



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA**  
**DEPARTAMENTO DE CIÊNCIA E ENGENHARIA DE**  
**MATERIAIS**

**TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO**

**SINTERIZAÇÃO A LASER DE HIDROXIAPATITA**

**POR**

**AMANDA SANTANA LIMA**

**São Cristóvão – Sergipe**

**Fevereiro de 2023**

**AMANDA SANTANA LIMA**

**SINTERIZAÇÃO A LASER DE HIDROXIAPATITA**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Departamento de Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Sergipe, como requisito para obtenção do título de Bacharel em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr<sup>a</sup>. Cristiane Xavier Resende

Coorientador: Prof. Dr. Ronaldo Santos da Silva

**São Cristóvão – Sergipe**


**Fevereiro de 2023**

**SINTERIZAÇÃO A LASER DE HIDROXIAPATITA**

**TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO EM ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**APRESENTADO EM FEVEREIRO DE 2023**

Banca Examinadora

  
\_\_\_\_\_  
Prof.<sup>a</sup>. Dr.<sup>a</sup>. CRISTIANE XAVIER RESENDE  
DCEM/Universidade Federal de Sergipe

  
\_\_\_\_\_  
MSc. DOUGLAS THAINAN MENDES  
DCEM/Universidade Federal de Sergipe

  
\_\_\_\_\_  
M.Sc. ELIANE PINHEIRO DA SILVA  
DCEM/Universidade Federal de Sergipe

SÃO CRISTÓVÃO – SERGIPE

FEVEREIRO DE 2023

Dedico este trabalho aos meus pais Josefa e João, ao meu irmão Tiago e ao meu namorado Jonas. Por estarem comigo, me incentivando e me apoiando nos bons e maus momentos, *amo vocês.*

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus pelo dom da vida e por ser a minha fortaleza sempre.

A minha orientadora, a prof. Dra. Cristiane e ao meu co-orientador, o prof. Dr. Ronaldo, pela orientação no presente trabalho, pelo apoio e confiança depositados em mim, e sem o qual este trabalho não teria sido realizado.

A minha avó Lena. Meus tios(as), em especial: Maria e Tereza. E os meus primos(as), em especial, minhas irmãs de coração Michele e Micaele, e a Juliana que dividiu a casa comigo nos últimos 4 anos e vivenciou a graduação ao meu lado, me apoiando e ajudando quando necessário. Meu muito obrigada pela paciência, força e distração nos meus melhores e piores momentos. É muito bom poder contar com vocês!

Aos meus amigos da vida: Alâine, Carla Mirele, Dayse Kelly, Edy César, Fátima, Henrique, Leticia, Monielly, Mylâine, Paula, Raquel e Willianne. Bons amigos são raros e valiosos e a vocês agradeço pelo bem que me fazem sempre.

Aos meus amigos da graduação: Ana Paula, Emanuel, José Antônio, Kaick, Laura Beatriz (e toda sua família), Luiara, Luis Fernando, Myllena, Paula Larissa e Raufe. Hoje, vejo que muito do que aprendi foi fora da sala de aula, ao lado de vocês. Por isso, agradeço a cada um pelas conversas de corredor, as cervejas compartilhadas e todos os erros e acertos que nos fizeram evoluir. Levarei-os para a vida!

A todos os colegas do grupo de Nanomateriais Funcionais, especialmente a Deyvid, Eliane, Emanuely, Jussara, Monyse e Rafael. Sou grata por estar adquirindo conhecimento ao lado de pessoas maravilhosas, vocês fazem toda diferença!

Aos secretários, Edinaldo e Anne pela ajuda nas questões burocráticas e impressões de documentos. A técnica, Shirlei por me auxiliar no laboratório e emprestar algumas vidrarias, além da companhia durante o almoço e ao pessoal da limpeza, seu Nilson e dona Núbia por toda gentileza e por todos os “bom dia”. Meu muito, obrigada.

A Douglas, Jaqueline e a Thacylla que me ajudaram a realizar as caracterizações no presente trabalho, sou eternamente grata pela ajuda de vocês.

Enfim, sem vocês, não daria para chegar até aqui.

## RESUMO

O desenvolvimento de novos materiais ou aprimoramento dos já existentes permitem a substituição de partes humanas danificadas, a exemplo do tecido ósseo. A demanda por materiais que possam atuar como substitutos ósseos se deve, principalmente, a presença de traumas, tumores, deformidades, degenerações, osteoporose e traumas oriundos de acidentes de trânsito e do próprio envelhecimento populacional. A hidroxiapatita,  $(Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2)$ , é um biomaterial muito usado como enxerto ósseo, principalmente por apresentar composição semelhante à parte inorgânica da matriz óssea. O presente trabalho teve como objetivo comparar a sinterização convencional da hidroxiapatita (HAP) com a sinterização a laser, pois essa técnica tem se mostrado bastante versátil para a obtenção de cerâmicas. A HAP foi sintetizada pelo método de co-precipitação e sinterizada por ambos os métodos, sendo que na sinterização a laser utilizou-se um laser de  $CO_2$  como fonte de aquecimento e diferentes potências foram utilizadas, originando as seguintes amostras: HAP25, HAP30, HAP35, HAP40, HAP45 e HAP50. As cerâmicas sinterizadas foram caracterizadas usando as técnicas de difração de raios X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV) e as suas densidades foram determinadas. Além disso, teste de molhabilidade foi realizado. As cerâmicas sinterizadas a laser e convencionalmente apresentaram como fase principal a HAP, contudo as amostras HAP40 e HAP50 sinterizadas a laser, apresentaram uma fase secundária não identificada. Em relação a energia de superfícies de todas as condições estudadas, pôde-se observar que não há diferença significativa entre elas. As cerâmicas sinterizadas usando o método convencional apresentaram densidade média de  $3,19 \text{ g/cm}^3$  e na faixa entre  $2,85$  a  $3,16 \text{ g/cm}^3$  na sinterização a laser. Ainda, observou-se que o aumento da potência promove uma maior densificação do corpo cerâmico, HAP. É importante observar que os valores de densidade obtida na sinterização convencional,  $3,19 \text{ g/cm}^3$ , é comparável a densidade obtida na sinterização a laser e com maior potencial (HAP50),  $3,16 \text{ g/cm}^3$ . Tal resultado sugere o potencial da sinterização a laser no processamento das cerâmicas e, em especial, dos fosfatos de cálcio.

**Palavras Chave:** Biomateriais, hidroxiapatita, laser de  $CO_2$ , sinterização a laser.

## ABSTRACT

The development of new materials or improvement of existing ones allows the replacement of damaged human parts, like bone tissue. The demand for materials that can act as bone substitutes is mainly due to the presence of trauma, tumors, deformities, degeneration, osteoporosis, and trauma, resulting from traffic accidents and population aging itself. Hydroxyapatite ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ) is a biomaterial widely used as a bone graft because it has a composition similar to the inorganic part of the bone matrix. The present work aimed to compare the conventional sintering of hydroxyapatite (HAP) with laser sintering, as this technique has proven to be quite versatile for obtaining ceramics. The HAP was synthesized by the co-precipitation method and sintered by both methods, and in the laser sintering a  $\text{CO}_2$  laser was used as a heating source and different powers were used, originating the following samples: HAP25, HAP30, HAP35, HAP40, HAP45 and HAP50. The sintered ceramics were characterized using X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM) techniques and their densities were determined. In addition, the surface wettability test was realized. The laser and conventionally sintered ceramics showed HAP as the main phase, however, HAP40 and HAP50 samples sintered by laser, presented an unidentified secondary phase. Regarding the surface energy of all the samples studied, it could be observed that there is no statistically significant difference between them. The ceramics sintered using the conventional method showed an average density of  $3.19 \text{ g/cm}^3$  and in the range of  $2.85$  to  $3.16 \text{ g/cm}^3$  in laser sintering. Furthermore, it was observed that the increase in potency promotes greater densification of the ceramic body, HAP. It is important to note that the density values obtained in conventional sintering,  $3.19 \text{ g/cm}^3$ , are compared to the density value obtained in laser sintering and with higher potential (HAP50),  $3.16 \text{ g/cm}^3$ . This result suggests the potential of laser sintering in the processing of ceramics and, in particular, calcium phosphates.

**Keywords:** Biomaterials, hydroxyapatite,  $\text{CO}_2$  laser, laser sintering.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Célula unitária da HAP [34]. .....	17
Figura 2 - Arranjo estrutural dos íons em torno do eixo c da HAP [37]. .....	17
Figura 3 - Ilustração dos fenômenos básicos no processo de sinterização. Adaptado de (Kang, 2004) [40]. .....	19
Figura 4 - Esquema ilustrando a Lei de Bragg [46]. .....	22
Figura 5 - Aparato experimental utilizado.....	26
Figura 6 - Esquema do aparato experimental para sinterização a laser [39]. .....	28
Figura 7 - Curva exemplificando a rampa do processo de sinterização a laser.....	28
Figura 8 - Difratogramas de raios X do pó de HAP a verde e pré-calcinado a 500°C/5h. ....	31
Figura 9 - Valores de ângulo de contato das cerâmicas sinterizadas no laser e convencionalmente. ....	34
Figura 10 - Valores de energia superficial das cerâmicas. ....	35
Figura 11 - Difratogramas de raios X das cerâmicas de HAP sinterizadas no forno e a laser.....	36
Figura 12 - Imagens de MEV da superfície (esquerda) e da fratura (direita) das cerâmicas sinterizadas no método convencional e a laser. a) e b) HAP25; c) e d) HAP30; e) e f) HAP35; g) e h) HAP40; i) e j) HAP45; k) e l) HAP50; m) e n) HAPFORNO. ....	38

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Tabela 1– Tipos de laser, seus comprimentos de onda e exemplos de aplicações. Adaptado de (Akinlabi et al., 2016) [44].....	21
Tabela 2 - Amostras e as respectivas potências.....	29
Tabela 3 - Amostras e a densidade relativa e real das cerâmicas. ....	32

## **LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS**

**HAP:** Hidroxiapatita

**DRX:** Difração de raios X

**MEV:** Microscopia eletrônica de varredura

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>Introdução.....</b>	<b>12</b>
<b>2</b>	<b>Objetivos .....</b>	<b>14</b>
<b>2.1</b>	<b>Objetivos específicos .....</b>	<b>14</b>
<b>3</b>	<b>Fundamentação Teórica .....</b>	<b>15</b>
<b>3.1</b>	<b>O uso da hidroxiapatita como enxerto ósseo.....</b>	<b>15</b>
<b>3.2</b>	<b>Sinterização.....</b>	<b>18</b>
<b>3.2.1</b>	<b>Sinterização convencional.....</b>	<b>18</b>
<b>3.2.2</b>	<b>Sinterização a laser .....</b>	<b>20</b>
<b>3.3</b>	<b>Difração de raios X.....</b>	<b>22</b>
<b>3.4</b>	<b>Microscopia eletrônica de varredura .....</b>	<b>23</b>
<b>4</b>	<b>Revisão da literatura .....</b>	<b>24</b>
<b>5</b>	<b>Materiais e Métodos .....</b>	<b>26</b>
<b>5.1</b>	<b>Síntese da hidroxiapatita .....</b>	<b>26</b>
<b>5.2</b>	<b>Sinterização.....</b>	<b>27</b>
<b>5.2.1</b>	<b>Sinterização convencional.....</b>	<b>27</b>
<b>5.2.2</b>	<b>Sinterização a laser .....</b>	<b>27</b>
<b>5.3</b>	<b>Técnicas de caracterização .....</b>	<b>29</b>
<b>5.3.1</b>	<b>Difração por raios X.....</b>	<b>29</b>
<b>5.3.2</b>	<b>Medidas de densidade .....</b>	<b>29</b>
<b>5.3.3</b>	<b>Ensaio de molhabilidade .....</b>	<b>30</b>
<b>5.3.4</b>	<b>Microscopia eletrônica de varredura.....</b>	<b>30</b>
<b>6</b>	<b>Resultados e Discussões .....</b>	<b>31</b>
<b>6.1</b>	<b>Síntese da hidroxiapatita .....</b>	<b>31</b>
<b>6.2</b>	<b>Caracterização microestrutural da hidroxiapatita sinterizada.....</b>	<b>31</b>
<b>7</b>	<b>Conclusões.....</b>	<b>40</b>
<b>8</b>	<b>Referências bibliográficas.....</b>	<b>41</b>

