

## OBTENÇÃO DE $\alpha$ -FOSFATO TRICÁLCICO VIA SÍNTESE DE COMBUSTÃO EM SOLUÇÃO PARA USO COMO CIMENTO DE FOSFATO DE CÁLCIO<sup>1</sup>

### *PRODUCTION OF TRICALCIUM A-PHOSPHATE VIA SOLUTION COMBUSTION SYNTHESIS FOR ITS USAGE AS CALCIUM PHOSPHATE CEMENTS*

**Daiana Saciloto<sup>2</sup> e Tiago Moreno Volkmer<sup>3</sup>**

#### **RESUMO**

Este trabalho visa à obtenção de  $\alpha$ -fosfato tricálcico ( $\alpha$ -TCP) via síntese de combustão em solução utilizando-se sacarose como combustível com o intuito de usá-lo como cimento de fosfato de cálcio. Soluções aquosas de nitrato de cálcio e fosfato de amônia bibásico com razão Ca/P igual a 1,5 foram utilizados como precursores. Por meio da variação da razão combustível/nitrato, nas proporções estequiométricas, ricas e pobres em combustível foi possível a obtenção de um pó branco e amorfo, o qual após o tratamento térmico a 1200°C por quatro horas seguido de choque térmico transformou-se na fase  $\alpha$ -fosfato tricálcico para todas as amostras. O modelamento termodinâmico foi executado no intuito de se calcular a entalpia de formação e a temperatura de chama adiabática. O potencial do uso deste material como cimento de fosfato de cálcio, foi avaliado por meio de reação com uma solução contendo 2,5% de fosfato de sódio bibásico, onde o  $\alpha$ -TCP sofreu uma reação de hidratação e se transformou em hidroxiapatita amorfa.

**Palavras-chave:** biocerâmica, síntese de combustão, sacarose.

#### **ABSTRACT**

*This work describes the production of tricalcium  $\alpha$ -phosphate via solution combustion synthesis using sucrose as fuel for using it as calcium phosphate cement. Aqueous solutions of calcium nitrate and bibasic ammonium phosphate with the Ca/P ratio equal to 1.5 were used as precursors. The reaction product was a white and amorphous powder that was obtained by varying the fuel/nitrate ratio in the rich and poor stoichiometric proportions. After a heating treatment of 1200C for four hours followed by thermal shock became the tricalcium  $\alpha$ -phosphate phase for all samples. Thermo-dynamical modeling was performed to calculate the formation enthalpy and adiabatic flame temperature. The potential use of this material as a calcium phosphate cement was evaluated through the reaction with a solution containing 2.5% bibasic sodium phosphate, in which the tricalcium  $\alpha$ -phosphate underwent a hydration reaction and turned into an amorphous hydroxyapatite.*

**Keywords:** bioceramic, combustion synthesis, sucrose.

---

<sup>1</sup> Trabalho de Iniciação Científica.

<sup>2</sup> Acadêmica do Curso de Engenharia de Materiais - Centro Universitário Franciscano.

<sup>3</sup> Orientador - Centro Universitário Franciscano. E-mail: tiagovolkmer@gmail.com

## INTRODUÇÃO

Os biomateriais mais empregados como substitutos ósseos são as biocerâmicas à base de fosfatos de cálcio, em que se destaca a hidroxiapatita (HA), com fórmula química dada por  $(Ca_9(HPO_4)(PO_4)_5OH)$  e os fosfatos tricálcicos (TCP), com fórmula química dada por  $(Ca_3(PO_4)_2)$ . A fase  $\alpha$  do TCP quando misturada com uma solução aquosa forma uma pasta que reage à temperatura corporal dando lugar a um precipitado contendo HA. Tal pasta é conhecida como cimento ósseo de  $\alpha$ -TCP. A similaridade química e morfológica entre estes biomateriais e a parte mineral dos tecidos ósseos permite a osteocondução. (AOKI, 1991). Uma das grandes vantagens dos cimentos de fosfato de cálcio é que pode ser injetado diretamente nos defeitos ósseos e fraturas, se adaptando ao local independente do formato deste e endurecendo à temperatura corporal. Além disso, podem possuir resistência à compressão suficiente, serem não-citotóxicos e criar ligações químicas com o osso hospedeiro (DRIESSENS et al., 2000).

