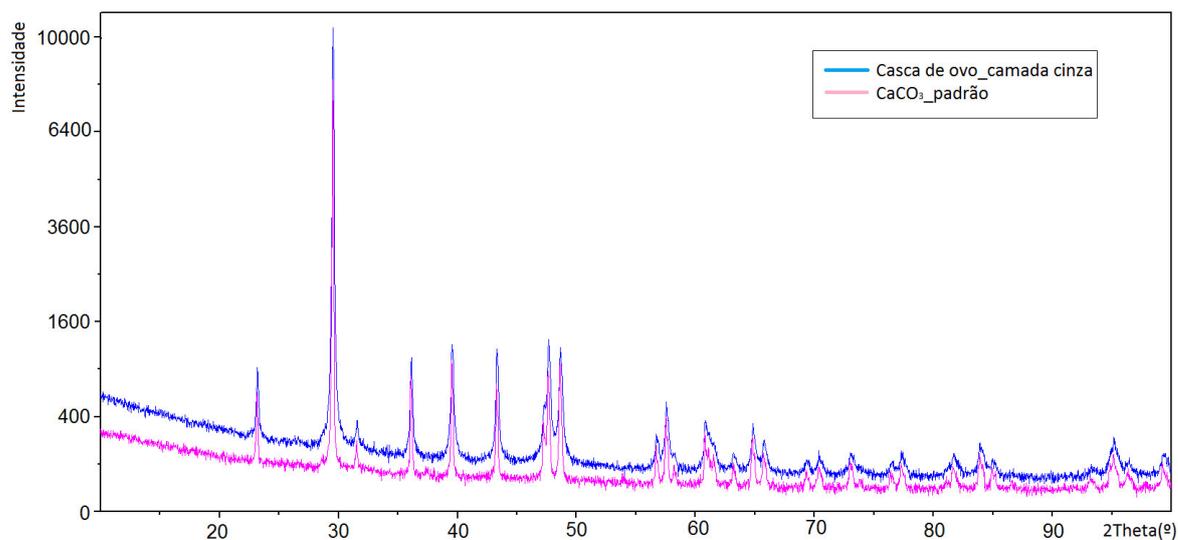
Para investigar o ocorrido, foram feitas análise de DRX nas duas camadas e os resultados mostraram que a camada superior, branca, era de óxido de cálcio e a camada cinza era de carbonato de cálcio, como mostrado nas Figuras 5.7 e 5.8, respectivamente.

Figura 5.7 - Difratoograma de raio X da camada branca da casca de ovo calcinada a 900°C/30min



Fonte: O próprio autor

Figura 5.8 - Difratoograma de raios X da camada cinza do pó da casca de ovo calcinada a 900°C/30min



Fonte: O próprio autor

A camada superior de óxido de cálcio formada, a diferença de coloração, Figura 5.6, e os resultados das análises de raios X, permitiram concluir que por causa da grande quantidade de pó da casca de ovo, o tempo de calcinação de somente 30 minutos não foi suficiente para que todo o material sofresse a transformação de CaCO_3 a CaO .

Em função desses resultados, foi realizada uma nova calcinação, na qual a massa de 201 g de CaCO_3 permaneceu a 1000°C por 3 horas. A massa final foi de 121,13 g, ou seja, houve uma redução de 39,73%.

Na Figura 5.9 está apresentado o material calcinado a 1000°C por 3 horas.

