

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS
CURSO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

NICOLE ANGÉLICA ROSSOMANO

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DO COMPÓSITO
HAP / ZIRCÔNIA**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

LONDRINA

2016

NICOLE ANGÉLICA ROSSOMANO

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DO COMPÓSITO
HAP / ZIRCÔNIA**

Trabalho de conclusão de curso apresentado na disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso 2 do curso de Engenharia de Materiais da Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

Orientador: Professor Doutor Márcio Florian

LONDRINA

2016



Ministério da Educação
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Campus Londrina
Coordenação de Engenharia de Materiais



TERMO DE APROVAÇÃO

Título da Monografia

ESTUDO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DO COMPÓSITO

HAP / ZIRCÔNIA

Por

NICOLE ANGÉLICA ROSSOMANO

Monografia apresentada no dia 30 de Maio de 2016 ao Curso Superior de Engenharia de Materiais da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Câmpus Londrina. A candidata foi arguida pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho aprovado

Prof. Dr. Márcio Florian

(UTFPR - Departamento Acadêmico de Engenharia de Materiais)

Prof. Dr. Luiz Eduardo de Carvalho

(UTFPR - Departamento Acadêmico de Engenharia de Materiais)

Prof. Dr. Pollyane Marcia de Souto

(UTFPR - Departamento Acadêmico de Engenharia de Materiais)

Prof. Dr. Odney Carlos Brondino

Responsável pelo TCC do Curso de Engenharia de Materiais

Obs.: A Folha de Aprovação assinada encontra-se na Coordenação do Curso de Engenharia de Materiais

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço à Deus por ter me guiado e regido por todo esse tempo e ter alcançado mais uma realização em minha vida. Agradeço imensamente aos meus pais, Artur Rossomano e Ivete Rossomano, por terem acreditado em mim e por sempre se esforçarem para me educar da melhor maneira para que me torne uma excelente profissional.

Reverencio o Professor Dr. Márcio Florian pela sua dedicação, paciência e pela orientação deste trabalho e, por meio dele, eu me reporto a toda comunidade da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR) pelo apoio incondicional. Agradeço os professores da banca examinadora, Dr. Luiz Eduardo de Carvalho, Dra. Pollyane Márcia de Souto e Dr. Odney Carlos Brondino, pela atenção, participação e contribuição dedicadas a este estudo.

Gostaria de deixar registrado também, o meu reconhecimento aos meus amigos Livea Grande Zanon, Laiza Gabriela Peres, Maria Célia Zuliani e Felipe Prado Alexandrino que sempre estiveram comigo todos esses anos me ajudando e apoiando em todos os momentos vividos e conquistados durante a graduação.

RESUMO

ROSSOMANO, N. A; 2016. 39 páginas. Trabalho de Conclusão de Curso. Estudo das propriedades mecânicas do compósito HAP / Zircônia – Departamento Acadêmico de Engenharia de Materiais, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Londrina, 2016.

A hidroxiapatita, um tipo de fosfato de cálcio, é uma cerâmica bioativa. A sua composição é semelhante à composição mineral do osso e do dente, por isso, tem sido utilizada como material de contato entre componentes artificiais de tecido humano. Estes são muito utilizados em próteses e enxertos de ossos afim de satisfazer as características fisiológicas do organismo das pessoas e substituir implantes ósseos quando necessários. Materiais cerâmicos como a hidroxiapatita, tem tido grande sucesso na área da saúde, no entanto algumas propriedades mecânicas como tenacidade à fratura deixam a desejar. O presente trabalho tem o intuito de formar o compósito HAP / Zircônia afim de melhorar suas propriedades mecânicas devido à zircônia apresentar características desejáveis como ser bioinerte e aumentar a resistência mecânica quando adicionada ao outro material. Dois tipos de hidroxiapatita foram utilizadas, sendo um tipo obtida por via ácida e outro tipo por via básica. A zircônia utilizada foi a comercializada pela empresa TOSOH®. Os teores de zircônia utilizados foram de 0, 10, 20 e 30 %. Ensaio mecânicos como compressão diametral e dureza foram realizados afim de definir o limite de compressão diametral e dureza do material. Caracterizações como difração de raios X foi utilizada para definir as fases presentes nos materiais e microscopia eletrônica de varredura afim de caracterizar as microestruturas obtidas.