A maneira mais comum para sintetizar ortofosfatos de cálcio consiste na sinterização dos precursores em temperaturas acima de  $750^\circ\text{C}$  (VICTORIA; GNANAM, 2002). É sabido que a HA é o fosfato de cálcio menos solúvel e mais estável em soluções aquosas com pH maior que 4,2 (KLEIN et al., 1990). A HA cuja razão cálcio/fósforo é igual a 1,67, é sintetizada tanto em meios neutros quanto com alcalinidade alta (TAS et al., 1997) para assegurar a estabilidade térmica da fase formada após a sinterização em altas temperaturas ( $1100$ - $1300^\circ\text{C}$ ). A síntese de HA pura em meio neutro (BAYRAKTAR; TAS, 1999) ou pouco ácido (EBRAHIMPOUR et al., 1993) é uma tarefa mais difícil, ocorrendo normalmente o aparecimento da fase  $\beta$ -TCP. Já o  $\alpha$ -TCP é uma fase metaestável e só pode ser obtido após tratamento térmico do  $\beta$ -TCP, onde se aquece até  $1250^\circ\text{C}$ , por 15 horas, seguido de choque térmico, resultando em um material composto majoritariamente pela fase  $\alpha$ -TCP (SANTOS, 2002). Ambas as fases do fosfato tricálcico apresentam razão cálcio/fósforo igual a 1,5.

A reação de combustão em solução parte de uma mistura de reagentes que oxidam facilmente (tais como nitratos, sulfatos e carbonatos) e um combustível orgânico (tal como sacarose, carboidrazida e hidrazidamaleica), que atua como um agente redutor (JAIN et al., 1981). A solução é aquecida até a ebulição e autoignição, ocorrendo uma reação rápida e autossustentável, resultando normalmente na obtenção de um pó fino, seco e geralmente cristalino.

A obtenção de fosfatos de cálcio pelo método de combustão foi relatada por Tas (2000) e Volkmer et al. (2009), os quais utilizaram uréia como combustível e por Sasikumar e Vijayaraghavan (2008) que em seu estudo utilizaram mistura entre ácido succínico e ácido nítrico como combustível. No entanto, não foi encontrado em literatura nenhum trabalho visando a obtenção de fosfatos de cálcio utilizando a sacarose como combustível.

Neste estudo, teve-se como objetivo a obtenção de pós de  $\alpha$ -TCP do método de síntese por combustão em solução, utilizando a sacarose como combustível e como precursores de reação o nitrato de cálcio tetra hidratado  $(Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O)$  e o fosfato de amônia bibásico  $((NH_4)_2HPO_4)$ .

## METODOLOGIA

Sais de nitrato de cálcio tetrahidratado (NCT),  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , (Cromoline, 99%), fosfato de amônio bibásico (FAB),  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ , (VETEC, 98%) e sacarose,  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ , (VETEC, 98,5%) foram adicionados nas quantidades descritas na tabela 1. No intuito de manter o pH em valores abaixo de 1,4 foi adicionado uma quantidade de 1mL de ácido nítrico concentrado (0,5M). A razão estequiométrica Ca/P dos reagentes foi mantida em 1,5 que é o valor estequiométrico da fase  $\alpha$ -TCP, almejada nesse trabalho. Foi estudado o efeito da variação da razão sacarose/nitrato nas características do pó obtido a partir da síntese de combustão em solução.

**Tabela 1-** Composições estudadas pela reação de combustão.

Amostra	NCT (mol)	FAB (mol)	Sacarose (mol)	Combustível/nitrato (mol/mol)	Características
0,75S	3	2	0,281	0,093	Pobre em combustível (-25%)
1,0S	3	2	0,375	0,125	Estequiométrica
1,5S	3	2	0,562	0,187	Rica em combustível (+50%)
2,0S	3	2	0,75	0,25	Rica em combustível (+100%)

Os reagentes foram dissolvidos em 20mL de água destilada e deionizada à temperatura ambiente, utilizando agitação magnética. Após a homogeneização, colocou-se a mistura em uma chapa aquecida a  $300 \pm 20^\circ\text{C}$  por 15 minutos para a evaporação do excesso de água. A mistura foi posteriormente levada a um forno do tipo mufla pré-aquecida a  $550 \pm 5^\circ\text{C}$  por 15 minutos. O produto da combustão em forma de espuma quebradiça foi desaglomerado utilizando um almofariz. O pó resultante foi submetido a um tratamento térmico na temperatura de  $1200^\circ\text{C}$ , durante 4 horas, seguida de choque térmico, o qual consiste no rápido resfriamento do material a temperatura ambiente, para retenção da fase metaestável  $\alpha$ -TCP.

A morfologia e tamanho das partículas foi observada com o auxílio da técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV), utilizando um equipamento JEOL (modelo JSM-6060).