Figura 5.9 - Casca de ovo após segunda calcinação a 1000°C/3h



Fonte: O próprio autor

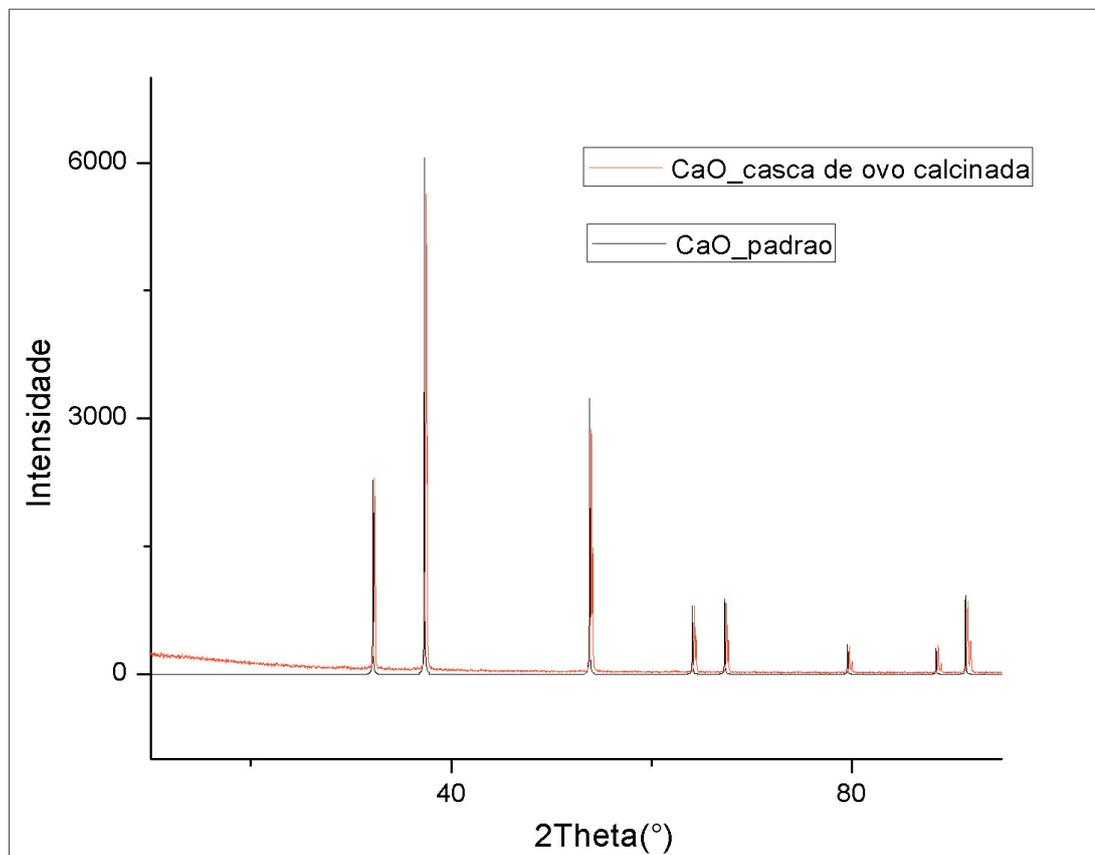
O material resultante não apresentou a coloração cinza escura observada na calcinação anterior à 900°C por 30 minutos.

5.4. CARACTERIZAÇÃO DA CASCA DE OVO CALCINADA

5.4.1. Difratometria de raios X para a casca de ovo calcinada

A análise por difratometria de raios X, Figura 5.10, mostrou que a casca de ovo de galinha após a segunda calcinação era constituída principalmente por óxido de cálcio, o que é indicado pela coincidência de picos da amostra com o padrão de CaO.

Figura 5.10 - Casca de ovo calcinada a 1000°C/3h



Fonte: O próprio autor

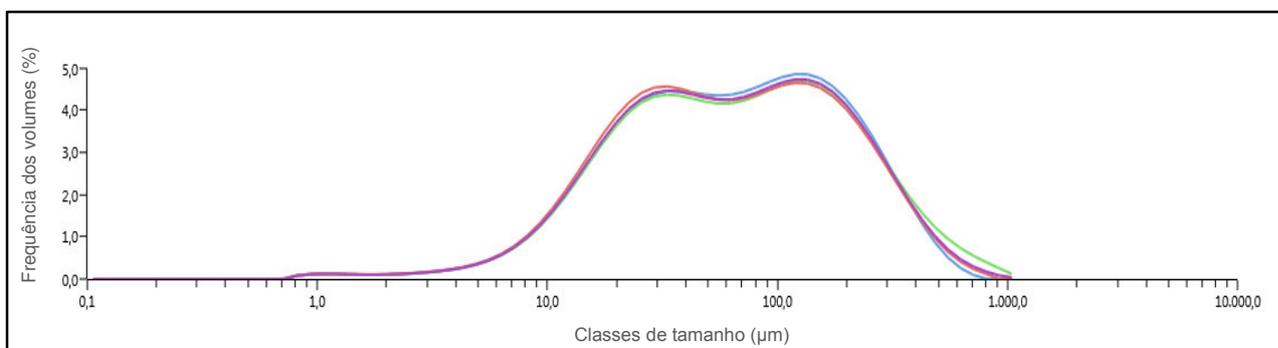
Os picos de maior intensidade correspondem à ficha cristalográfica do óxido de cálcio (4-777) conforme literatura (*Mineral Powder Diffraction File - Data book*, 1986).

5.4.2. Análise de distribuição de partículas para a casca de ovo calcinada

A análise de distribuição de partículas do óxido de cálcio mostrou que as partículas apresentaram tamanhos entre 0,7 μm e 600 μm , com 90% até 254 μm . Esta maior distribuição dos tamanhos, quando comparado ao tamanho do carbonato de cálcio, pode ser resultado da absorção de água, considerando que o óxido de cálcio é um composto bastante higroscópico.

O gráfico da análise para o CaO pode ser visto na 5.11.