Palavras-chave: Biocerâmicas, Caracterização, Hidroxiapatita, Zircônia, Ensaio mecânico.

ABSTRACT

ROSSOMANO, N. A; 2016. 39 pages. Trabalho de Conclusão de Curso. Study of the mechanical properties of the composed HAP / Zirconia – Departamento Acadêmico de Engenharia de Materiais, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Londrina,2016.

The hydroxyapatite, a kind of calcium phosphate is a bioactive ceramic. Its composition is similar to the mineral composition of the bone and the tooth therefore has been used as contact material of artificial human tissue components. These are widely used in implants and bone grafts in order to meet the physiological characteristics of the body of people and replace bone implants when necessary. ceramic materials such as hydroxyapatite, has had great success in health, however some mechanical properties such as fracture toughness are lacking. This work is intended to form the compound HAP / Zirconia in order to improve their mechanical properties due to its desirable characteristics as zirconia be bioinert and increase mechanical resistance when added to other material. Two types of hydroxyapatite were used, a type obtained by acid obtained via other for basic channels. The zirconia used was marketed by TOSOHO® company. The zirconia contents used were 0, 10, 20 and 30%. Mechanical tests as diametrical compression and hardness were carried out in order to set the compression threshold and hardness of the material. Characterizations such as X-ray diffraction was used to define the presence of phases present in the materials and scanning electron microscopy in order to characterize the obtained microstructures.

Key-words: Bioceramics, Characterization, Hydroxyapatite, Zirconia, Mechanical Essay.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estrutura da Hidroxiapatita	14
Figura 2: Estruturas da Zircônia.	16
Figura 3: a) Hidroxiapatita moída no almofariz e b) Hidroxiapatita depois da queima à 1100°C.	20
Figura 4: Hidroxiapatita ácida pura a) com aumento de 1000x b) com aumento de 3000x.	22
Figura 5: Hidroxiapatita ácida com 10% ZrO ₂ a) com aumento de 1000x b) com aumento de 3000x	22
Figura 6: Hidroxiapatita ácida com 20% ZrO ₂ a) com aumento de 1000x b) com aumento de 3000x	23
Figura 7: Hidroxiapatita ácida com 30 % ZrO ₂ a) com aumento de 1000x b) com aumento de 3000x.....	23
Figura 8: Hidroxiapatita básica pura a) com aumento de 1000x b) com aumento de 3000x.	24
Figura 9: Hidroxiapatita básica com 10% ZrO ₂ a) com aumento de 1000x b) com aumento de 3000x.....	24
Figura 10: Hidroxiapatita básica com 20% ZrO ₂ a) com aumento de 1000x b) com aumento de 3000x.....	24
Figura 11: Hidroxiapatita básica com 30% ZrO ₂ a) com aumento de 1000x b) com aumento de 3000x.....	25
Figura 12: a) HAP Básica + 30% ZrO ₂ , espectro 2, região que está presente tanto a HAP como a Zircônia b) Elementos detectados no espectro 2 c) Espectro 3, região que está presente somente a HAP e d) Elementos obtidos no espectro 3.....	26
Figura 13: Mapeamento dos elementos presentes na hidroxiapatita básica com 30% de zircônia a) Parte escolhida do compósito para análise b) Mapeamento do elemento cálcio presente na amostra c) Mapeamento do elemento fósforo e d) Mapeamento do elemento zircônio.	27
Figura 14: Corpos de prova de hidroxiapatita básica.	28
Figura 15: Gráfico Tensão (MPa) x Deformação(mm/mm) para hidroxiapatita ácida variando as composições de 0 a 30 % de ZrO ₂	30
Figura 16: Gráfico Tensão (MPa) x Deformação(mm/mm) para hidroxiapatita básica variando as composições de 0, 10 e 30% de ZrO ₂	31
Figura 17: a) Fratura do corpo de prova da HAP ácida no ensaio de compressão diametral e b) Fratura do corpo de prova da HAP básica depois de feito o ensaio de compressão diametral.	32