A área superficial específica foi determinada utilizando um equipamento Quantachrome (modelo NOVA 1000). A identificação das fases cristalinas, antes e após o tratamento térmico, foi realizada por meio da técnica de Difração de raios X (DRX), na qual um difratômetro Phillips (modelo X'PertMPD) com tubo de cobre (radiação  $K_\alpha = 1,5418 \text{ \AA}$ ) foi empregado. O tamanho médio de partículas e o potencial zeta foram medidos utilizando o equipamento Malvern (modelo Nanosizer).

No intuito de se testar a aplicabilidade do  $\alpha$ -TCP obtido via síntese de combustão em solução se utilizando sacarose como combustível, utilizou-se uma solução aquosa contendo 2,5% de fosfato de sódio bibásico ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ). Quando em contato com meio aquoso o  $\alpha$ -TCP passa por uma

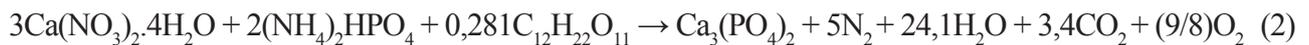
reação de hidratação, mostrada na equação 1, transformando-se em hidroxiapatita amorfa deficiente em cálcio (VOLKMER et al., 2013).



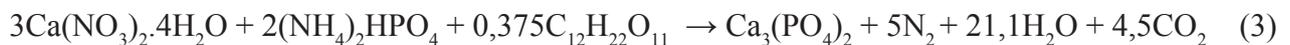
## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para o cálculo da razão estequiométrica de combustível utiliza-se o método de acordo com o modelo das valências de Jain et al. (1981). A razão estequiométrica de combustível ocorre quando a quantidade de oxidantes presentes é a correta para que ocorra a oxidação completa. Relacionando-se as equações de decomposição dos precursores com a tabela 1, que mostra a quantidade de cada componente adicionado à reação, se estimou as seguintes reações de combustão em função da razão sacarose/nitrato utilizadas. As reações são mostradas nas equações (2) a (5).

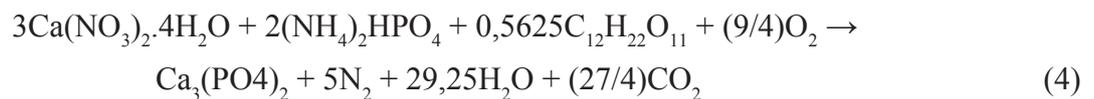
### Pobre em combustível (0,75S)



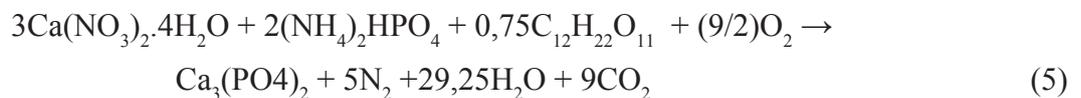
### Estequiométrica (1,0S)



### Rica em combustível (1,5S)



### Rica em combustível (2,0S)



Se a quantidade de oxigênio liberado pela reação não é suficiente para que ocorra a combustão completa do combustível, é necessária a presença de oxigênio proveniente do ambiente onde a reação está ocorrendo.

O conhecimento das reações de combustão permite a obtenção de dados termodinâmicos como a entalpia de formação dos produtos, a temperatura de chama adiabática e a quantidade de gases liberados pela reação. As equações (6) e (7) mostram as fórmulas utilizadas para o cálculo da entalpia de combustão e a temperatura adiabática de chama, respectivamente.

$$\Delta H^0 = \left( \sum n \Delta H_p^0 \right) - \left( \sum n \Delta H_r^0 \right) \quad (6)$$

$$T = T_0 + \frac{\Delta H_r^0 - \Delta H_p^0}{C_p} \quad (7)$$

sendo  $n$  o número de mols,  $\Delta H_r^0$  e  $\Delta H_p^0$  são as entalpias de reação dos reagentes e dos produtos, respectivamente,  $T$  é a temperatura de chama adiabática,  $T_0$  é 298K e  $C_p$  é a capacidade calorífica dos produtos à pressão constante. Os dados termodinâmicos utilizados para o cálculo das propriedades supracitadas se encontram na tabela 2.