## 1 Introdução

Diversos estudos têm sido realizados visando a substituição de partes humanas, o que se reflete no número crescente de pesquisas com essa temática, cujo objetivo é desenvolver novos materiais ou aprimorar os já existentes para que possam atender a essa demanda. Esse grupo de materiais são nomeados de biomateriais, os quais no corpo humano assumem a função de promover a formação de um novo osso ou tecido para ajudar na cicatrização/substituição do local afetado. Em geral, os biomateriais são classificados em: metálicos, cerâmicos, poliméricos e compósitos [1]. Nas áreas médicas e odontológicas as cerâmicas aplicadas como biomaterial estão sendo utilizadas para substituição de juntas de quadris e de fêmur, vértebras e estruturas dentárias [2, 3], e na enxertia óssea. Os enxertos ósseos são implantes que são classificados conforme a sua composição estrutural, origem, método de conservação e forma de apresentação [4]. Um material cerâmico que é bastante estudado para essas aplicações é a Hidroxiapatita (HAP) que, devido a sua estrutura formada de fosfato de cálcio, apresenta composição semelhante à da matriz óssea, sendo assim biocompatível [5, 6].

A hidroxiapatita quando sintetizada pode apresentar estrutura porosa ajudando a fornecer cálcio e acelerar o processo da formação do tecido, visto que, a porosidade possibilita a ligação entre a interface da HAP e o tecido vivo. Esta é utilizada como revestimento em implantes de ligas metálicas; peças pequenas, nos locais onde os implantes não serão submetidos a carregamento mecânico, por exemplo, em implantes de ouvido médio, etc [7, 8]. Por outro lado, quando a HAP apresenta baixa porosidade, densa, devido à compactação e sinterização de pós obtidos através de métodos de síntese por meio ácidos e básicos, pode ser utilizada como material de preenchimento ósseo em odontologia e ortopedia [9].

Os principais métodos utilizados na síntese da HAP são: via úmida, via seca, hidrotermal e sol-gel [10]. Adicionalmente, nas últimas décadas a luz laser tem possibilitado uma grande variedade de aplicações devido às suas características de monocromaticidade, colimação e coerência. Atualmente ela vem sendo utilizada com diferentes objetivos: na medicina [11, 12], como auxílio a cirurgias e em melhoramentos estéticos; na indústria [13], como equipamento de corte e soldagem; e na área de processamento de materiais, como por exemplo, para a sinterização de materiais cerâmicos [14 - 24], cristalização superficial, texturização e produção de materiais vítreos [25 - 27], tratamentos térmicos de superfícies [28, 29], dentre outros.

Portanto, a técnica de sinterização a laser tem se mostrado bastante versátil para a obtenção de cerâmicas com propriedades diversas. Neste sentido, se faz necessário o estudo e a caracterização microestrutural de cerâmicas de HAP sinterizadas a laser.

## **2 Objetivos**

O presente estudo teve como objetivo a sinterização a laser e a caracterização microestrutural de hidroxiapatita.

### **2.1 Objetivos específicos**

- Sintetizar a hidroxiapatita pelo método da co-precipitação;
- Sinterizar convencionalmente cerâmicas de hidroxiapatita;
- Sinterizar a laser cerâmicas de hidroxiapatita;
- Realizar a caracterização microestrutural de cerâmicas de HAP.

### 3 Fundamentação Teórica

#### 3.1 O uso da hidroxiapatita como enxerto ósseo

Os enxertos ósseos são definidos de acordo com: (i) sua composição estrutural-esponjoso, cortical ou corticoesponjoso; (ii) origem: autógenos, o tecido ósseo é retirado do indivíduo e implantado no mesmo; alógenos ou homólogos, o doador e o receptor são indivíduos diferentes, no entanto da mesma espécie; xenógeno ou heterólogos, o tecido é colhido de um indivíduo e introduzido em outro de espécie diferente; aloplástico, o material é de origem sintética, ou seja, obtido no laboratório; (iii) método de conservação: fresco, congelado, liofilizado, desmineralizado, em mel, em glicerina ou em óxido de etileno; e (iv) forma de apresentação: em pó, gel, grânulos, tiras, blocos ou maciço [4, 30].

Dentre os enxertos ósseos com origens aloplásticas se destacam os materiais biocerâmicos, a exemplo do biovidro, fosfato de cálcio, com destaque para a hidroxiapatita [30, 31]. Geralmente, os biomateriais para enxertia óssea podem ser classificados como: osteogênicos, osteoindutores e osteocondutores. Os osteogênicos são responsáveis por estimular a formação óssea a partir das células transplantadas do tecido doador, diretamente a partir dos osteoblastos e osteócitos presentes nele. Os osteoindutores, são responsáveis pela indução e diferenciação das células mesenquimais em osteoblastos, estimulando de forma indireta o crescimento do tecido ósseo transplantado. Os materiais osteocondutores suportam a adesão e a migração das células mesenquimais e dos osteoblastos, atuando como “*scaffold*” e ajudando no processo de vascularização e cicatrização óssea [4, 31, 32]. Nesse cenário, a hidroxiapatita é considerada um material osteocondutor com ampla aplicação na área biomédica.

A apatita,  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F},\text{OH},\text{Cl})$ , fosfato natural mais abundoso da Terra, possui uma estrutura química que suporta diversas substituições, entre cátions e ânions, sendo uma de suas propriedades mais importante a possibilidade de incorporação de grande parte da tabela periódica em seu arranjo atômico [27]. A hidroxiapatita (HAP),  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ , variante da apatita, em meio fisiológico, é o principal componente mineral de ossos e dentes [28]. Por ser considerada um biomaterial, a HAP pode ser definida também como uma substância natural ou sintética, a qual é aplicada no reparo ou na substituição de tecidos ou órgãos do corpo [33]. Devido a grande semelhança química e cristalográfica com a estrutura do osso, a HAP sintética é classificada como uma substância bioativa, uma vez que, interage fortemente com o tecido ósseo

hospedeiro, em razão de suas propriedades a biocompatibilidade, osteocondução e atoxidade [29].

Um aspecto importante que tange a sua aplicação é sua porosidade, que permite a capacidade de adsorção de moléculas como proteínas, enzimas e aminoácidos, além de auxiliar na diminuição do peso e no fornecimento rápido de cálcio, apoiando processos histológicos, os quais irão favorecer o desenvolvimento de interações superficiais entre a HAP e o tecido vivo [34].

Dentre as propriedades possuídas pela hidroxiapatita [35], se destacam:

- Bioatividade: a HAP propicia a ligação química entre o implante e a área do organismo no qual foi implantado. Isto ocorre devido a semelhança química entre o material e os tecidos ósseos;
- Biocompatibilidade: o material, ao ser inserido no organismo, é tolerado, não apresentando resposta inflamatória grave. Caso ocorra degradação do mesmo, as substâncias resultantes deste processo não são danosas ao corpo humano;
- Biorreabsorção: a HAP é capaz de ser degradada, solubilizada ou fagocitada pelo organismo. Tal propriedade faz com que o material seja reaproveitado pelo organismo para reconstituir um novo tecido ósseo.

Sobre a sua estrutura cristalina, a HAP apresenta estrutura hexagonal com parâmetros de rede  $a = b = 9,43 \text{ \AA}$  e  $c = 6,88 \text{ \AA}$ . Apresenta densidade de  $3,16 \text{ g/cm}^3$  e a razão  $\text{Ca/P} = 1,67$ , a qual pode variar entre valores próximos de 1,5 e 2,0. Sua célula unitária (Figura 1) possui dez íons de cálcio ocupando duas posições cristalográficas diferentes, sendo elas sítios I e II, em colunas paralelas e formando a estrutura hexagonal, respectivamente [34].

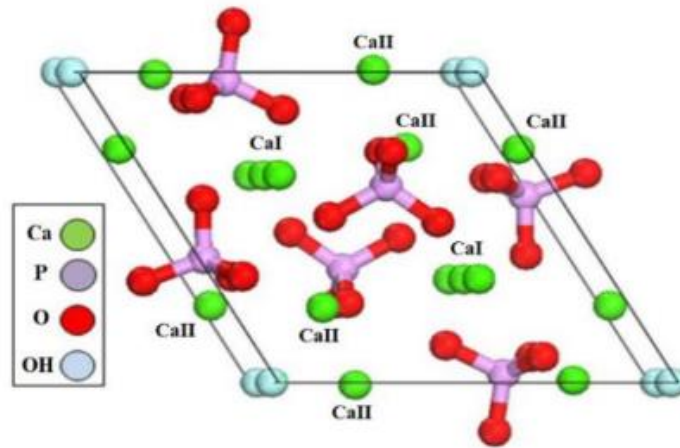


Figura 1- Célula unitária da HAP [34].

Em relação ao sítio I, tem-se que quatro íons  $\text{Ca}^{2+}$  se apresentam alinhados em colunas, localizando-se ao redor de seis átomos de oxigênio, os quais pertencem a diferentes tetraedros dos grupos  $\text{PO}_4^{3-}$ . Para o sítio II, por sua vez, tem-se que seis íons  $\text{Ca}^{2+}$  formam dois triângulos equiláteros perpendiculares à direção  $c$  da estrutura. Os grupos hidroxilas (OH) se encontram de forma desordenada acima e abaixo dos triângulos que os íons cálcio formam [27, 36]. Na Figura 2 está representado o arranjo estrutural dos átomos cálcio, fósforo, hidrogênio e oxigênio ao longo de um dos eixos da célula da HAP.

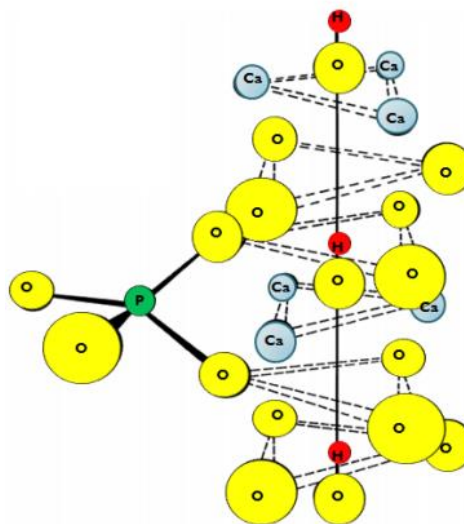


Figura 2 - Arranjo estrutural dos íons em torno do eixo  $c$  da HAP [37].