Figura 18: Difração de raios X obtidos das HAP ácida variando a concentração de zircônia de 0 à 30%.....33

Figura 19: Difração de raios X obtidos da HAP básica variando a concentração de zircônia de 0 a 30%.....34

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Propriedades físicas da HAP	15
Tabela 2: Propriedades das matérias primas segundo a NBR-ISO 6474 e ASTM F 603-83	17
Tabela 3: Reagentes que serão utilizados na síntese da HAP	18
Tabela 4: Composição da Zircônia TZ-3YSB-E.....	18
Tabela 5: Propriedades da Zircônia sinterizada à 1350°C	19
Tabela 6: Valores de dureza obtidos nos corpos de prova com hidroxiapatita ácida.	28
Tabela 7: Valores de limite de resistência à compressão da hidroxiapatita ácida variando as composições de ZrO_2	30
Tabela 8: Valores de limite de resistência à compressão da hidroxiapatita básica variando as composições de ZrO_2	32
Tabela 10: Cronograma de atividades.	39

LISTA DE SIGLAS

HAP	Hidroxiapatita
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
Co	Cobalto
Cr	Cromo
°C	Graus Celsius
g/cm ³	Gramas por centímetro cúbico
MPa	Mega Pascal
GPa	Giga Pascal
ZrO ₂	Óxido de Zircônio
Mg-PSZ	Zircônia parcialmente estabilizada com Magnésia
Ca-PSZ	Zircônia parcialmente estabilizada com Óxido de Cálcio
Y ₂ O ₃	Óxido de ítrio
CaO	Óxido de Cálcio
MgO	Óxido de Magnésio
H ₃ PO ₄	Ácido Fosfórico
KH ₂ PO ₄	Fosfato de Potássio monobásico
EDS	Energy Dispersive X-ray
JIS	Japanese Industrial Standards Committee

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	12
1.1 OBJETIVO.....	13
1.1.1 Objetivo Geral.....	13
1.1.2 Objetivo Específico	13
1.2 JUSTIFICATIVA	13
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	14
2.1 HIDROXIAPATITA.....	14
2.2 ZIRCÔNIA.....	15
2.3 COMPÓSITO HAP / ZIRCÔNIA	17
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	18
3.1 MATERIAIS.....	18
3.1.1 Hidroxiapatita	18
3.1.2 Zircônia.....	18
3.2 MÉTODOS.....	19
3.2.1 Caracterizações.....	20
3.2.2 Infraestrutura.....	20
4 RESULTADOS.....	22
4.1 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.....	22
4.2 ENSAIO DE DUREZA	27
4.3 ENSAIO DE COMPRESSÃO DIAMETRAL	28
4.4 DIFRAÇÃO DE RAIOS X.....	33
5 CONCLUSÃO.....	35
6 REFERÊNCIAS.....	37
APÊNDICE.....	39

1 INTRODUÇÃO

Existe uma crescente demanda de materiais que possibilitam a remodelação e reconstrução de partes ósseas. A indicação de biomateriais para reconstrução dos defeitos depois do trauma, tumor ou infecção, ocorre devido às razões estéticas e proteção de estruturas. Várias técnicas cirúrgicas e vários materiais já foram utilizados na confecção dessas próteses, mas é importante avaliar o comportamento desse material quanto à estabilidade fisiológica e resistência mecânica.

Biocerâmicas são os materiais cerâmicos que podem ser utilizados na reconstrução ou reparo de partes do organismo humano. Os materiais cerâmicos são utilizados extensivamente no campo biomédico, esta vasta aplicação pode ser explicada pela alta biocompatibilidade, resistência à corrosão, elevada rigidez, resistência ao desgaste e a facilidade de se aderirem ao tecido ósseo (MORENO, 2015).