**Tabela 2** - Dados termodinâmicos relevantes (PERRY; CHILTON, 1973; DEAN, 1979).

Composto	$\Delta H_f$ (kcal/mol)	$C_p$ (Cal/mol.K)
Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O	- 509,37	-
C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O <sub>11</sub>	-530,88	-
Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	- 988,2	56,4
O <sub>2</sub>	0	7,01
NO <sub>2</sub>	- 33,2	8,12
NH <sub>3</sub>	-11,02	8,37
N <sub>2</sub>	0	6,8
CO <sub>2</sub>	94,051	11,16
H <sub>2</sub> O	- 57,796	8,025

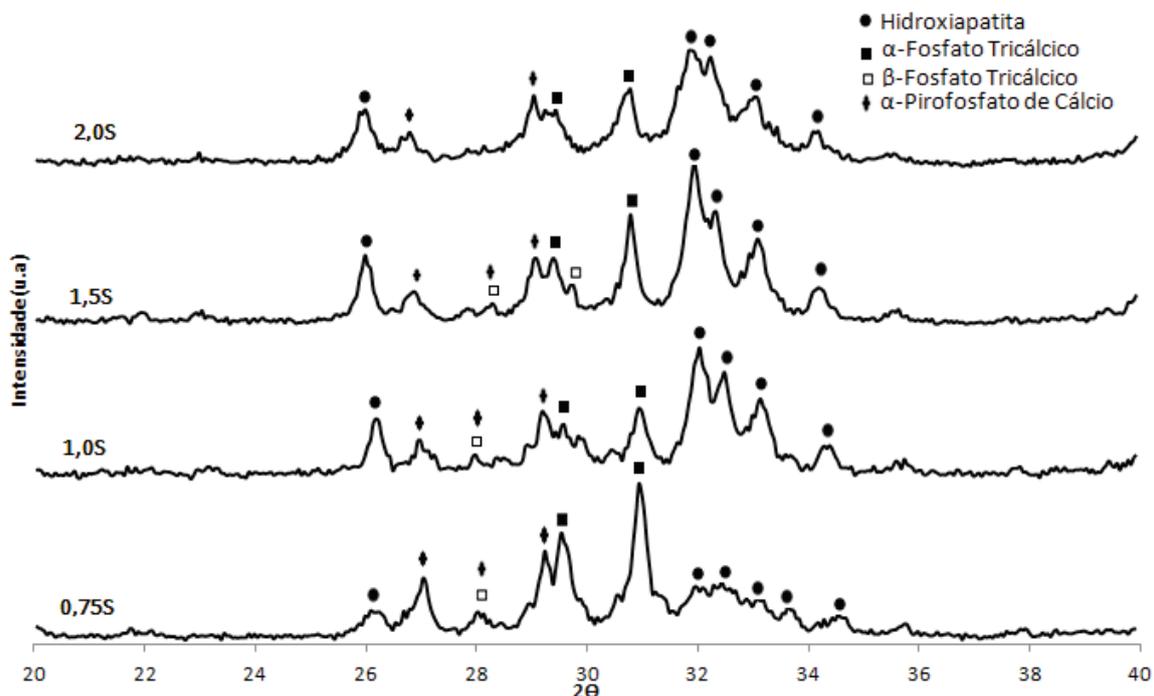
A variação da entalpia, da temperatura de chama adiabática e a quantidade de gases liberados pela reação em função da variação da razão sacarose/nitrato são mostradas na tabela 3. Conforme o esperado, a entalpia e a temperatura de chama adiabática aumentam de acordo com a quantidade de combustível utilizado na síntese de combustão. A temperatura de chama adiabática é diretamente influenciada pelo tipo de combustível, razão entre combustível e oxidante e a quantidade de água restante na reação (VOLKMER et al, 2013). No entanto, geralmente as temperaturas medidas são muito menores do que as teóricas devido a perdas por radiação, combustão incompleta e aquecimento do ar (VOLKMER et al., 2013).

**Tabela 3** - Efeito da razão molar glicina/nitrato na entalpia de formação dos produtos, temperatura adiabática de chama e número de mol de gases liberados.

Reação	Entalpia de Formação (kcal/mol)	Temperatura Adiabática de Chama (°C)	Mols de gases
0,75S	-268,81	860,48	32,5
1,0S	-381,7	1140,2	34,6
1,5S	-613,10	1622,0	38,9
2,0S	-844,57	2009,55	43,2

Observa-se que, de acordo com o aumento do teor de combustível utilizado, maiores são os valores calculados para a entalpia de formação, a temperatura adiabática de chama e o número de mols de gases liberados, resultado que vai de encontro aos descritos na literatura (VOLKMER et al., 2013). Além disso os valores de entalpia de formação são menores do que os valores calculados para a ureia e glicina. Já os valores de temperatura adiabática de chama são maiores do que os da ureia e menores do que para a glicina, o que indica que o material obtido deve ter propriedades intermediárias (VOLKMER et al., 2013). As temperaturas de decomposição do nitrato de cálcio e do fosfato de amônio bibásico são em torno de 720°C e 660°C (LIODAKIS et al., 2007), respectivamente, que são temperaturas muito mais baixas do que as temperaturas calculadas de chama adiabática teórica. O que indica que o pó sintetizado, sem nenhum tratamento térmico apresentará fases cristalinas, o que é confirmado no difratograma mostrado na figura 1.