Figura 5.11 - Gráfico da frequência dos tamanhos de partícula do CaO



Fonte: O próprio autor

5.5. SÍNTESE DA HIDROXIAPATITA

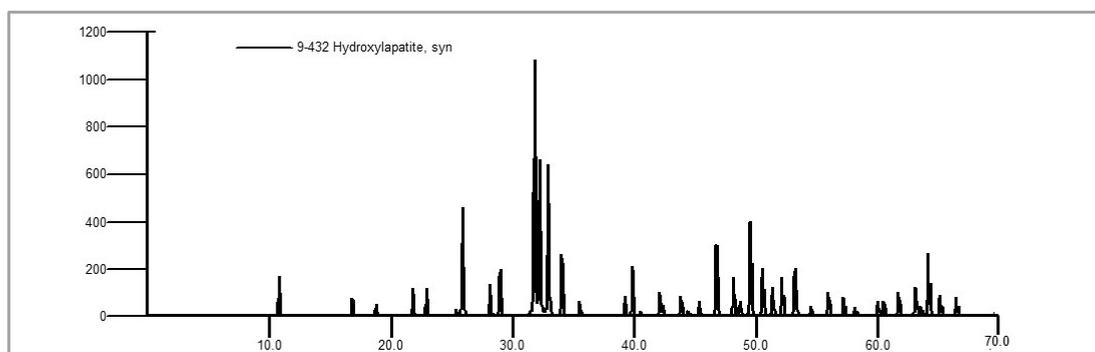
Como a hidroxiapatita é estável em pH básico (Figura 3.3) a síntese foi realizada com correções de pH, mantendo o meio reacional próximo a pH 10.

5.5.1. Difratogramas de raios X

Os resultados das análises de raios X das amostras indicaram que a alteração de temperatura não influenciou significativamente na formação do produto, apenas tornou os picos ligeiramente mais definidos.

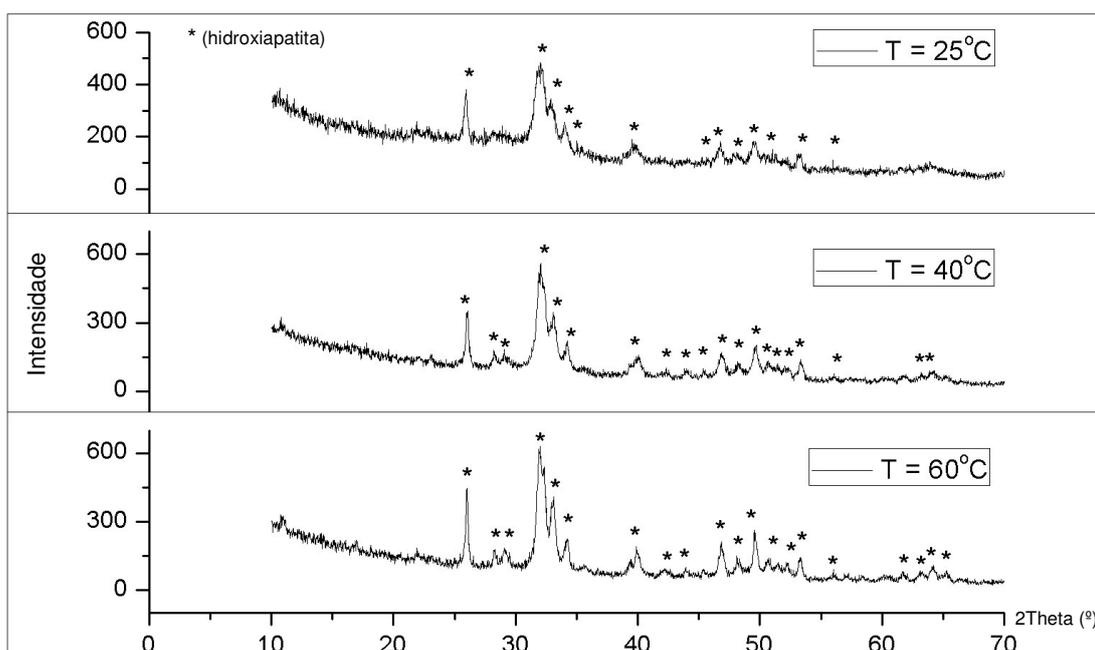
O difratograma mostrado na figura 5.12 é referente a ficha padrão da hidroxiapatita e pode ser comparado aos difratogramas das Figuras 5.13 (antes da calcinação) e 5.14 (após a calcinação) para comprovar a formação da hidroxiapatita.

Figura 5.12 - Ficha padrão disponível no banco de dados ICDD (Ficha 9-432)