Um dos materiais mais utilizados para a fabricação de próteses é a hidroxiapatita. Conhecida na área de medicina e odontologia, ocupa a posição de destaque por apresentar utilização em larga escala. Dependendo de sua pureza, pode apresentar características como suportar temperaturas próximas de 1200°C sem se decompor e possui capacidade de ser moldada com facilidade com outros materiais cerâmicos. No entanto, apresenta propriedade de baixa tenacidade à fratura e com isso torna-se frágil. Uma solução para este problema é a formação de um compósito com intuito de melhorar suas propriedades.

A zircônia é um exemplo de material bioinerte, ou seja, não reage com o meio fisiológico. Possui baixo coeficiente de fricção e baixo calor específico, constituindo-se em excelente isolador térmico, sendo, biocompatível com possível aumento da tenacidade à fratura do compósito.

Com a junção das melhores propriedades tanto da hidroxiapatita quanto da zircônia, é possível realizar a formação do compósito HAP / Zircônia afim de realizar os estudos das propriedades mecânicas como resistência à compressão e dureza. Análise de difração de raios X foi realizada para verificar as fases formadas e microscopia eletrônica de varredura foi feita com intuito de caracterizar a microestrutura do compósito.

1.1 OBJETIVO

1.1.1 Objetivo Geral

O objetivo principal deste trabalho é produzir e caracterizar o compósito HAP / Zircônia para que tenha propriedades mecânicas satisfatórias, para o uso como biomateriais.

1.1.2 Objetivo Específico

- Comparar os limites de resistência à compressão da hidroxiapatita sintetizada com o compósito formado com diferentes proporções de zircônia;
- Analisar e comparar as microestruturas formadas com diferentes proporções de zircônia.

1.2 JUSTIFICATIVA

A justificativa desse projeto é a obtenção do compósito HAP / Zircônia para que este obtenha valores de propriedades mecânicas para que seja possível o uso em materiais como próteses. A utilização da hidroxiapatita densa só é possível se for inserido uma fase como reforço, pois esta apresenta baixo valor de tenacidade à fratura. Entre um número considerável de fases como reforço, a zircônia pode ser considerada uma das mais interessantes, pois pode ser inserida na forma de pó ou fibra e também por apresentar uma transformação martensítica da fase tetragonal para fase monoclinica quando submetido ao esforço mecânico, conferindo altos valores de tenacidade à fratura. Portanto, é possível combinar as propriedades extremamente vantajosas de ambos os biomateriais, obtendo um material com possível utilização na área médica.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 HIDROXIAPATITA

A hidroxiapatita ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) como material para implantes já vem sendo testada desde 1940. Ela pode ser utilizada na forma sólida, porosa, ou como material de recobrimento em substratos de titânio e suas ligas, aços inoxidáveis, ligam de Co-Cr e compósitos. De um modo geral, a hidroxiapatita apresenta as vantagens de ser bioativa e osteocondutora, possui altas resistências à corrosão e de compressão. Como muitas cerâmicas, ela apresenta como desvantagens a baixa ductilidade, e a relativamente alta densidade (FILHO, 2006).

Por ser a fase mais termodinamicamente estável dentre os fosfatos de cálcio, com estrutura hexagonal (GUASTALDI e APARECIDA, 2010) que pode ser observada na Figura 1, a hidroxiapatita é o fosfato mais comumente encontrado no sistema ósseo e dentário dos seres humanos, o que torna a HAP um dos sais de fosfato de cálcio mais estudados para aplicações biomédicas (MORENO, 2015).