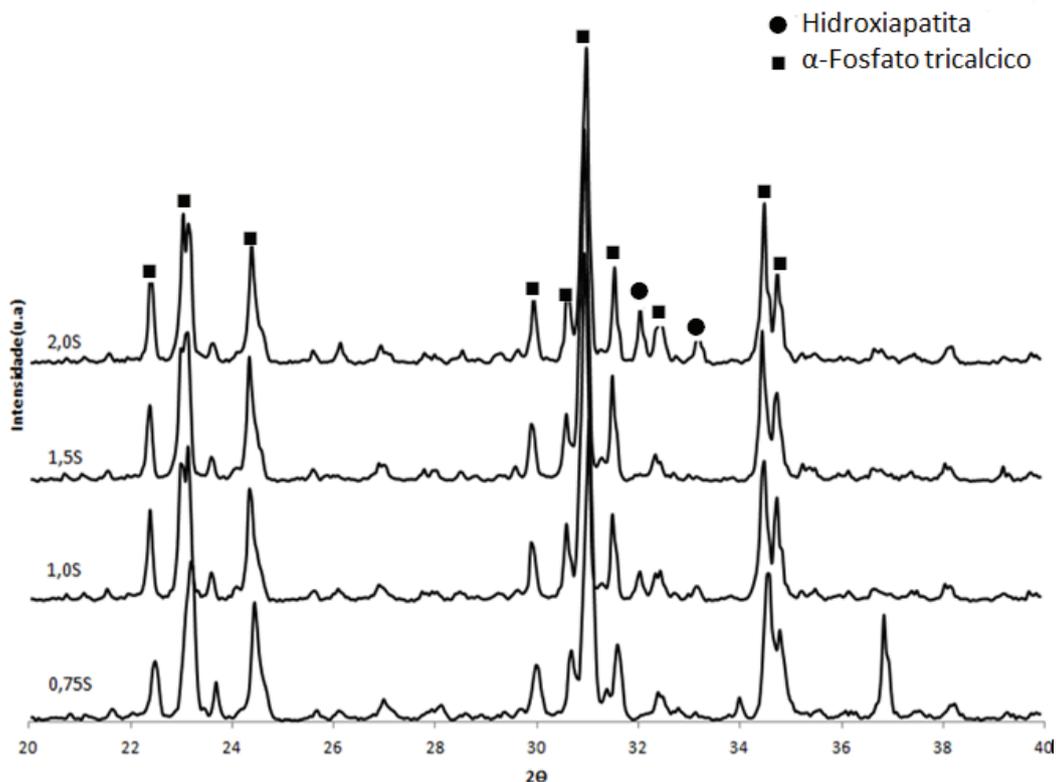
Figura 1 - Difratograma de raios X do pó resultante da síntese, sem tratamento térmico.



Apesar de o produto principal de reação esperado fosse somente o  $\beta$ -TCP (JCPD 09-0169), como pode ser visto nas equações de (2) a (5), ocorreu a formação de produtos com razão Ca/P distintas, como a hidroxiapatita (JCPD 09-0432), (Ca/P=1,67) e pirofosfato de cálcio,  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$  (JCPD 73-0440), (Ca/P=1,0) e  $\alpha$ -TCP (JCPD 29-0432). A formação dessas fases pode ter ocorrido pela diferente interação entre os grupos químicos provenientes da decomposição térmica da sacarose com os reagentes precursores. Outra possível causa é a elevação local de pH, o que deslocaria o equilíbrio da solução levando à precipitação de hidroxiapatita, que é o fosfato de cálcio mais estável em pH acima de 4,2 (TAS et al., 1997). Sabe-se que o controle do pH é um fator essencial para a obtenção de um pó mais cristalino, além de levar a obtenção de maior teor da fase  $\alpha$ -TCP, após o tratamento térmico (VOLKMER et al., 2009; VOLKMER et al., 2013). Além disso, um pH abaixo de 1,5 promove

uma total dissolução dos precursores na solução, levando a uma melhor homogeneização da solução precursora (VOLKMER et al., 2009). Uma das maiores dificuldades em se sintetizar apatitas não estequiométricas é alta variabilidade da composição, mesmo para pequenas variações da razão molar cálcio/fósforo do precipitado inicial (RAYNAUD et al., 2002). O resultado do tratamento térmico de 4 horas de patamar à temperatura de 1200°C é mostrado na figura 2.