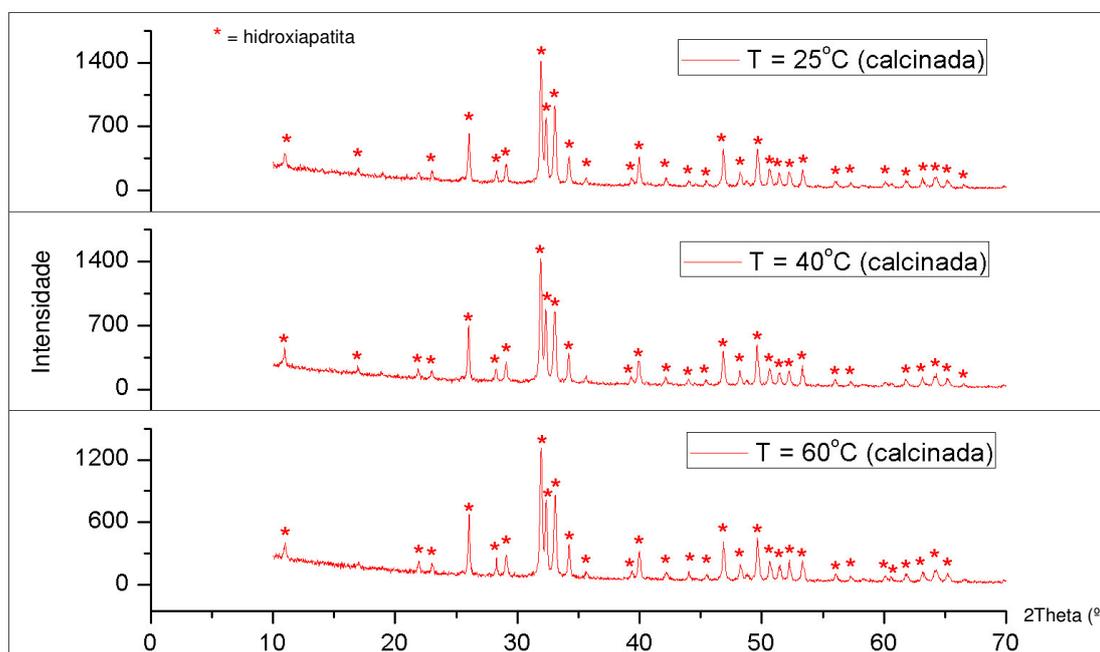
Fonte: ARAUJO et al, 2012

Figura 5.13 - Difratograma da hidroxiapatita antes da calcinação



Fonte: O próprio autor

Figura 5.14 - Difratoograma da hidroxiapatita após calcinação a 800°C/3h



Fonte: O próprio autor

Os picos de maior intensidade correspondem à ficha cristalográfica da hidroxiapatita (9-432) conforme literatura (*Mineral Powder Diffraction File - Data book*, 1986).

O único produto formado em todas as sínteses antes e após a calcinação foi a hidroxiapatita, indicando que a variação de temperatura não alterou o resultado.

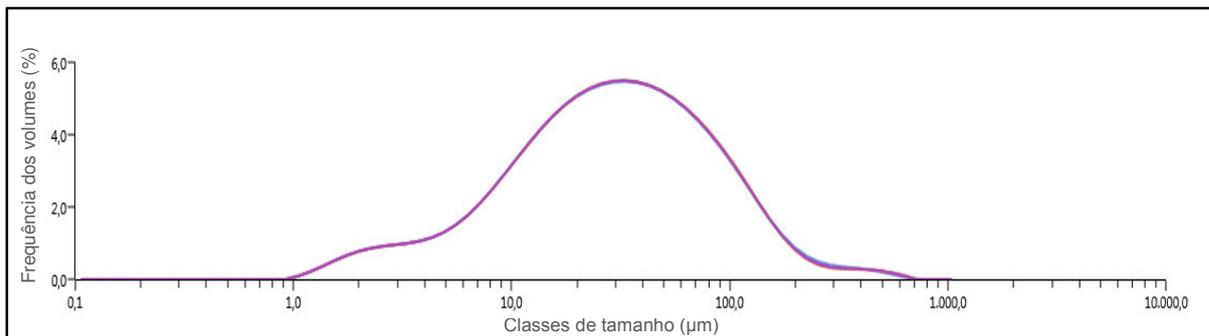
A calcinação proporcionou às amostras maior cristalinidade, coerente com os picos mais definidos e alongados.

5.5.2. Análise de distribuição de partículas para a síntese realizada a 60°C

A análise de distribuição de partículas para a hidroxiapatita foi feita na HA produzida com correção de pH e temperatura de 60 °C.

Antes da calcinação, a análise de distribuição de partículas indicou que a faixa de tamanhos estava entre 1 µm e 600 µm, com 90% das partículas com tamanho até 109 µm, como mostrado na figura 5.15.

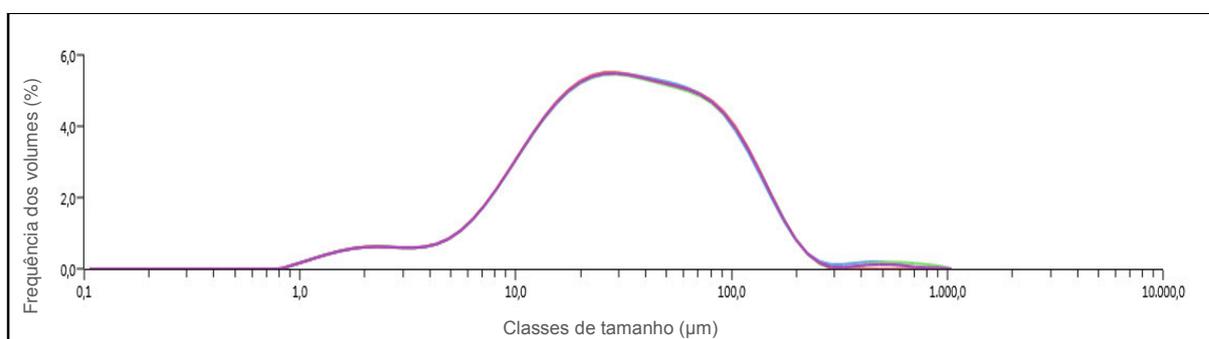
Figura 5.15 - Distribuição de partículas da hidroxiapatita antes da calcinação