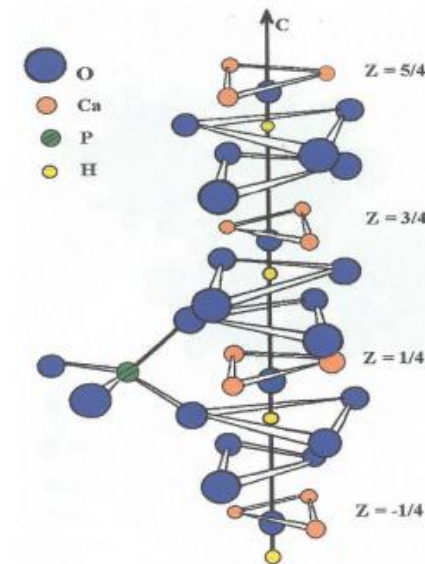


Figura 1: Estrutura da Hidroxiapatita

Fonte: Adaptado (MORENO 2015).

Na Tabela 1 são apresentadas algumas propriedades da hidroxiapatita.

Tabela 1: Propriedades físicas da HAP

Propriedades	Valor
Densidade [g/cm ³]	3,1
Resistência à Ruptura [MPa]	40-300
Resistência à Compressão [MPa]	300-900
Módulo Elástico [GPa]	80-120
Dureza [Knoop]	400-4500

Fonte: (MORENO, 2015).

Existem 5 métodos de síntese da hidroxiapatita porém será citado apenas a síntese por via úmida devido ao fato de ser o mais utilizado e também o que foi feito em laboratório para obtenção da hidroxiapatita.

Para obtenção de um pó cerâmico com características adequadas aos processos de síntese, é necessário obter partículas de hidroxiapatita com composição estequiométrica bem definida, muito fina e com uma distribuição granulométrica estreita. O método de síntese por via úmida é o mais adequado para produção de material em pequenas quantidades. Há dois tipos de processos típicos no método por via úmida: o primeiro é um processo que envolve uma reação neutra de ácido e base e o outro envolve a reação de sais de cálcio e sais de fosfato (GOMIDE, 2005).

A síntese de hidroxiapatita por este método resulta em um pó com partículas pequenas (menor que 10µm) e cristalinidade similar aos tecidos naturais (GOMIDE, 2005).

2.2 ZIRCÔNIA

A importância de se estudar a utilização de cerâmicas de zircônia em aplicações de implantes se deve à sua natureza bioinerte, bem como as suas excelentes propriedades mecânicas no que concerne em alta resistência à fratura e baixo valor de módulo de Young (GOMIDE, 2005).

O dióxido de zircônio ou zircônia (ZrO₂) exibe quatro formas polifórmicas diferentes, podendo ser encontrado nas fases monoclinica, tetragonal ou cúbica, sendo que há existência de uma forma ortorrômbica, que é estável somente em altas

pressões. A fase monoclinica é estável à pressão atmosférica, da temperatura ambiente até aproximadamente, 1170°C , quando sofre uma transformação reversível para a fase tetragonal, a qual é acompanhada por uma variação de volume considerável (3-5%), o que torna impossível a fabricação de peças cerâmicas de zircônia pura (SANTOS, 1993).

A fase tetragonal, por sua vez, é estável até temperatura ao redor de 2370°C . A partir desta ocorre a transformação para a fase cúbica, que se mantém até o ponto de fusão da zircônia (2680°C) (GOMIDE, 2005). Na Figura 2 pode-se observar as diferentes estruturas da zircônia em pressão ambiente.