**Figura 2** - Difratoograma de raios X do produto da combustão após tratamento térmico de 4hs à 1200°C seguido de choque térmico.



Os difratogramas apresentados na figura 2, mostram que o  $\alpha$ -TCP é a fase predominante, indicando que o tratamento térmico efetuado a 1200°C por 4 horas e seguido de choque térmico foi suficiente para converter as fases  $\beta$ -TCP e HA amorfa em  $\alpha$ -TCP em quase sua totalidade. Na tabela 4 é mostrada a variação do tamanho de partícula obtida pelo método de difração de laser, em função do teor de combustível utilizado para cada reação antes do tratamento térmico.

**Tabela 4** - Tamanho médio de partículas obtido por difração de laser.

Reação	Tamanho Médio de Partícula (nm)
0,75S	526
1,0S	289
1,5S	224
2,0S	119

Percebe-se que o aumento do teor de combustível, levou à diminuição do tamanho de partícula. Comportamento semelhante foi encontrado na literatura em trabalhos realizados por Costa et al. (2010) e Lenka et al. (2008), para a síntese de Ferritas Mn-Zn e de óxido de gadolínio dopado com céria, respectivamente. Visto a composição 1,5S foi a única que obteve a fase  $\alpha$ -TCP com elevado grau de pureza, as próximas etapas do trabalho caracterizaram apenas esta amostra. A tabela 5 apresenta o valor de área superficial medida pelo método de adsorção de nitrogênio de Brunauer, Emmett and Teller (BET), o tamanho médio de partículas e o potencial zeta obtidas pelo equipamento nanosizer, para os pós desta composição após sofrerem o tratamento térmico.

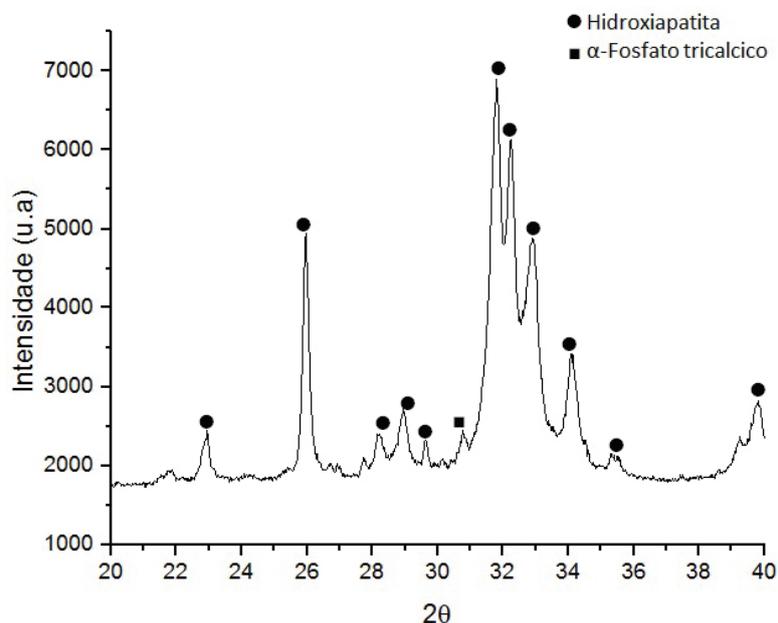
**Tabela 5** - Área superficial específica, tamanho médio de partículas e potencial zeta para a amostra 1,5S após o tratamento térmico.

Reação	Área Superficial Específica (m <sup>2</sup> /g)	Tamanho Médio de Partícula (nm)	Potencial Zeta (mV)
1,5S	1,2	432	-14,1

Os resultados mostram que o pó sintetizado tem uma baixa área superficial específica, o que significa que após o tratamento térmico o pó possui uma baixa reatividade superficial. Já o tamanho médio de partícula aumentou quase duas vezes para a amostra que sofreu tratamento térmico, o que pode ter sido causado pela difusão de átomos na fronteira entre partículas dos agregados resultantes formados pela reação de combustão. O valor negativo do potencial zeta indica a predominância de grupos com carga residual negativa na superfície dos pós sintetizados, o que pode afetar a adesão de fibroblastos, fator importante para se avaliar a biocompatibilidade de um material (ALTANKOV et al., 2003).