## 3.2 Sinterização

### 3.2.1 Sinterização convencional

Dentre os processos mais importantes no processamento de materiais cerâmicos, destaca-se a sinterização, na qual um grupo de partículas é transformado em um objeto coeso que possui boa resistência mecânica. Ainda, por meio desse processo é possível controlar a densidade e a microestrutura dos corpos cerâmicos, ajustando as variáveis do processo, tais como, a temperatura. A energia superficial das partículas é a força motriz para o processo de sinterização através do crescimento de grão e substituição da interface sólido-gás por sólido-sólido [38, 39].

Existem três principais tipos do processo de sinterização, sendo eles a sinterização no estado sólido para materiais cristalinos, a sinterização de materiais amorfos e a sinterização em fase líquida em materiais cristalinos, onde se tem como resultado final, para qualquer desses tipos de sinterização, a difusão de massa entre partículas e o aumento da densidade da amostra cerâmica [38, 39].

Como já mencionado, para que aconteça a sinterização, necessita-se de uma força motriz, que pode ser expressa por  $\gamma A$ , onde  $\gamma$  é a energia superficial específica das interfaces (ou energia interfacial) e  $A$  é a área total superficial (ou área interfacial) [39, 40]. Assim, tem-se que:

$$\Delta(\gamma A) = (\Delta\gamma)A + \gamma(\Delta A) \quad (1)$$

Pela equação 1, existem duas formas de ocorrer a diminuição da energia interfacial (Figura 3): i) pela substituição da interface sólido-gás (superfície) por sólido-sólido, caracterizando a densificação ( $\Delta\gamma$ ); (ii) pela diminuição da área superficial e de interfaces do compacto, caracterizando o crescimento de grão ( $\Delta A$ ) [39, 40].

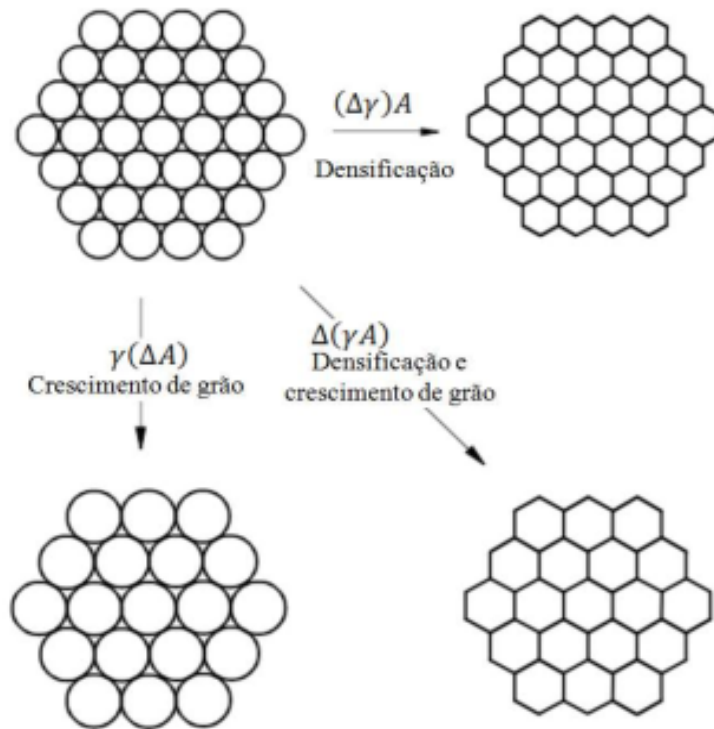


Figura 3 - Ilustração dos fenômenos básicos no processo de sinterização. Adaptado de (Kang, 2004) [40].

A sinterização possui três estágios, baseados na difusão de massa com diminuição da porosidade e do crescimento de grão: o inicial, intermediário e o final. O estágio inicial é a união de partículas adjacentes com a geração e crescimento significativo das regiões interfaciais, porém com baixa densificação, caracterizam o estágio inicial. O estágio intermediário, por sua vez, representa com a maior parte da densificação do pó compactado e com a redução da porosidade. Por último, no estágio final, tem-se a eliminação de resíduos de poros, crescimento do grão e o controle da microestrutura, o qual é feito pela interação dos poros com os contornos de grãos, com baixa densificação [38 - 41].

Para a realização do processo de sinterização, geralmente, utiliza-se um forno resistivo como fonte de aquecimento. Entretanto, nos últimos anos, a utilização de métodos de sinterização alternativos, como sinterização por spark plasma, micro-ondas, a laser, entre outros, vêm aumentando. A próxima seção abordará especificamente a sinterização a laser, objeto de estudo do presente trabalho.

### 3.2.2 Sinterização a laser

Os lasers vêm desempenhando um papel significativo no processamento de materiais nos últimos anos. O termo “LASER” é um acrônimo para “*light amplification by stimulated emission of radiation*”. A geração da luz laser é feita por meio de uma fonte de luz, sua amplificação, por sua vez, é gerada através de um processo denominado de emissão estimulada [39].

A emissão da luz laser está relacionada com transições de um elétron, em um átomo, de um estado de energia maior para um de menor energia. Inicialmente, tem-se a excitação de um átomo do estado fundamental para o estado excitado por meio da absorção de energia. Ao retornar ao estado fundamental, o átomo emite um fóton, o qual excita outro átomo, gerando uma emissão estimulada e em cadeia, onde o fóton incidente e o emitido possuem as mesmas características e estão em fase, resultando em um elevado grau de coerência [39, 42].

As propriedades da luz emitida por um laser se diferenciam das propriedades da luz gerada por fontes convencionais, sendo elas a monocromaticidade, alto grau de colimação e a coerência do feixe. A primeira é a propriedade de que todos os fótons apresentam o mesmo comprimento de onda. A colimação está relacionada ao fato de que todos os fótons possuem a mesma direção. A coerência, por sua vez, diz que sucessivas ondas da radiação estão em fase [39, 43].

Dentre os lasers utilizados no processamento de materiais, os lasers de CO<sub>2</sub> e Nd:YAG são os mais comuns. A principal diferença entre eles está no comprimento de onda, sendo o de CO<sub>2</sub> (10,6 μm) dez vezes maior do que o laser Nd:YAG (1,064 μm). Ao utilizar tais lasers no processamento de materiais, percebe-se a influência do comprimento de onda em seus comportamentos. Para exemplificar, materiais metálicos frios irão refletir grande parte das radiações de CO<sub>2</sub>. À medida que ocorre o aumento da temperatura do material, tem-se um aumento da taxa de absorção. Por outro lado, a radiação do laser Nd:YAG, em materiais metálicos frios, é melhor absorvida. Além disso, a absorção de cada laser é diferente para cada tipo de material de acordo com o comprimento de onda do laser [39, 44]. Alguns tipos de lasers são apresentados na Tabela 1 com seus comprimentos de onda e áreas de aplicação.

Tabela 1 - Tabela 1 – Tipos de laser, seus comprimentos de onda e exemplos de aplicações.

Adaptado de (Akinlabi et al., 2016) [44].

<b>Tipo de Laser</b>	<b>Comp. de Onda</b>	<b>Áreas de aplicação</b>
Monóxido de carbono (CO)	2,4-4 $\mu\text{m}$	Processamento de materiais (gravação, soldagem, etc.)
Fluoreto de hidrogênio	2,7-2,9 $\mu\text{m}$	Arma laser
Dióxido de carbono (CO <sub>2</sub> )	10,6 $\mu\text{m}$	Processamento de materiais, cirurgias, estética, etc.
Nd:YAG	1,064 $\mu\text{m}$	Processamento de materiais
Nd: Vidro	1,062 $\mu\text{m}$	Medida de velocidade e comprimento
Laser Dye	390-640 nm	Medicina, remoção de marca de nascimento
Excimer	193 nm	Cirurgia laser
Rubi	694,3 nm	Remoção de tatuagem e Holografia
Hélio-neon	632,8 nm	Holografia, espectroscopia
Argônio	454,6 nm	Litografia, espectroscopia

Para um laser de CO<sub>2</sub>, em específico, tem-se que a formação da luz laser ocorre por meio do uso de uma mistura gasosa de CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> e He, onde o gás responsável pela geração da luz laser é o CO<sub>2</sub>, por isso o nome do sistema, já os demais gases estão presentes com o intuito de otimizar a eficiência do aparato. As moléculas de N<sub>2</sub> possuem como objetivo excitar eficientemente as moléculas de CO<sub>2</sub> para um estado vibracional adequado. As moléculas de He, por sua vez, são responsáveis por despolarizar níveis vibracionais médios para o menor nível de energia, além de melhorar a condução de calor para fora do ressonador, auxiliando na refrigeração do sistema [39, 45].

### 3.3 Difração de raios X

A técnica de difração de raios X, utilizada neste trabalho, é baseada na interação que ocorre entre o feixe de raios X e os planos de uma rede cristalina do material de estudo. Ao interagir com os planos da rede, os raios X tendem a ser difratados em todas as direções, entretanto, dependendo do arranjo atômico da amostra, os raios difratados podem sofrer tipos distintos de interações, sendo elas construtiva ou destrutiva. Na construtiva, tem-se a geração de um pico na curva de difração pois, caso, em uma mesma direção, a diferença de caminhos percorridos por dois raios paralelos, difratados por planos adjacentes, for dada por múltiplos inteiros do comprimento de onda do feixe incidente, ocorre uma interferência construtiva (Figura 4). O gráfico de DRX pode ser gerado ao mapear os ângulos e detectar em quais deles acontecem interferências construtivas. Tal mapeamento é feito pela lei de Bragg [39, 46], a qual é dada pela equação 2:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \quad (2)$$

Onde  $d_{hkl}$  é a distância entre dois planos adjacentes,  $\theta$  é o ângulo em que ocorre a interferência construtiva (ângulo de Bragg),  $n$  é um número inteiro e  $\lambda$  é o comprimento de onda do feixe de raios X incidente.

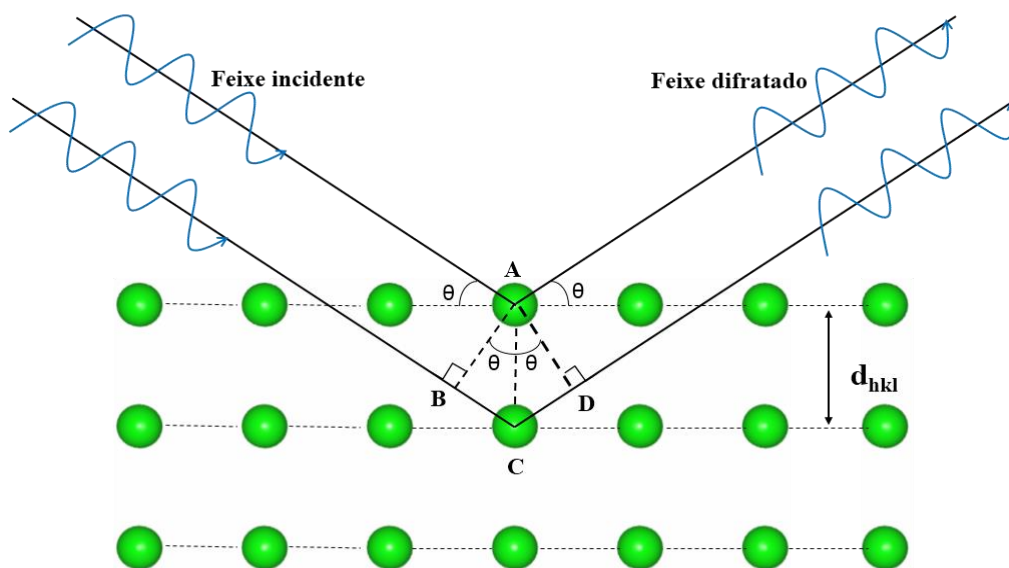


Figura 4 - Esquema ilustrando a Lei de Bragg [46].