Fonte: O próprio autor

A análise de distribuição de partículas após a calcinação indicou que a faixa de tamanhos estava também entre 1 μm e 600 μm , com 90% das partículas com até 111 μm , como mostrado na Figura 5.16.

Figura 5.16 - Distribuição do tamanho de partículas da hidroxiapatita após calcinação a 800°C/3h



Fonte: O próprio autor

CALIMAN (2011), encontrou partículas com tamanhos entre 0,1 e 100 μm . Para GOUVEIA (2008) os tamanhos médios ficaram entre 18 e 27 μm dependendo dos parâmetros de síntese.

Assim como encontrado por COSTA et al (2009), a calcinação aumentou ligeiramente o tamanho do cristal.

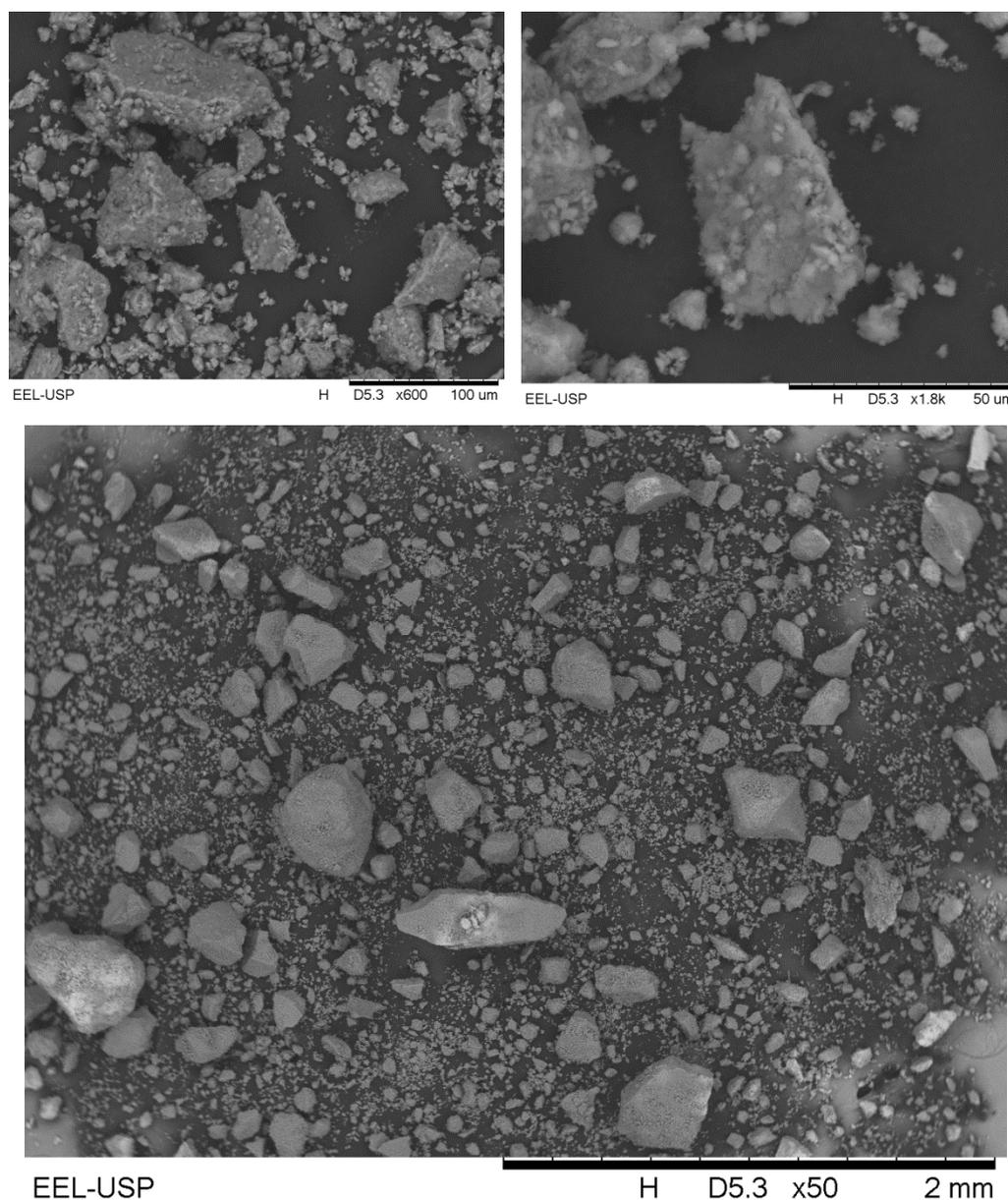
A diferença dos valores encontrados entre este trabalho e os trabalhos citados, provavelmente foi causada pelo tamanho do pó da casca de ovo. Caso o objetivo fosse obter partículas de hidroxiapatita menores, uma solução seria utilizar um meio mais eficiente de moagem da casca de ovo. Outras soluções é tratar o pó

depois da síntese, moendo a hidroxiapatita e utilizando métodos para diminuir a aglomeração natural do pó como ultra-som e agentes dispersantes (FILHO, 2006).