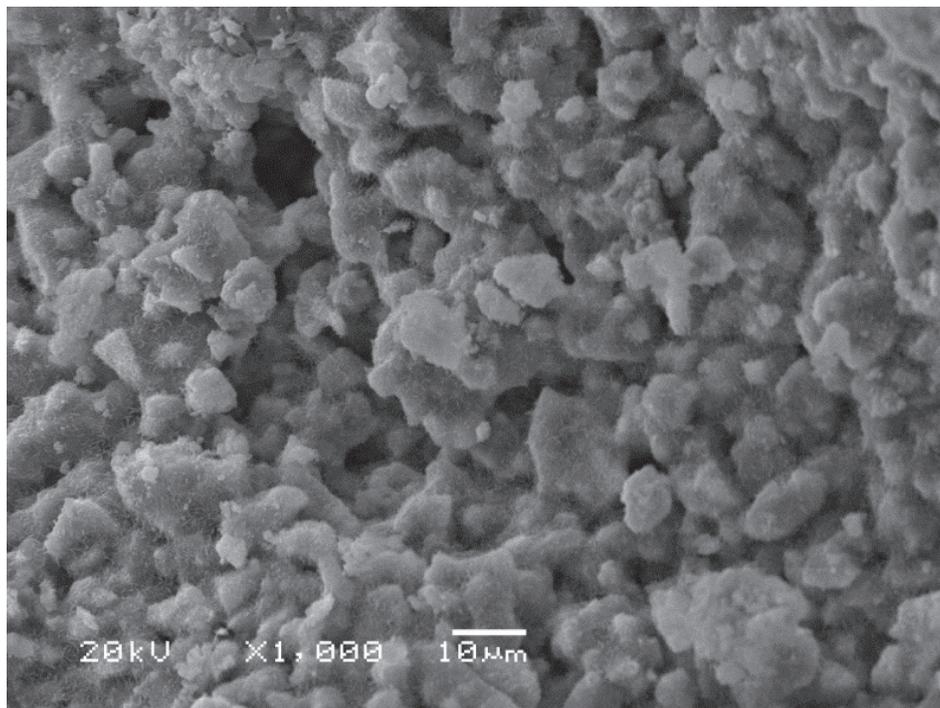
A figura 3 mostra o difratograma de raios X obtido após o TCP sofrer a reação de hidratação descrita na equação 1.

**Figura 3** -Difratograma de raios X do cimento de fosfato de cálcio obtido a partir do  $\alpha$ -TCP.



Nota-se que o  $\alpha$ -TCP reagiu com a solução aquosa contendo 2.5% de fosfato de sódio bibásico ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ), formando hidroxiapatita deficiente em cálcio (CDHA). A figura 4 mostra uma micrografia obtida por MEV da amostra do cimento de fosfato de cálcio obtido pela hidratação da amostra S1,5 após o tratamento térmico.

**Figura 4** - Micrografia obtida por Microscopia Eletrônica de Varredura da amostra do cimento de fosfato de cálcio obtido pela hidratação do  $\alpha$ -fosfato tricálcico.



Observa-se que na superfície externa das partículas houve a formação de pequenas agulhas em rosáceas de hidroxiapatita deficiente em cálcio. Essa microestrutura é característica dos cimentos de fosfatos de cálcio (VOLKMER et. al., 2013). A relativa baixa estabilidade e solubilidade de alguns ortofosfatos de cálcio como o  $\alpha$ -TCP, são a força motriz para as reações de pega que ocorrem nesses cimentos. Portanto, a mistura de um pó seco com uma solução aquosa induz diversas transformações químicas, nas quais os cristais iniciais do fosfato de cálcio são rapidamente dissolvidos e precipitados na forma de cristais de CDHA. Durante a precipitação, os novos cristais crescem e formam uma rede interligada de microagulhas, provendo rigidez mecânica ao cimento endurecido. Em outras palavras, o emaranhado dos cristais recém formados é o maior motivo da pega do cimento de fosfato de cálcio (WEISS et al., 2003; DOROZHKIN, 2009).

## CONCLUSÃO

O método de síntese de combustão em solução utilizando sacarose como combustível, permitiu a obtenção de  $\alpha$ -TCP com elevado teor de pureza. Maiores teores de combustível levaram à obtenção de pós com maior área superficial específica e menor tamanho de partículas e cristalito.

O modelamento termodinâmico se mostrou uma ferramenta importante para entendimento das reações de combustão. O  $\alpha$ -TCP reagiu com uma solução aquosa contendo 2.5% de fosfato de sódio bibásico transformando-se em CDHA, o que demonstra seu potencial para ser utilizado como cimento de fosfato de cálcio.