### **3.4 Microscopia eletrônica de varredura**

A Microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma técnica utilizada com o objetivo de analisar a microestrutura das amostras através de imagens de alta resolução.

A interação do feixe de elétrons com a superfície da mostra, tem como resultado a emissão de várias radiações, tais como: elétrons secundários, elétrons retroespalhados, raios X característico, etc., que quando são captados da forma correta fornecem informações características sobre a amostra (topografia da superfície, composição química, informações cristalográficas, etc.). Os elétrons secundários são responsáveis pela formação da imagem, conseqüentemente, são os sinais de maior interesse, visto que fornecem informações sobre a topografia da amostra, advindas das imagens de alta resolução da superfície que foram obtidas [47].

#### 4 Revisão da literatura

Em relação à aplicação da sinterização a laser de hidroxiapatita, DABBAS *et al.* (2005) [48], observaram em seu estudo o uso da sinterização a laser em compósito de poliamida e polietileno com a hidroxiapatita para a aplicação na engenharia tecidual. Em seu trabalho foram feitas caracterizações para avaliar absorvidade de cada material pela técnica de espectros de infravermelho; possíveis mudanças da estrutura cristalina do material, a partir da técnica de difração de raios x e a topografia do compósito utilizando a técnica de microscopia de varredura. De acordo com os resultados, o compósito que possui a matriz de poliamida (PA2200) e 5% em massa da hidroxiapatita, durante o processo de sinterização a laser, apresentou maior facilidade no processamento, exigindo baixa potência do laser. Esse compósito apresentou uma microestrutura relativamente homogênea, além disso, a HAP apresentou boa aderência na matriz sinterizada. Com a análise de DRX pôde-se observar uma mudança estrutural na poliamida após o processo de sinterização, a qual saiu de uma estrutura semicristalina para amorfa, o que pôde ser associado as rápidas trocas de calor envolvidas no processo. Já em relação ao compósito de polietileno de alta densidade (PEAD) em 5% em massa de HAP, observou-se uma dificuldade durante o processamento a laser, que foi atribuído a deposição, compactação e sinterização dos pós, devido à presença de partículas irregulares. O material mostrou uma microestrutura homogênea e com alto grau de cristalinidade. Foi observado no DRX que após a sinterização a laser ocorreu uma diminuição da cristalinidade e isso também é explicado devido as rápidas trocas de calor do processo. E concluiu-se que, a técnica de sinterização a laser apresenta flexibilidade quanto a forma e os materiais utilizados, possibilitando a preparação de compósitos de interesse para a área biomédica.

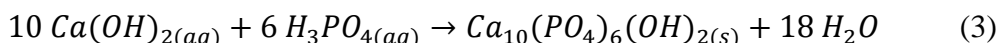
SOARES (2021) [49], observou em seu estudo sobre a deposição de hidroxiapatita sob aço inoxidável via manufatura aditiva com laser, através de dados da literatura, que a deposição de hidroxiapatita em aço 316L pode ser realizada por diferentes métodos: sol-gel, a laser, eletroférico ou vapor assistido por chamas. Apesar da deposição hidroxiapatita sobre aço inoxidável seja um processo consolidado, as deposições envolvendo lasers ainda necessitam de vários estudos, uma vez que, o volume de publicações é relativamente baixo. Como conclusão do seu estudo, notou que o processo de recobrimento de HAP em aço inoxidável 316L é consolidado e promissor. Que o compósito formado por esses materiais possui interação na interface, gerando resultados satisfatórios quando utilizados nas condições que se é proposto. A técnica mostrou potencial para a fabricação de vários tipos de equipamentos, ou de recobrimentos. Por

fim, o recobrimento de aço inoxidável com hidroxiapatita possui diversas aplicações, podendo ter sua aplicação em próteses para diversas partes do corpo humano.

## 5 Materiais e Métodos

### 5.1 Síntese da hidroxiapatita

O método utilizado no presente trabalho para a produção do pó de hidroxiapatita,  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ , foi o de co-precipitação. Este método é baseado na reação entre uma fonte de fósforo com uma fonte de cálcio em um pH controlado, mantendo uma razão molar Ca/P de 1,67 [50]. A equação 3 descreve a reação estequiométrica utilizada na síntese da HAP.



Os reagentes utilizados para a síntese da HAP foram: hidróxido de cálcio (74,10g/mol - Dinâmica) e ácido fosfórico (98 g/mol- Sigma-Aldrich) com pureza de 95% e 85%, respectivamente. Os reagentes foram pesados em uma balança analítica Marte modelo AY220. O hidróxido de cálcio foi adicionado em um béquer que continha 100 mL de água destilada e, em seguida, a solução de ácido fosfórico foi gotejada lentamente com o auxílio de uma bomba peristáltica. A temperatura da síntese foi de 70 °C e o pH foi mantido em 10, com o uso de uma solução de hidróxido de potássio (56,11 g/mol - Dinâmica) com pureza de 90%. A síntese foi realizada sob agitação. O precipitado obtido foi envelhecido por 24h. Em seguida, o mesmo foi filtrado a vácuo utilizando uma bomba peristáltica com auxílio de um funil fixo a um *erlenmeyer* e lavado com água destilada para eliminação dos precursores remanescentes, até o pH estabilizar em 7,0 (Figura 5). Por fim, o precipitado foi seco na estufa por cerca de 24h à temperatura de 100 °C, macerado em almofariz de ágata e peneirado em 140 mesh. Finalizado o processo, foi obtido um pó fino e com coloração branca.



Figura 5 - Aparato experimental utilizado.

## **5.2 Sinterização**

### **5.2.1 Sinterização convencional**

Antes de ser feita a sinterização convencional o pó foi pré-calcinado na temperatura de 500°C/5h, logo depois, foi realizada a sinterização convencional, em forno elétrico e sem controle de atmosfera, como parâmetro comparativo ao processo de sinterização a laser. Para a sinterização, corpos cerâmicos cilíndricos de aproximadamente 1 mm de espessura por 4 mm de diâmetro foram conformados usando o processo de prensagem uniaxial aplicando uma carga de 60 Kgf/cm<sup>2</sup>. Em seguida, foi iniciado o processo de sinterização em forno elétrico em atmosfera aberta, seguindo uma taxa de aquecimento constante de 10 °C/min até a temperatura de 1200°C e tempo de patamar de 2h, onde foram sinterizados 10 corpos de prova.

### **5.2.2 Sinterização a laser**

Na sinterização a laser, foi utilizado um laser de CO<sub>2</sub> como fonte de calor. O laser de CO<sub>2</sub> (GEM 100L -10.6µm – Coherent) operou em modo contínuo, e o mesmo foi fixado no ponto central da amostra, variando de forma linear a densidade de potência incidente sobre a amostra a ser sinterizada.

Na Figura 6 é representado o aparato experimental utilizado para a sinterização, o qual é composto por um Laser de CO<sub>2</sub>, espelhos fixos revestido em alumínio para direcionar o feixe, que é focalizado por uma lente de seleneto de zinco (ZnSe). O corpo cerâmico é colocado a uma distância delimitada do ponto focal da lente, possibilitando o ajuste do diâmetro do feixe e a densidade de potência incidente sobre o corpo cerâmico. Neste trabalho a distância aplicada para a sinterização da amostra foi de 20 cm em relação a lente, determinada através de vários testes empíricos que foram efetuados.

Para a sinterização a laser é preciso definir a potência do laser (temperatura), velocidade de aquecimento e resfriamento, assim como o tempo de patamar. A Figura 7 ilustra a rampa utilizada na sinterização das cerâmicas de HAP.

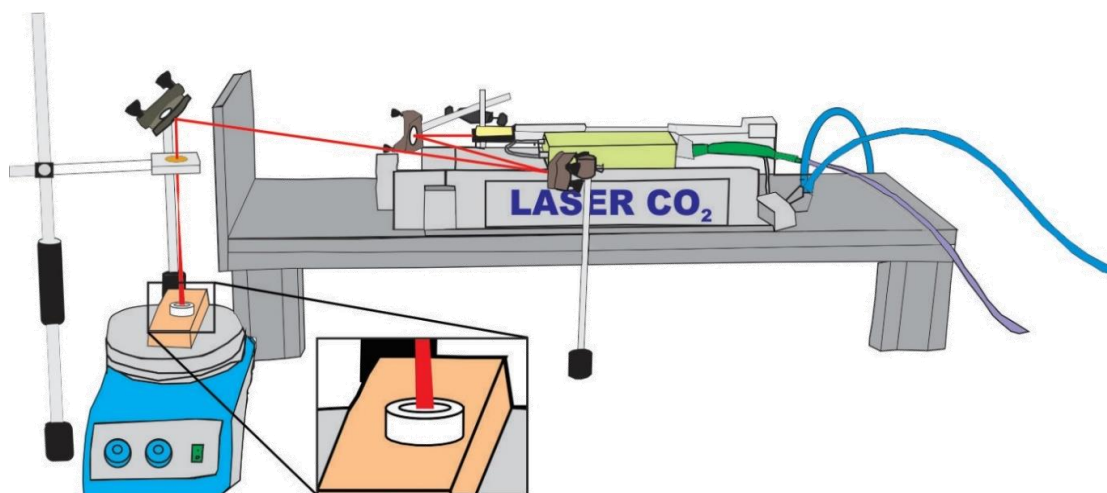


Figura 6 - Esquema do aparato experimental para sinterização a laser [39].

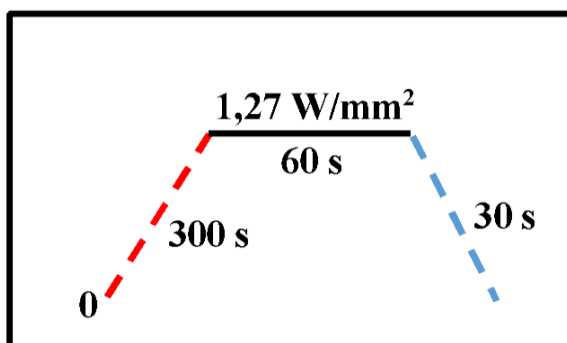


Figura 7 - Curva exemplificando a rampa do processo de sinterização a laser.

Da mesma forma que na sinterização convencional, os pós foram pré-calcinados na temperatura de 500°C/5h e, em seguida, foram compactados, por prensagem uniaxial usando 60 Kgf/cm<sup>2</sup>, em corpos cilíndricos de cerca de 1 mm de espessura por 4 mm de diâmetro.