5.5.3. Microscopia eletrônica de varredura da hidroxiapatita para a síntese realizada a 60°C

As imagens para a hidroxiapatita não calcinada são mostradas na Figura 5.17.

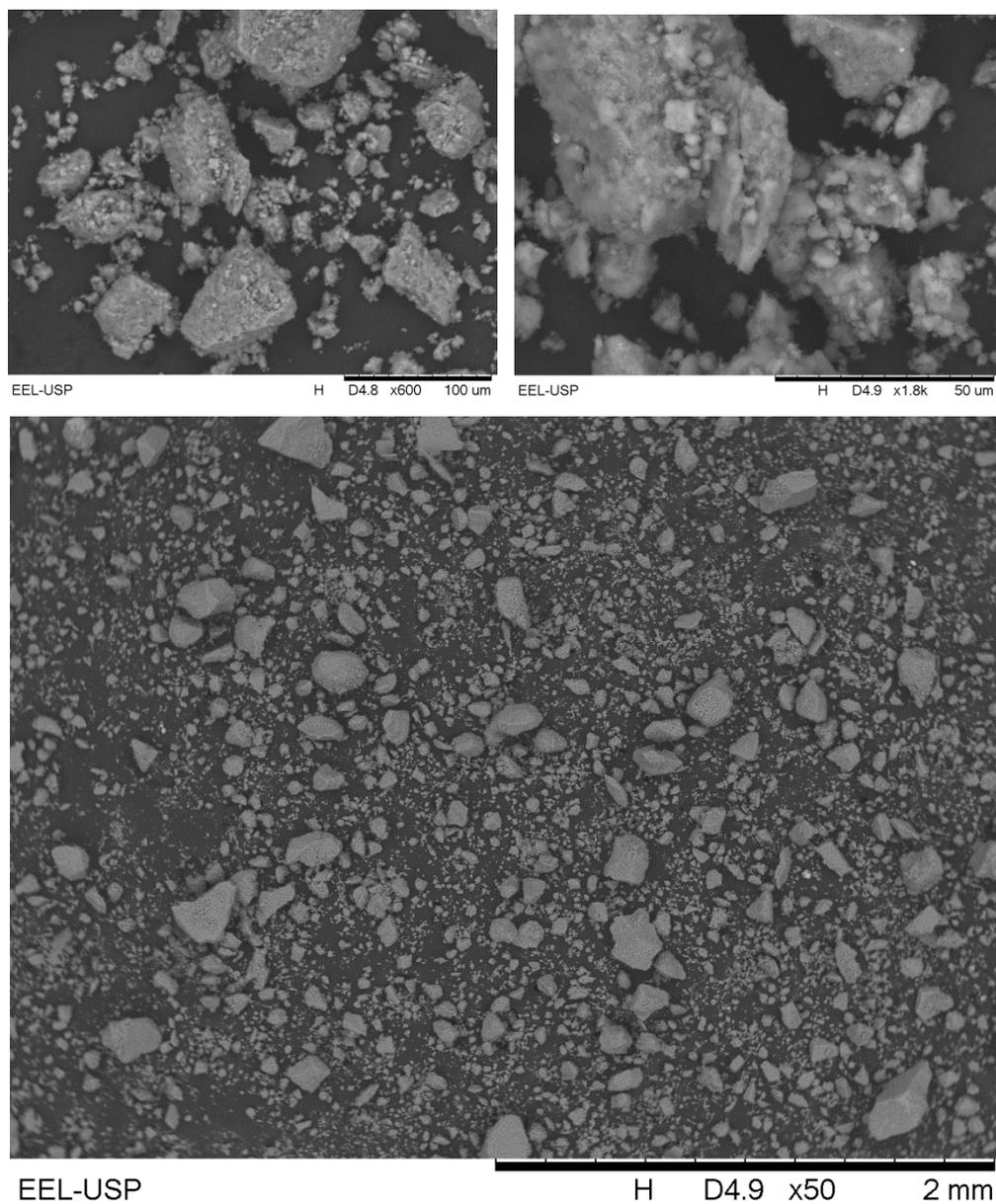
Figura 5.17 - Imagens da hidroxiapatita não calcinada



Fonte: O próprio autor

As imagens obtidas para a hidroxiapatita sintetizada a 60°C e calcinada a 800°C por 3 horas são mostradas na Figura 5.18.