## REFERÊNCIAS

ALTANKOV, G.; RICHAU, K.; GROTH, T. The role of surface zeta potential and substratum chemistry for regulation of dermal fibroblasts interaction, **Mat.-wiss. u. Werkstofftech**, v. 34, n. 12, p. 1120-1128, 2003.

AOKI, H. **Science and Medical Applications of Hydroxyapatite**. Tokyo: Takayama Press System Center Co. Inc., 1991.

BAYRAKTAR, D.; TAS, A. C. Chemical preparation of carbonated calcium hydroxyapatite powders at 37\_C in urea-containing synthetic body fluids, **J. Eur. Ceram. Soc.**, v. 19, p. 2573-2579, 1999.

COSTA, A. et al. Effect of urea and glycine fuels on the combustion reaction synthesis of Mn-Zn ferrites: Evaluation of morphology and magnetic properties. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 495, p. 503-505, 2010.

DEAN, J. A. **Lange's handbook of chemistry**. New York: 12th ed. McGraw-Hill, 1979.

DRIESSENS, F. C. M. E. et al. Applied aspects of calcium phosphate bone cement. In: **Biomaterials Engineering and Devices: Human Applications**. Totowa, NJ, USA: Humana Press, v. 2, p. 253-260, 2000.

DOROZHKIN, S. V. Calcium orthophosphates cements and concretes. **Materials**, v. 2, p. 221-291, 2009.

EBRAHIMPOUR, E. et al. The characterization of HA precipitation. **J. Coll. Int. Sci.**, v. 159, p. 158-163, 1993.

JAIN, S. R.; ADIGA, K. C.; VERNEKER, V. R. P. A new approach to thermochemical calculations of condensed fuel-oxidizer mixture. **Combustion and flame**, v. 40, p. 71-79, 1981.

KLEIN, C. P. A. T. et al. Studies of solubility of different calcium phosphate ceramic particles in vitro. **Biomaterials**, v. 11, p. 509, 1990.

LENKA, R. K. et al. Combustion synthesis of gadolinia-doped ceria using glycine and urea fuels. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 466, p. 326-329, 2008.

LIODAKIS, S.; KATSIGIANNIS, G.; LYMPEROPOULOU, T. Ash properties of *Pinushalepensis* needles treated with diammonium phosphate. **ThermochimicaActa**, v. 453, p. 136-146, 2007.

PERRY, R. H.; CHILTON, C. H. **Chemical engineers handbook**. 5. ed. New York: McGraw-Hill, 1973. p. 197.

RAYNAUD, S. E. et al. Calcium phosphate apatites with variable Ca/P atomic ratio I. Synthesis, characterisation and thermal stability of powders. **Biomaterials**, v. 23, p. 1065-1072, 2002.

SASIKUMAR, S.; VIJAYARAGHAVAN, R. Solution combustion synthesis of bioceramic calcium phosphates by single and mixed fuels-A comparative study. **Ceramics International**, v. 34, p. 1373-1379, 2008.

SANTOS, L. A. **Desenvolvimento de cimento de fosfato de cálcio reforçado por fibras para uso na área médico-odontológica**, 2002. 274 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 2000.

TAS, A. C.; KORKUSUZ, F.; TIMUCIN, M. et al. An investigation of the chemical synthesis and high-temperature sintering behaviour of calcium hydroxyapatite (HA) and tri-calcium phosphate (TCP) bioceramics. **J. Mater. Sci.: Mater. in Medic.**, v. 8, p. 91-96, 1997.

TAS, A. C. Combustion synthesis of calcium phosphate bioceramic powders. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 20, p. 2389-2394, 2000.

VICTORIA E. C, GNANAM F. D. Synthesis and characterisation of biphasic calcium phosphate. **Trends Biomaterials Artificial Organs**, v. 6, p. 4-12, 2002.

VOLKMER, T. M. et al. Obtainment of  $\alpha$ -tricalcium phosphate by solution combustion synthesis method using urea as combustible. **Key Engineering Materials**, v. 396-398, p. 591-594, 2009.

VOLKMER, T. M. et al. Novel method for the obtainment of nanostructured calcium phosphate cements: Synthesis, mechanical strength and cytotoxicity. **Powder Technology (Print)**, v. 235, p. 599-605, 2013.

WEISS, D. D.; SACHS, M. A.; WOODARD, C. R. Calcium phosphate bone cements: A comprehensive review. **J. Long Term Eff. Med. Implants**, v. 13, p. 41-47, 2003.