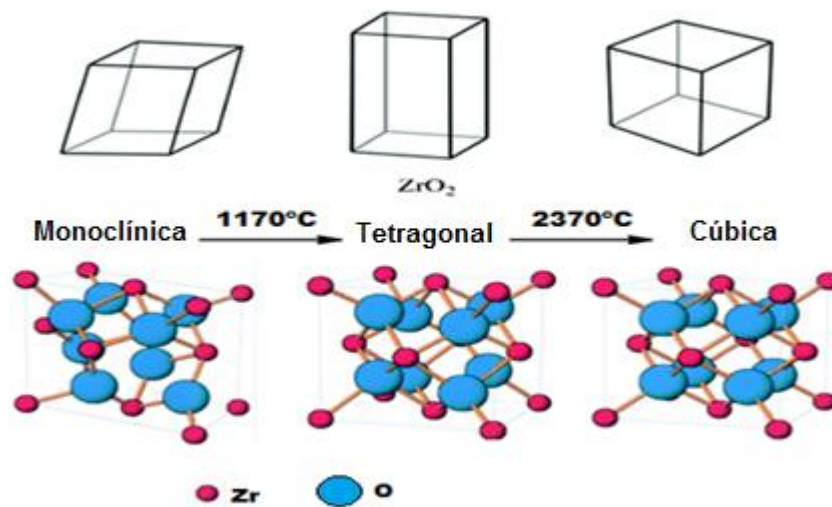


Figura 2: Estruturas da Zircônia.

Fonte: Adaptado (RSC Advances).

No resfriamento, o reverso acontece, ocorrendo uma transformação martensítica da fase tetragonal para monoclinica. Uma maneira de solucionar essas transformações é estabilizá-la com óxido de ítrio, óxido de magnésio (MgO) e óxido de cálcio (CaO) (FILHO, 2006).

As cerâmicas de zircônia utilizadas para implantes são: a zircônia na fase tetragonal estabilizada com óxido de ítrio, a zircônia parcialmente estabilizada com óxido de magnésio (Mg-PSZ) e a zircônia também parcialmente estabilizada com óxido de cálcio (Ca-PSZ). As vantagens dessas cerâmicas na hidroxiapatita é que elas permitem melhorar a resistência mecânica e aumentam a tenacidade à fratura. (FILHO, 2006)

A zircônia é também um material extremamente inerte em meios fisiológicos, apresenta maior tenacidade à fratura com relação às outras cerâmicas estruturais,

maior resistência mecânica à flexão e menor módulo de elasticidade. Na Tabela 2 estão representadas algumas propriedades mecânicas da zircônia estabilizada com Y_2O_3 e Mg-PSZ.

Tabela 2: Propriedades das matérias primas segundo a NBR-ISO 6474 e ASTM F 603-83

Propriedades	Y_2O_3	Mg-PSZ
Pureza (%)	97	96,5
Y_2O_3/MgO (% mol)	3	3,4
Densidade (g/cm ³)	6,05	5,72
Tamanho de grão (médio) (μm)	0,2-0,4	0,42
Resistência à flexão (MPa)	1.000	800
Resistência à compressão (MPa)	2.000	1.850
Módulo de elasticidade (GPa)	150	208
Dureza (HV)	1.200	1.120
Tenacidade à fratura K_{IC} (N/m ^{1/2})	7	8

Fonte: Adaptado (GOMIDE, 2005).

2.3 COMPÓSITO HAP / ZIRCÔNIA

Compósitos biocerâmicos têm surgido na forma de compósitos com plásticos, carbono, vidro ou matrizes cerâmicas reforçadas com vários tipos de fibras; incluindo carbono, aço inoxidável, vidros e fosfatos e zircônia (ZrO_2). Em muitos casos, esses compósitos são investigados, com objetivo de aumentar a resistência à flexão e à torção e conseqüentemente a diminuição do módulo de elasticidade (CAMILO, 2006).

O compósito de hidroxiapatita e zircônia é o mais pesquisado, porque a zircônia possui baixo coeficiente de fricção e baixo calor específico, constituindo-se em excelente isolador térmico, sendo, ainda, biocompatível e aumenta a tenacidade à fratura do compósito. No entanto, a zircônia possui o inconveniente de possibilitar o aparecimento de transformações polimórficas de fases (FILHO, 2006).