Figura 5.18 - Imagens da hidroxiapatita calcinada



Fonte: O próprio autor

As imagens obtidas a partir do MEV mostram partículas grandes, angulares e aglomeradas. Na literatura a hidroxiapatita sintetizada pelo método de precipitação produz um material aglomerado com geometria angular e heterogênea (VALENTE, 1997).

6 CONCLUSÃO

A casca de ovo de galinha é constituída majoritariamente por carbonato de cálcio, fato que possibilita o reaproveitamento deste resíduo para diversos destinos.

A calcinação da casca de ovo decompõe o carbonato de cálcio em óxido de cálcio e a suspensão do óxido em água permite sua utilização como matéria-prima para a síntese de hidroxiapatita.

A alteração da temperatura entre 25°C e 60°C na síntese por via úmida, não proporcionou mudanças nos produtos obtidos, portanto, nestas condições, a síntese à temperatura ambiente é a mais indicada, pois diminui a etapa de aquecimento e assim evita o consumo de recursos elétricos e reduz o custo da produção.

Após a calcinação a hidroxiapatita apresentou maior cristalinidade. Esta propriedade juntamente com o tamanho de partícula são parâmetros que precisam ser avaliados dependendo do uso a ser feito. No caso da utilização em implantes, o composto precisa ter compatibilidade com o organismo e ser reabsorvível a uma taxa que permita a reestruturação do osso, a cristalinidade e o tamanho tem forte influência nessas situações.

Portanto a casca de ovo de galinha é um resíduo que pode ser reaproveitado para a produção de hidroxiapatita, agregando valor a um material que seria descartado e transformando-o em biomaterial com diversas aplicações em áreas como medicina e meio ambiente.

ANEXO A

SIGMA-ALDRICH
Q

200000+ PRODUCTS ▾
500+ SERVICES ▾
Featured INDUSTRIES ▾
Hello, Sign in. ACCOUNT ▾
24/7 SUPPORT ▾
0 Items ORDER ▾

[Brazil Início](#) > 289396 - Hydroxyapatite

289396 ALDRICH

Hydroxyapatite

reagent grade, powder, synthetic

Synonym: Calcium hydroxyphosphate, Calcium phosphate tribasic, HAp, Hydroxylapatite, Tribasic calcium phosphate

MSDS
 SIMILAR PRODUCTS

CAS Number [12167-74-7](#) | Linear Formula [\[Ca₅\(OH\)\(PO₄\)₃\]_x](#) | Molecular Weight [502.31](#) | EC Number [235-330-6](#)

MDL number [MFCD00010904](#) | PubChem Substance ID [24857195](#)

POPULAR DOCUMENTS: [RAMAN FTIR \(PDF\)](#)

Ca₅(OH)(PO₄)₃

Compra ▾
Documentação & Segurança
Artigos e Protocolos 1
Artigos Revisados por Colegas 37

Propriedades

grade	reagent grade
form	powder
	solid
mp	1100 °C(lit.)
solubility	H ₂ O: insoluble(lit.)

Disponibilidade e Preços

SKU - Tamanho da Embalagem	Disponibilidade	Preço (BRL)	Quantidade
289396-25G	✔ 1 left in stock. Order soon. - DE	552.00	<input type="text" value="0"/>
289396-100G	✔ Disponível para enviar no 13.01.2015 - DE	1,784.00	<input type="text" value="0"/>

Bulk orders? ADICIONAR AO CARRINHO >

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ARAUJO, T. S. **Produção de Hidroxiapatita Pura e Dopada para Aplicação em Biosensores**. 2006. 102f. Dissertação (Mestrado em Física da Matéria Condensada) - Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, 2006. Disponível em: <<http://200.17.141.35/npgfi/documentos/dissertacoes/Tatiana.pdf>>. Acesso em 25 Nov. 2014.

ARAUJO, M. S. et al. Síntese e caracterização de hidroxiapatita carbonatada obtida pelo método de precipitação. **Congresso Latino Americano de Órgãos Artificiais e Biomateriais**. Natal, Rio Grande de Norte, 2012.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CERÂMICA. **Informações Técnicas - Definição e Classificação**. s.d. Disponível em: <<http://www.abceram.org.br/site/index.php>>. Acesso em 15 Mar. 2014.

BEZERRA, H. M.; SILVA, T. A. da; LELLO, B. C. Di. Aproveitamento da casca de ovo para a síntese de compostos inorgânicos. **Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia**, Nilópolis, p.12-13, 2012. Disponível em <<http://ifrrj.edu.br/sites/default/files/webfm/images/Ci%C3%AAncias%20Exatas%20e%20da%20Terra.pdf>>. Acesso em 26 Nov. 2014.

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. Disponível em <http://propemm.vi.ifes.edu.br/wp-content/uploads/2012/05/S%C3%ADntese-e-caracteriza%C3%A7%C3%A3o-de-Hidroxiapatita-obtida-a-partir-da-casca-de-ovo-de-avestruz_Lorena-Batista.pdf>. Acesso em 13 Mar. 2014.