No processamento a laser de cerâmicas, a heterogeneidade centro-borda do corpo cerâmico é um problema comum a ser enfrentado [17]. Como alternativa para a solução deste problema o grupo de pesquisa confeccionou uma base para a sinterização. Ela é produzida do mesmo material a ser sinterizado, e possui uma cavidade no centro da superfície para colocar a amostra. A partir da base, é possível ter uma redução do gradiente de temperatura entre o centro e borda da amostra, obtendo uma perda de calor menor para o ambiente, resultando numa melhor homogeneidade dos corpos cerâmicos. Vale ressaltar que o uso da base possibilita a redução da potência utilizada para a

sinterização, otimizando o processo de sinterização [51,52]. Na Tabela 2 estão representados as amostras e seus valores de potências.

Tabela 2 - Amostras e as respectivas potências.

<b>Amostra</b>	<b>Potência (W/mm<sup>2</sup>)</b>
<b>HAP25</b>	1,27
<b>HAP30</b>	1,45
<b>HAP35</b>	1,67
<b>HAP40</b>	1,84
<b>HAP45</b>	2,10
<b>HAP50</b>	2,20

Assim, todas as 120 amostras foram sinterizadas a laser com o auxílio da referida base.

### **5.3 Técnicas de caracterização**

#### **5.3.1 Difração por raios X**

As medidas foram realizadas em modo de varredura contínua no pó a verde, no pó calcinado a 500°C/5h e nas cerâmicas moídas após o processo de sinterização.

As medidas foram realizadas no difratômetro da SHIMADZU LabX XRD-6000, à temperatura ambiente, usando radiação Cu K $\alpha$ , a 40 kV/30 mA, velocidade de varredura 2°/min. A análise qualitativa das fases estudadas foi realizada utilizando o banco de dados do JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards, Swarthmore, USA).

#### **5.3.2 Medidas de densidade**

Foi utilizado o método de Arquimedes, onde o volume de um sólido pode ser medido através do empuxo sofrido por ele, quando submerso em um líquido de densidade conhecida, geralmente a água destilada. No caso de materiais porosos, o volume total é a soma do volume total do sólido com o volume de todas as porosidades contidas na amostra [53]. Assim, os valores de densidade podem ser obtidos a partir da equação 4, onde  $\rho_0$  é o valor da densidade da água.

$$\rho = \frac{m_{seca}}{m_{úmida} - m_{submersa}} \rho_0 \quad (4)$$

Para o cálculo das massas foi utilizada uma balança analítica Marte modelo AY220. Inicialmente mediu-se a massa seca ( $m_{seca}$ ) e, em seguida, a cerâmica foi mergulhada em água destilada a 100 °C por 2h, e depois colocada em água à temperatura ambiente por mais 24 horas. Foi retirado o excesso de água utilizando um papel absorvente umedecido, antes de medir a massa úmida ( $m_{úmida}$ ). Posteriormente, foi colocada a amostra sobre uma cesta de metal imersa em água destilada para determinar sua massa submersa ( $m_{submersa}$ ). Para a análise foram utilizadas 3 cerâmicas de cada condição e a massa de todas as cerâmicas foram medidas 3 vezes.

### 5.3.3 Ensaio de molhabilidade

Para a realização da medida utilizou-se um Microscópio Digital (Zoom 1600x Câmera 2.0 Mp Usb), em seguida, as imagens capturadas foram tratadas com o *software* ImageJ como intuito de obter os respectivos ângulos formado entre o líquido e a superfície das amostras. Nesse estudo foi utilizado como líquido padrão a água. Como forma de aumentar o contraste das imagens, utilizou-se luz LED acoplada a câmera e um fundo reflexivo. Todas as imagens foram capturadas no tempo ( $t = 0$  s). Foram utilizadas para a realização das análises 3 amostras de cada condição e os respectivos dados obtidos foram representados na forma de média  $\pm$  desvio padrão e, em seguida, submetidos a uma análise de variância de um fator (ANOVA) e teste post hoc de Tukey, levando em consideração significância de  $p < 0,05$ . Os valores de energia superficial foram determinados através da equação 5. Sendo,  $\gamma_{SV}$  a energia superficial,  $\gamma_{LV}$  a tensão superficial do líquido e  $\theta$  o ângulo formado entre a gota do líquido e a superfície sólida [54].

$$\gamma_{SV} = 0,25 * \gamma_{LV} [1 + \cos(\theta)]^2 \quad (5)$$

### 5.3.4 Microscopia eletrônica de varredura

Utilizou-se para a realização da medida um microscópio JSM-6510LV da Jeol do Centro Multiusuário de Nanotecnologia da UFS (CMNano UFS). Os corpos cerâmicos foram limpos em um banho de ultrassom por 5 min, fixados no porta amostra com fita dupla face de carbono e, em seguida, para tornar condutora a superfície dos mesmos realizou-se a deposição de uma camada fina de prata (~80 nm), pela técnica de *sputtering*.

## 6 Resultados e Discussões

### 6.1 Síntese da hidroxiapatita

Após a síntese, os pós foram pré-calcinado a 500°C/5h, visando reduzir sua umidade e eliminar demais resíduos orgânicos. Em seguida, foram realizadas as medidas de DRX no pó a verde, HAP, e no pré-calcinado, HAP500, (Figura 8). Os resultados de DRX apresentam que ambos os pós possuem a fase principal da  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  (PDF 074-0566), pois os principais picos que correspondem aos planos (002), (211), (112), (300), (130), (222), (213), com  $2\theta$  igual a: 25,9°; 31,7°; 32,2°; 33,9°; 39,8°; 46,7°; 49,5°, respectivamente, foram evidenciados. Além disso, nenhuma fase secundária foi detectada, o que sugere êxito na síntese desse fosfato de cálcio.

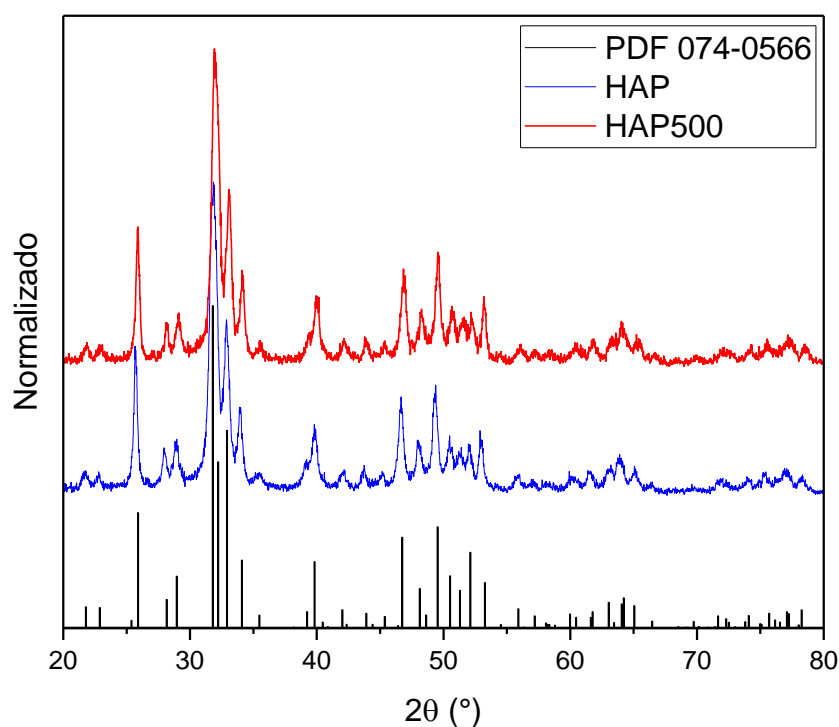


Figura 8 - Difratogramas de raios X do pó de HAP a verde e pré-calcinado a 500°C/5h.

### 6.2 Caracterização microestrutural da hidroxiapatita sinterizada

Nesta seção foi dada ênfase à influência da potência do laser na sinterização das cerâmicas de hidroxiapatita. As potências utilizadas e a densidade relativa e real das cerâmicas, medidas utilizando o método de imersão de Arquimedes, estão descritas na Tabela 3. Observa-se que a densidade relativa aumenta com o aumento da potência. Isso

pode ser explicado pela maior transferência de massa, que foi impulsionada pelo aumento na potência do laser, para as regiões vacantes (porosas) contribuindo para uma maior densificação da peça cerâmica. Esse efeito fica mais evidente ao compararmos as amostras de HAP25 com a de HAP50, as quais apresentam uma densificação de 90 e 99 %, respectivamente.

*Tabela 3 - Amostras e a densidade relativa e real das cerâmicas.*

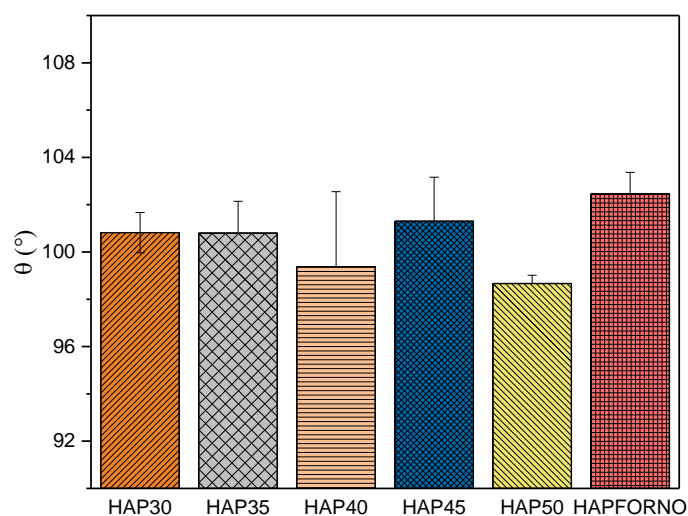
<b>Amostra</b>	<b>Densidade relativa (%)</b>	<b>Densidade real (g/cm<sup>3</sup>)</b>
<b>HAP25</b>	90 ± 1	2,85 ± 0,06
<b>HAP30</b>	95 ± 1	3,01 ± 0,07
<b>HAP35</b>	96 ± 1	3,02 ± 0,06
<b>HAP40</b>	99 ± 1	3,15 ± 0,06
<b>HAP45</b>	95 ± 1	3,00 ± 0,13
<b>HAP50</b>	99 ± 1	3,16 ± 0,07
<b>HAPFORNO</b>	99 ± 1	3,19 ± 0,11

Vale destacar que as condições de sinterização foram definidas através de vários testes, nos quais alguns parâmetros de sinterização foram avaliados, como: potência do laser, taxa de aquecimento e resfriamento, tempo de patamar, distância entre lente e amostra (diâmetro do feixe), etc. Outras características visíveis a olho nu, como: rigidez mecânica, presença ou não de trincas na superfície, fusão superficial, etc. também se constituem como informações relevantes e, portanto, foram consideradas no processo de otimização das condições das principais variáveis.

Após realizados vários testes, determinou-se que as condições utilizadas para a sinterização da amostra HAP25, por exemplo, foi: taxa de elevação da potência de 0,004 W/mm<sup>2</sup>s<sup>-1</sup> até a densidade de potência de 1,27 W/mm<sup>2</sup>, com patamar de 300s (etapa necessária para evitar a formação de trincas); em seguida a densidade de potência foi mantida em 1,27 W/mm<sup>2</sup> com tempo de patamar de 60s (etapa de sinterização); finalmente, a potência foi reduzida a 0 W seguindo uma taxa de 0,04 W/mm<sup>2</sup>s<sup>-1</sup>. Após a irradiação do primeiro lado, todo o processo foi repetido para a outra face da amostra, totalizando um tempo de sinterização de aproximadamente 7 minutos. As amostras sinterizadas a laser foram produzidas seguindo estas condições, variando apenas a densidade de potência conforme listado na Tabela 2.

Comparando o método de sinterização a laser com o de sinterização convencional, com base nos resultados apresentados na Tabela 3, podemos afirmar que as cerâmicas obtidas apresentaram densidade média de  $3,19 \text{ g/cm}^3$  no último método e na faixa entre  $2,85$  a  $3,16 \text{ g/cm}^3$  na sinterização a laser. É importante observar que os valores de densidade obtida na sinterização convencional,  $3,19 \text{ g/cm}^3$ , é comparável a densidade obtida na sinterização a laser e com maior potencial (HAP50),  $3,16 \text{ g/cm}^3$ . Tal resultado sugere o potencial da sinterização a laser no processamento das cerâmicas e, em especial, dos fosfatos de cálcio. Essa abordagem de sinterização se constitui num método promissor, podendo contribuir na redução de custo e tempo, ao compararmos com a sinterização convencional- que usa temperaturas relativamente altas ( $1200^\circ\text{C}$ ) e maior tempo (4 horas), condições usadas nesse trabalho- em oposição a sinterização a laser, cujo tempo máximo foi de aproximadamente 7 min. Vale salientar que não foi possível relacionar a temperatura de cada densidade de potência estudada, pois o aparato que continha o termopar estava quebrado. Também, é possível observar que a amostra HAP45 foge a regra de aumento de densidade a medida que a potência aumenta, devido a sua microestrutura em forma de placas apresentar vacâncias com espaçamentos maiores.

Na Figura 9, estão representados os valores de ângulo de contato, obtidos no ensaio de molhabilidade, para as amostras HAP30, HAP35, HAP40, HAP45, HAP50 e HAPFORNO. A amostra HAP25 não foi analisada por ter apresentado baixa densidade em comparação as demais amostras estudadas. Os dados estão apresentados como média  $\pm$  desvio padrão.



*Figura 9 - Valores de ângulo de contato das cerâmicas sinterizadas no laser e convencionalmente.*

Na Figura 9 observa-se que as amostras apresentam ângulos de contato maior que  $90^\circ$ , indicando que as forças coesivas existentes entre as moléculas de água superam as forças adesivas entre as moléculas de água e as amostras de HAP. Logo, podemos afirmar que tanto as cerâmicas sinterizadas a laser quanto as cerâmicas sinterizadas no forno possuem caráter hidrofóbico. AKAZAWA e UENO (2015) [55] em seu trabalho sobre filmes finos de hidroxiapatita notaram que conforme a temperatura de sinterização de ( $800$  ou  $900^\circ\text{C}$ ) aumenta, o ângulo de contato aumenta ( $80$ - $90^\circ$ ). HAO *et al.* (2009) [56] observou em seu trabalho o efeito da sinterização em matrizes de compritol® 888 ATO, destacando que o processo de sinterização aumenta o ângulo de contato do fármaco, diminuindo, dessa forma, a molhabilidade das superfícies dos comprimidos. Tais achados corroboram os resultados do presente trabalho, que apresentarem tal comportamento, provavelmente devido ao aumento das densidades de potência (temperatura) que faz com que as cerâmicas tenham uma maior densificação e, conseqüentemente, reduza a presença de poros fazendo assim, com que a adsorção da água não ocorresse.

A partir da equação (5), foram calculadas as energias superficiais das amostras HAP30, HAP35, HAP40, HAP45, HAP50 e HAPFORNO. Na Figura 10 estão apresentados os resultados.

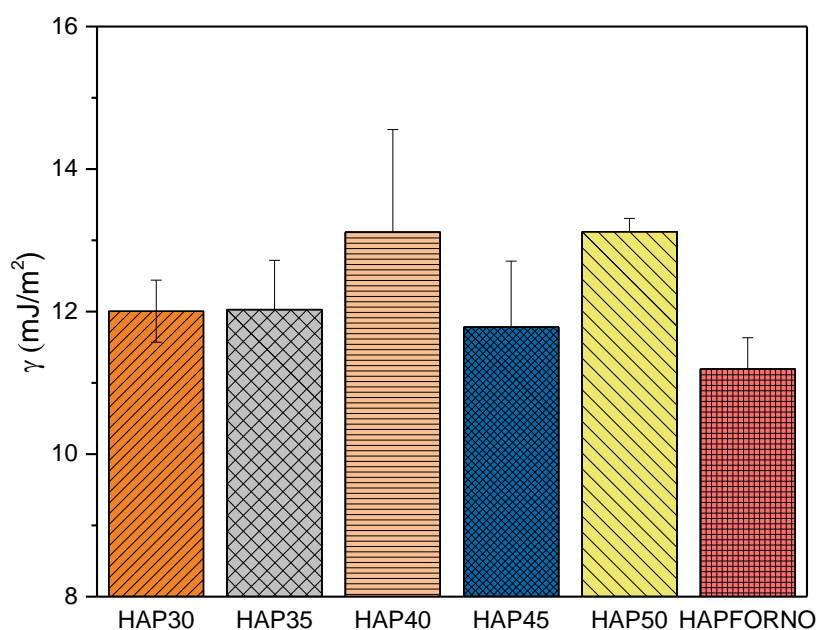


Figura 10 - Valores de energia superficial das cerâmicas.

Sabe-se através da equação (5), que a energia superficial é inversamente proporcional ao ângulo de contato. Logo, quanto maior os valores dos ângulos de contato das amostras, menor a energia superficial das mesmas. Por ser um material cerâmico, a HAP apresenta vacâncias, entretanto, quando sinterizado esse material apresentou alta densificação e, como consequência desse processo, observamos a diminuição da energia superficial das cerâmicas. Com base na análise estatística, as amostras não são diferentes pois a diferença estatisticamente significativa entre as amostras estudadas foi menor que 95 %, logo, a evolução da densidade de potência não influenciou na energia superficial das amostras neste estudo.

A Figura 11 apresenta os DRX das cerâmicas de HAP sinterizadas com o método convencional e a laser. As amostras HAP25, HAP40, HAP50 e HAPFORNO apresentaram fase indexada de  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  (PDF 074-0566). Entretanto, nas amostras HAP40 e HAP50 foi observada a presença de dois picos, não identificados, que pode ser proveniente de alguma contaminação durante o processo de sinterização a laser. O critério de escolha das amostras HAP25, HAP40, HAP50 sinterizadas no laser foi

devido aos seus valores de densidade de potência serem baixo, médio e alto, respectivamente. De certa forma, abrangendo todas as densidades de potência estudadas.