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

<<<http://cct.ufcg.edu.br/revista/index.php/REMAP/article/viewFile/105/123>>.

Acesso em 27 Out. 2014.

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. Disponível em: <<http://www.osseocon.com.br/images%5C3.pdf>>. Acesso em 10 de Out. 2014.

FILHO, A. A. M. Síntese e caracterização de hidroxiapatita e compósitos a partir de matéria-prima reciclada. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) - Escola de Minas. Rede Temática em Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2006. Disponível em: <<http://www.redemat.ufop.br/arquivos/teses/2006/sintese%20e%20caracterizacao.pdf>>. Acesso em 5 de Out. 2014.

GOUVEIA, D. S. Obtenção de pós nanométricos de hidroxiapatita sintetizados com magnésio utilizando ultra-som. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear - Materiais) - Instituto de Pesquisas energéticas e nucleares, Autarquia associada à Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.

GUASTALDI, A. C.; APARECIDA, A. H. Fosfatos de cálcio de interesse biológico: importância como biomateriais, propriedades e métodos de obtenção de recobrimentos. **Quím. Nova**, v.33, n.6, p. 1352-1358, 2010. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/qn/v33n6/25.pdf>>. Acesso em 30 Mai. 2014.

Indicadores IBGE. **IBGE**, 2014. Disponível em: <<http://www.ibge.gov.br/>>. Acesso em 19 Abr. 2014.

IONASHIRO, M. Giolito. **Fundamentos da termogravimetria, Análise térmica diferencial e Calorimetria exploratória diferencial**. São Paulo: Giz Editorial, 2004.

KAY, M. I. et al. Crystal Structure of Hydroxyapatite. **Nature** v. 204, p.1050-1055, 1964.

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.

Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0100-40422000000400015&script=sci_arttext>. Acesso em 30 Ago. 2014.

Malvern Instruments Ltd. *Mastersizer 3000E*. Disponível em: <<http://www.malvern.com/br/products/product-range/mastersizer-range/mastersizer-3000e/>>. Acesso em 03 Nov. 2014.

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

MAVROPOULOS, E., et al. A ciência e tecnologia das biocerâmicas. **Revista do CBPF (Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas)**. (s.d.), p- 54, 55, 56. Disponível em: <<http://www.cbpf.br/RevistaCBPF/pdf/BioMat.pdf>>. Acesso em 20 Set. 2014.

Mineral Powder Diffraction File - Data book. International Centre For Diffraction Data, 1986.

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.

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. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/rounesp/v43n2/1807-2577-rounesp-43-02-00119.pdf>>. Acesso em 30 Out. 2014.

PEREIRA, J. G., et al. Termogravimetria: Um novo enfoque para a clássica determinação de cálcio em cascas de ovos. **Química Nova**, São Paulo, v. 32, n.6, p. 1661-1666, 2009. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422009000600052> Acesso em 10. Out. 2014.

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.

REBELO, A. H. S. **Preparação de hidroxiapatita nanométrica com características adequadas ao processamento coloidal para aplicações biomédicas.** Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade de Aveiro, Portugal, 2006.

RIGO, E. C. S.; GEHRKE, S. A.; CARBONARI, M. Síntese e caracterização de hidroxiapatita obtida pelo método da precipitação. **Rev. Dental Press Periodontia Implantol**, Maringá, v.1, n.3, p. 39-50, 2007.

ROSA, A. L.; SHAREEF, M. Y.; NOORT, R. V. **Efeito das condições de preparação e sinterização sobre a porosidade da hidroxiapatita.** *Pesqui. Odontol. Bras.*, São Paulo, v. 14, n. 3, p. 273-277, 2000. Disponível em: <www.revistas.usp.br/pob/article/download/42826/46478>. Acesso em 01 Nov. 2014.

SANTOS, M. L. et al. Síntese de hidroxiapatita pelo método sol-gel utilizando precursores alternativos: nitrato de cálcio e ácido fosfórico. **Eclética Química**, v. 30, n.3, p. 29-35, 2005. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/eq/v30n3/26677.pdf>>. Acesso em 05 Dez. 2014.

SHACKELFORD, James F. *Ciência dos Materiais*. São Paulo: Pearson, 2010.

VALENTE, Magali de Campos. **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.

VEIGA, A.; MELLO, R.; BEQUE, T.; **Determinação de cálcio em cascas de ovos.** Universidade de Santa Maria - Santa Maria, Rio Grande de Sul, 2013.

VILAR, J. S.; SABAA-SRUR A. U. O; MARQUES, R. G. **Composição química da casca de ovo de galinha em pó.** Boletim do Centro de Pesquisa de Processamento de Alimentos - UFPR CEPPA, Curitiba, v.28, n.2, p. 247-254, 2010.

VOLKMER, Tiago Moreno. **Obtenção e caracterização de hidroxiapatita porosa pelo método gelcasting de espumas para uso como implantes.** 2006. f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2006.