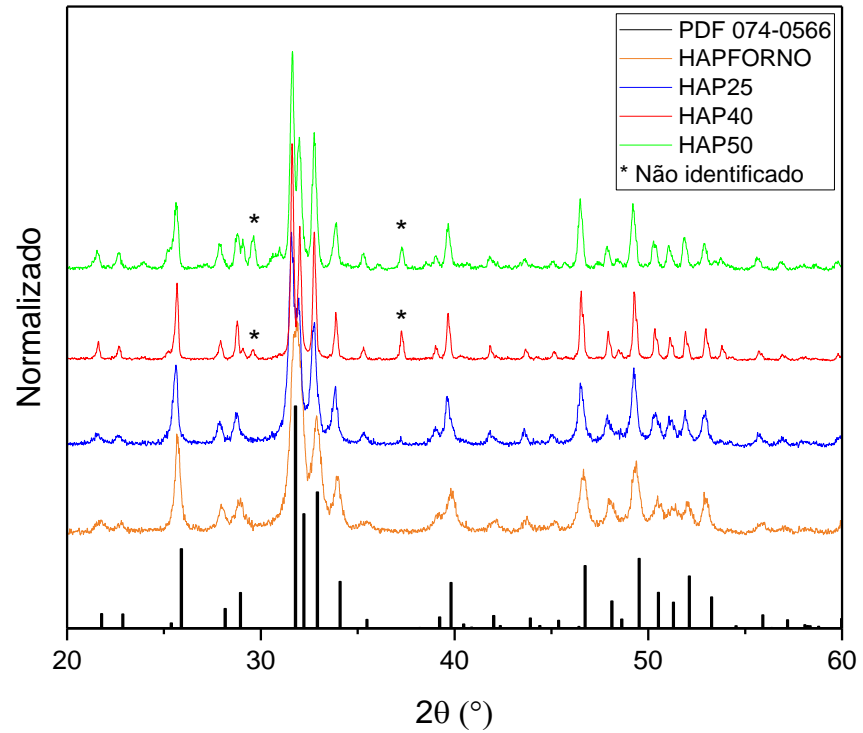
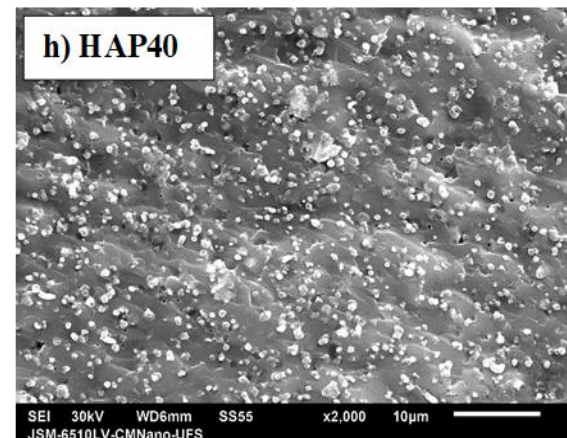
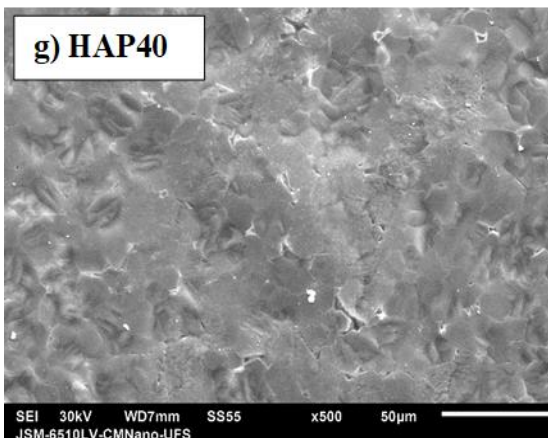
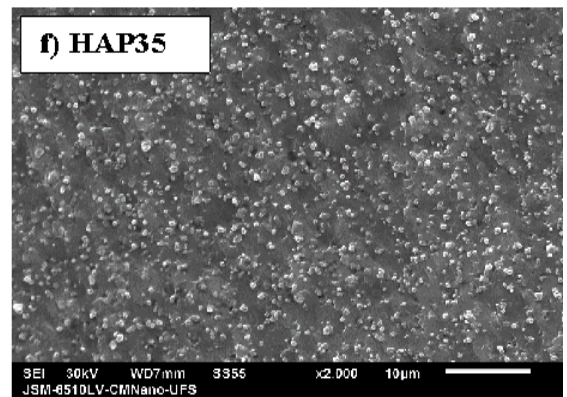
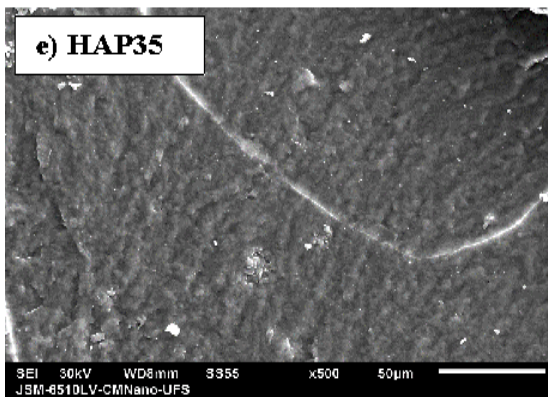
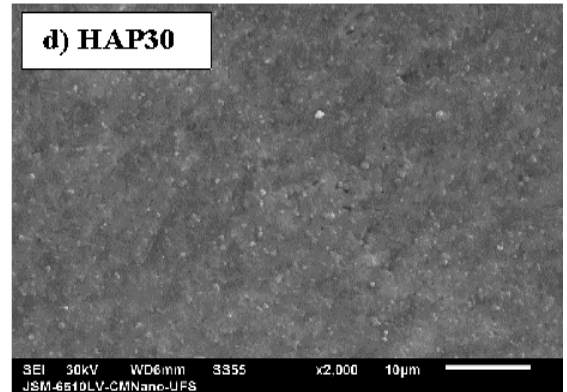
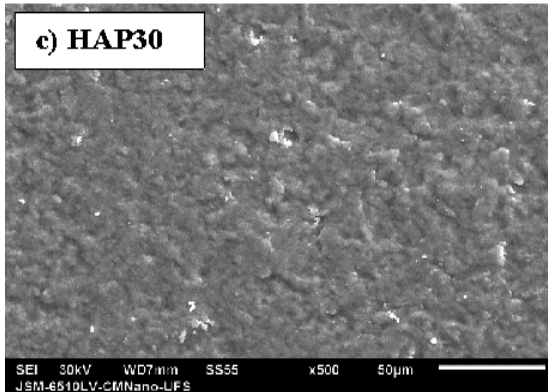
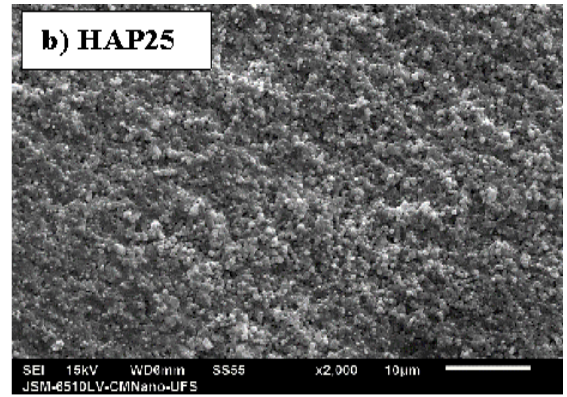
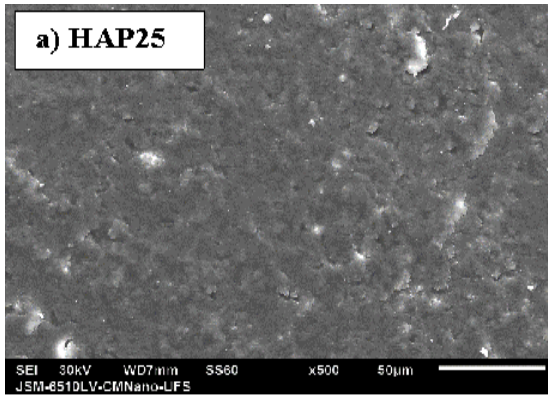
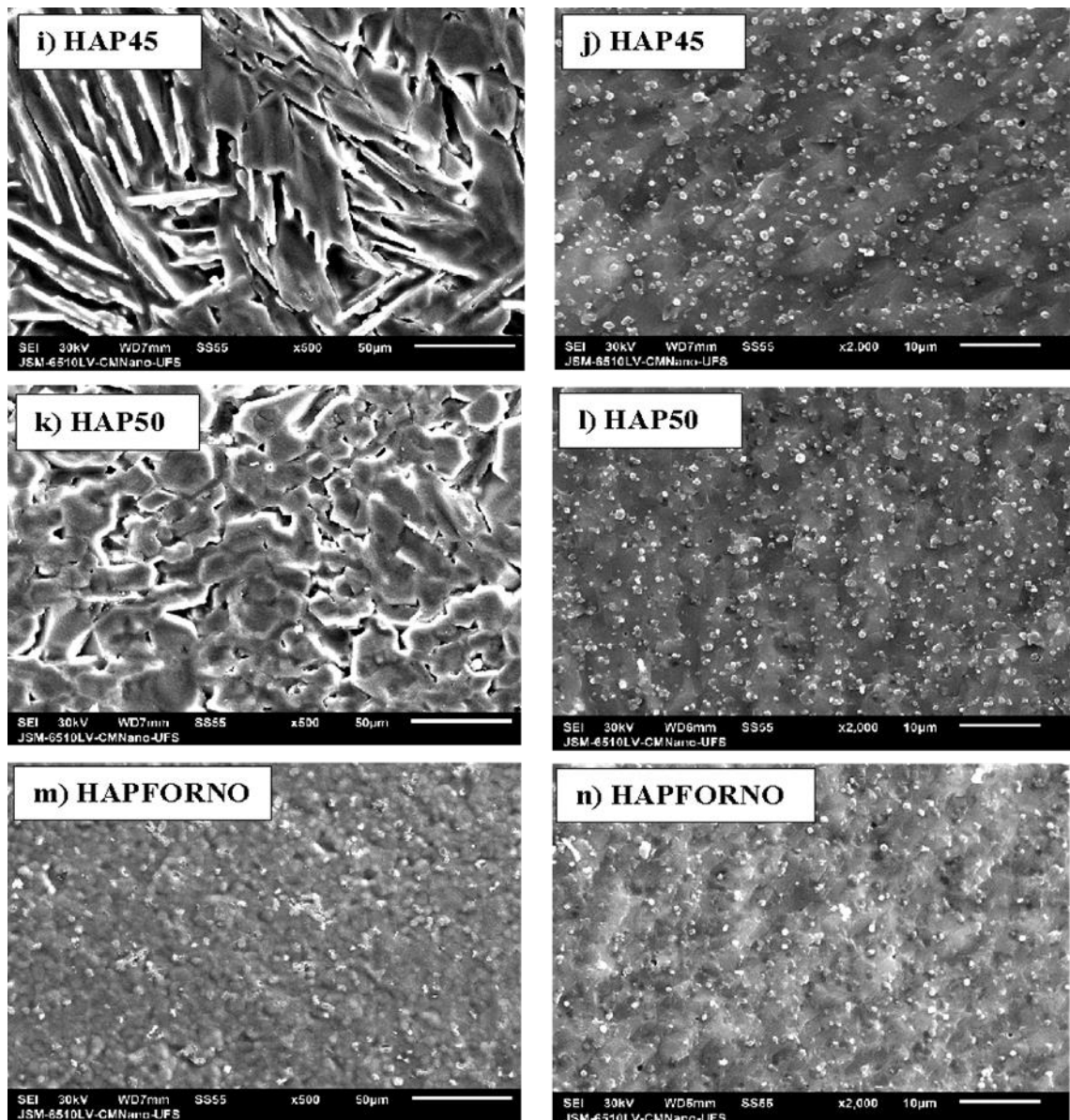


Figura 11 - Difrátogramas de raios X das cerâmicas de HAP sinterizadas no forno e a laser.

Para analisar a influência da variação de potência na microestrutura das cerâmicas sinterizadas por ambos os métodos, convencional e a laser, foram obtidas imagens no MEV tanto das superfícies dos corpos cerâmicos quanto das seções transversais dos mesmos, em modo de elétrons secundários (SE) (Figura 12).





*Figura 12 - Imagens de MEV da superfície (esquerda) e da fratura (direita) das cerâmicas sinterizadas no método convencional e a laser. a) e b) HAP25; c) e d) HAP30; e) e f) HAP35; g) e h) HAP40; i) e j) HAP45; k) e l) HAP50; m) e n) HAPFORNO.*

Foi observada uma boa homogeneidade microestrutural na superfície dos corpos cerâmicos. Ainda, as amostras também apresentam boa densificação, com a presença de poros superficiais, com exceção da HAP35, na qual foi observada a presença de trincas. Nas amostras HAP40, HAP45 e HAP50 observou-se o início de fusão com uma possível solidificação, formação de placas características da hidroxiapatita e aumento do tamanho do grão. Conforme já mencionado, todas as amostras foram sinterizadas nas mesmas condições variando somente a densidade potência do patamar (equivalente à temperatura

de sinterização). Analisando as imagens de fratura, observa-se que todas apresentam poros internos, resultante do rápido aquecimento/resfriamento, causando uma rápida contração das amostras e, conseqüentemente, fazendo com que os gases internos não sejam totalmente liberados durante a sinterização. Por fim são apresentadas as imagens de superfície (Figura 12m) e fratura (Figura 12n) da cerâmica sinterizada convencionalmente a 1200°C. Nota-se que a cerâmica apresenta boa densificação, homogeneidade microestrutural na superfície e poros internos.

## 7 Conclusões

Cerâmicas de hidroxiapatita foram sinterizadas usando dois métodos distintos para fins comparativos, método convencional e de sinterização a laser, com diferentes densidades de potência. Todas as cerâmicas exibiram a fase cristalina de  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ , sendo que as cerâmicas de HAP40 e HAP50, sinterizadas a laser, também apresentaram uma fase secundária.

As cerâmicas sinterizadas usando o método convencional apresentaram densidade média de  $3,19 \text{ g/cm}^3$  e na faixa entre  $2,85$  a  $3,16 \text{ g/cm}^3$  na sinterização a laser. Ainda, observou-se que o aumento da potência promove uma maior densificação do corpo cerâmico, HAP. É importante notar que os valores de densidade obtidos na sinterização convencional,  $3,19 \text{ g/cm}^3$ , são comparáveis a densidade obtida na sinterização a laser e com maior potencial (HAP50),  $3,16 \text{ g/cm}^3$ . Em relação a energia de superfícies de todas as condições estudadas, pôde-se observar que não há diferença significativa entre elas, sugerindo, em conjunto com as análises de MEV, que as amostras apresentam características estruturais e topográficas similares dentro da faixa de densidade de potência aplicada.

Ainda, com a análise das imagens obtidas no MEV, observou-se a influência da potência do laser, pois a medida que o potencial aumentava (aquecimento) a hidroxiapatita apresenta início de fusão com uma possível solidificação e, por seguinte, apresenta um aumento no seu tamanho de grãos. As cerâmicas sinterizadas por ambos os métodos, convencional e sinterização a laser, apresentaram microestrutura homogênea e densificação. Logo, com base nos resultados obtidos com a sinterização a laser, observa-se o potencial desse método no processamento das cerâmicas e, em especial, dos fosfatos de cálcio. Em comparação com a sinterização convencional, que usa temperaturas relativamente altas ( $1200^\circ\text{C}$ ) e maior tempo (4 horas), condições usadas nesse trabalho, a sinterização a laser se mostra mais efetiva, especialmente devido à redução no tempo de sinterização, que, nesse trabalho foi de aproximadamente 7 min.

## 8 Referências bibliográficas

1. SOARES, T. *Estudo da deposição de hidroxiapatita sobre aço inoxidável via manufatura aditiva com laser*. TCC (Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de São Paulo. São José dos Campos, p.43. 2021.
2. VIANA, J.R.; MACÊDO, A. A.M.; SANTOS, A.O., et al. *Análise comparativa da síntese de hidroxiapatita via estado sólido*. Revista Matéria, v.25, n.1, 2020.
3. Ishida, M. A., Volkmer, T.M., Santos, L.A. *Obtenção de hidroxiapatita cristalina por via úmida*. Congresso Brasileiro de Cerâmicas, São Pedro, p.1-18. jun. 2005.
4. BRANCO, A. C. *Estudo comparativo entre enxertos de hidroxiapatita e gesso paris na reparação óssea em calvária de ratos*. Dissertação (Mestre em Odontologia) – Universidade Federal da Paraíba. João Pessoa, p.73. 2011.
5. DOROZHKIN, S. *Calcium Orthophosphates as Bioceramics: State of the Art*. Journal of Functional Biomaterials, Moscow, 1, p.1-86, nov. 2010.
6. DOROZHKIN, S. *Bioceramics of calcium orthophosphates*. ELSEVIER, Moscow, p.1-21, dez. 2009.
7. FREITAS, L. *Síntese e caracterização de hidroxiapatita porosa com propriedades osteoativas*. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Ciência e Engenharia dos Materiais, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Londrina, p.61. 2020.
8. VOLKMER, T. M. *Obtenção e caracterização de hidroxiapatita porosa pelo método gelcasting de espumas para uso como implantes*. 2006. – Departamento de Materiais – PPGEM, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre/RS - Brasil.
9. VALENTE, M. C. *Síntese de hidroxiapatita e sua aplicação como biomaterial*. Tese (Doutorado em Ciências) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo. São Paulo, p.129. 2022.
10. DE MEDEIROS, L. *Hidroxiapatita: métodos de obtenção e técnicas de caracterização*. TCC (Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal, p.37. 2017.
11. Bernstein LJ, Kauvar AN, Grossman MC, Geronemus RG, *Dermatol Surg* 1997;23(7):519-25.
12. Endre, F. Andrew, Adam, *Lasers Surg Med* 1985;5: 31–39.
13. M.K. Khaing, J.Y.H. Fuh and L. Lu, *J Mater Proc Tech* 2001;113: 269-.

14. L.F. Ji, Y.J. Jiang, *Appl Phys A* 2007;87: 733–738 (2007).
15. Z.S. Macedo, A.C. Hernandez, *J Am Ceram Soc* 2002;85, [7] 1870–72.
16. Z.S. Macedo, A.C. Hernandez, *Mater Lett* 2002;55: 217– 220.
17. R.S. Silva, “*Síntese e propriedades dielétricas de cerâmicas nanoestruturadas de  $Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$  ( $0 \leq X \leq 0.30$ ) sinterizadas a laser*”, tese de doutoramento, Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, dezembro/2006.
18. Silva RS, Hernandez AC, *Mater Sci Forum* 2006;514-516:1216-20.
19. Z.S. Macedo, “*Sinterização a Laser e Caracterização Física dos compostos  $Bi_4Ti_3O_{12}$  e  $Bi_4Ge_3O_{12}$* ”, tese de doutoramento, Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, julho/2003.
20. Sampaio DV, Souza NRS, Santos JCA, Silva DC, Fonseca EJS, Kucera C, Faugas B, Ballato J, Silva RS. *Ceram Int* 2016;42:4306-4312.
21. N.R.S. Souza, Y.G.S. Alves, D.C. Silva, D.V. Sampaio, J.C.A. Santos, C. Kucera, J. Ballato, R.S. Silva, Laser sintering of persistent luminescent  $CaAl_2O_4:Eu^{2+}Dy^{3+}$  ceramics, *Mater Lett*, Aceito, 2016.
22. Santos JCA, Silva EP, Sampaio DV, Souza NRS, Alves YGS, Silva RS., *Mater Lett* 2015;160:456-458.
23. Jesus LM, dos Santos JCA, Sampaio DV, Barbosa LB, Silva RS, M’Peko J-C. *J Alloys Compd* 2015;654:482-490.
24. Silva MS, Souza ST, Sampaio DV, Santos JCA, Fonseca EJS, Silva RS. Conductive atomic force microscopy characterization of PTCR-BaTiO<sub>3</sub> laser-sintered ceramics. *J Eur Ceram Soc* 2016;36:4306-12.
25. B. Wilhelm , V. Romano, H.P. Weber, *Journal of Non-Crystalline Solids* 2003;328:192–8.
26. B. Wilhelm , V. Romano, H.P. Weber, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2004;32:259–62.
27. HUGHES, J. M; RAKOVAN, J. The Crystal Structure of Apatite,  $Ca_5(PO_4)_3(F,OH,Cl)$ . *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, v. 48, n.1, p.1-12, 2002.
28. PAN, Y.; FLEET, M. E. Compositions of the Apatite-Group Minerals: Substitution Mechanisms and Controlling Factors. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, v. 48, n. 1, p. 13–49, 2002.

29. MURUGAN, R.; RAMAKRISHNA, S. Development of nanocomposites for bone grafting. *Composites Science and Technology*, v. 65, n. 15–16 SPEC. ISS., p. 2385– 2406, 2005.
30. ASSEM, N. *Substitutos ósseos versus enxerto ósseo autógeno na regeneração da região anterior dos processos alveolares maxilares com reabsorção óssea horizontal: revisão sistemática e metanálise*. Tese (Doutor em Ciências Odontológicas Aplicadas) – Universidade de São Paulo. Bauru, p.98. 2019.
31. FARDIN, A *et al.* *Enxerto ósseo em odontologia: revisão de literatura*. *Innov Implant J, Biomater Esthet*, São Paulo, v. 5, n. 3, p. 48-52, set./dez. 2010.
32. MACHADO, H. *Enxertos ósseos: uma alternativa no tratamento de animais de companhia*. TCC (Medicina Veterinária) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, p.34. 2016.
33. MIRTCHI, A.; LEMAITRE, J.; MUNTING, E.; *Calcium Phosphate Cements: Action of Setting Regulators on the Properties of Tricalcium Phosphate-Monocalcium phosphate Cements*. *Biomaterials*, v. 10, p. 634-638, 1989.
34. VIANA, J.R.; MACÊDO, A. A.M.; SANTOS, A.O., et al. *Análise comparativa da síntese de hidroxiapatita via estado sólido*. *Revista Matéria*, v.25, n.1, 2020.
35. HENCH, L. L.; WILSON, J. *An Introduction to Bioceramics*. World Scientific, Singapore, p. 1-24. 1993.
36. ELLIOTT, J. C.; WILSON, R. M.; DOWKER, S. E. P. *Apatite structures*. *Advances in X-ray Analysis*, v. 45, n. c, p. 172–181, 2002.
37. BARBOSA, A. A. *Hidroxiapatita Multifuncional: da Síntese e Caracterização à Aplicação Biomédica*. Tese (Doutorado em Ciência de Materiais) - Universidade Federal de Pernambuco. Recife, p.123. 2020.
38. BORDIA, R. K.; KANG, S. J. L.; OLEVSKY, E. A. *Current understanding and future research directions at the onset of the next century of sintering science and technology*. *Journal of the American Ceramic Society*, 100, n. 6, p. 2314-2352, 2017.
39. SILVA, D. C. *Influência da codopagem na luminescência persistente de cerâmicas de BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu,TR sinterizadas a laser*. Tese (Doutorado em Física) - Universidade Federal de Sergipe. São Cristóvão, p.105. 2022.
40. KANG, S.-J. L. *Sintering: densification, grain growth and microstructure*. Elsevier, 2004.0080493076.

41. RAHAMAN, M. N. *Sintering of ceramics*. University of Missouri-Rolla, USA: CRC press, 2007. 142000705X.
42. KANNATEY-ASIBU JR, E. *Principles of laser materials processing*. John Wiley & Sons, 2009. 0470459190.
43. MILONNI, P. W.; EBERLY, J. H. *Laser Physics*. New Jersey, USA: John Wiley & Sons, Inc, 2010.
44. AKINLABI, E. T.; MAHAMOOD, R. M.; AKINLABI, S. A. *Advanced manufacturing techniques using laser material processing*. IGI Global, 2016. 1522503307.
45. READY, J. F.; FARSON, D. F. *LIA handbook of laser materials processing* Orlando, FL, USA: Laser Institute of America, 2001. 0-912035-15-3
46. WILL, G. *Powder diffraction: The Rietveld method and the two stage method to determine and refine crystal structures from powder diffraction data*. Springer Science & Business Media, 2006. 3540279865.
47. MALISKA, A. M. *Microscopia eletrônica de varredura. Florianópolis: Laboratório de Caracterização Microestrutural e Análise de Imagens*. Universidade Federal de Santa Catarina 2005.
48. DABBAS, F. et al. *O uso de sinterização seletiva a laser no processamento de compósitos PA/HAP e PE/HAP visando aplicações na engenharia tecidual*. Anais do 8º Congresso Brasileiro de Polímeros. 2005.
49. SOARES, T. *Estudo da deposição de hidroxiapatita sobre aço inoxidável via manufatura aditiva com laser*. TCC (Bacharel em Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de São Paulo. São José dos Campos, p.43. 2021.
50. FREITAS, L. *Síntese e caracterização de hidroxiapatita porosa com propriedades osteoativas*. Dissertação (Mestre em Ciências) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Londrina, p.61. 2020.
51. SAMPAIO, D. V. *Estudo do sistema  $Sr_{1-a-b}Al_2O_4:Eu_aDy_b$  sinterizado a laser e a vácuo*. 2016. - Departamento de Física - NPGFI, Universidade Federal de Sergipe. São Cristóvão/SE - Brasil.
52. SANTOS, J. C. A. D. *Produção e caracterização estrutural e óptica de cerâmicas de YAG sinterizadas a laser e dopadas com Ce, Tb e Eu*. 2016. - Departamento de Física - NPGFI, Universidade Federal de Sergipe. São Cristóvão/SE - Brasil.
53. SILVA, J. H. L. *Produção e caracterização de cerâmicas de  $Li_{0,5}La_{0,5}TiO_3$  e  $Na_2Ti_3O_7$  visando sua aplicação em bateria de estado sólido*. 2022. -

Departamento de Física - NPGFI, Universidade Federal de Sergipe. São Cristóvão/SE - Brasil.

54. MENDES, D. T. S. L. Nanotubos de TiO<sub>2</sub> incorporados com prata e zinco sobre substratos de titânio: uma revisão sistemática e uma análise eletroquímica. 2022. – Departamento de Ciência e Engenharia de Materiais – P2CEM, Universidade Federal de Sergipe. São Cristóvão/SE - Brasil.
55. AKAZAWA, H.; UENO, Y. *Control of surface wettability of hydroxyapatite thin films by way of crystal imperfections*. Applied Physics Express, 8(10), 107001–. (2015). doi:10.7567/APEX.8.107001
56. HAO *et al.* *Mechanistic Evaluation of the Effect of Sintering on Compritol® 888 ATO Matrices.* , 10(2), 355–360. (2009). doi:10.1208/s12249-009-9211-8