A tenacidade à fratura de um corpo sinterizado constituído de 100% de hidroxiapatita apresenta-se em torno de 1,1 MPa.m^{1/2}, já em compósitos com até 50% de zircônia são relatados valores de até 2,8 MPa.m^{1/2}, valor este que amplia em muito as possibilidades de aplicação em implantes estruturais. (CAMILO, 2006)

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

3.1.1 Hidroxiapatita

A hidroxiapatita foi sintetizada pelo método de precipitação, a partir de duas rotas diferentes: a síntese com ácido fosfórico (H_3PO_4), via ácida, e com fosfato de potássio monobásico (KH_2PO_4), via básica, ambas sendo fonte de fosfato e como fonte de cálcio, casca de ovo de codorna calcinada. Os reagentes utilizados estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3: Reagentes que serão utilizados na síntese da HAP

Nome	Fórmula	Peso Molecular (g/mol)	Marca	Pureza (%)
Fosfato de Potássio Monobásico	KH_2PO_4	136,09	Alphatec	Mínimo 99,0
Ácido (Orto) Fosfórico	H_3PO_4	98,00	Alphatec	85,0
Hidróxido de Amônio	NH_4OH	35,05	Biotec	Mínimo 28,0
Ácido Cítrico Anidro	$C_6H_8O_7$	192,13	Alphatec	Mínimo 99,5

Fonte: (MORENO, 2015).

3.1.2 Zircônia

A zircônia utilizada foi da empresa TOSOH[®], todos seus dados de composição estão apresentados na Tabela 4. A especificação utilizada será a TZ-3YSB-E.

Tabela 4: Composição da Zircônia TZ-3YSB-E

Propriedades	Valores
Tamanho de Partícula real (μm)	0,09 (90 nm)
Y_2O_3 (peso%)	$5,2 \pm 0,5$
HfO_2 (peso%)	< 5
Al_2O_3 (peso%)	$\leq 0,1 \sim 0,4$
SiO_2 (peso%)	$\leq 0,02$
Fe_2O_3 (peso%)	$\leq 0,01$
Na_2O (peso %)	$\leq 0,06$
Pigmento (peso%)	-
Área superficial específica (m^2/g)	7 ± 2

Fonte: (TOSOH)[®].

Na Tabela 5 são apresentadas as propriedades típicas do corpo sinterizado.

Tabela 5: Propriedades da Zircônia sinterizada à 1350°C

Propriedades	Valores
Densidade (g/cm ³)	6,05
Resistência à flexão (MPa) * ¹	1.200
Dureza (HV 10) * ²	1.250

Fonte: (TOSOH)@.

*¹ JIS R1601 (teste de flexão de 3 pontos)

*² JIS R1610 (cargas: 98.07N)

3.2 MÉTODOS

Na primeira etapa da metodologia foi realizada a síntese da hidroxiapatita em laboratório por via úmida pelos métodos via básica e via ácida. O cálculo estequiométrico dos reagentes foi realizado para definir a composição exata que é formada a HAP. Depois de preparada devidamente com seus reagentes citados, a hidroxiapatita foi filtrada e colocada para secagem em estufa por aproximadamente 12 horas à 90°C. A hidroxiapatita foi moída em almofariz e o pó foi devidamente classificado em peneira de 325 mesh como representado na Figura 3 a. Antes de serem prensadas, as duas hidroxiapatitas foram calcinadas em torno de 1100 °C para que fosse eliminado material orgânico presente no material apresentada na Figura 3 b. As proporções de zircônia foram de 0, 10, 20 e 30%. Para os dois tipos de hidroxiapatita, foram prensados à 2 toneladas, 6 corpos de prova para cada composição. Os corpos de prova foram todos feitos com massa de 1 g. Depois de realizada a prensagem, os corpos de prova foram levados ao forno para sinterização. A sinterização foi feita de forma controlada com intervalos adequados de ajuste de temperatura. A curva de aquecimento realizada foi: 0 à 300 °C à 3°C/min, 300 à 800 °C à 10 °C/min e de 800 à 1200 °C à 3 °C/min. A temperatura máxima utilizada foi de aproximadamente 1200°C para que a hidroxiapatita não sofresse degradação.

Para análise no MEV, as amostras sinterizadas foram fixadas em suporte com fita adesiva de carbono condutiva dupla face e observada sob tensão de aceleração de 15 kV. Não foi feito o recobrimento condutivo, mas foi possível observar as amostras não condutoras pelo fato do equipamento operar em vácuo reduzido.

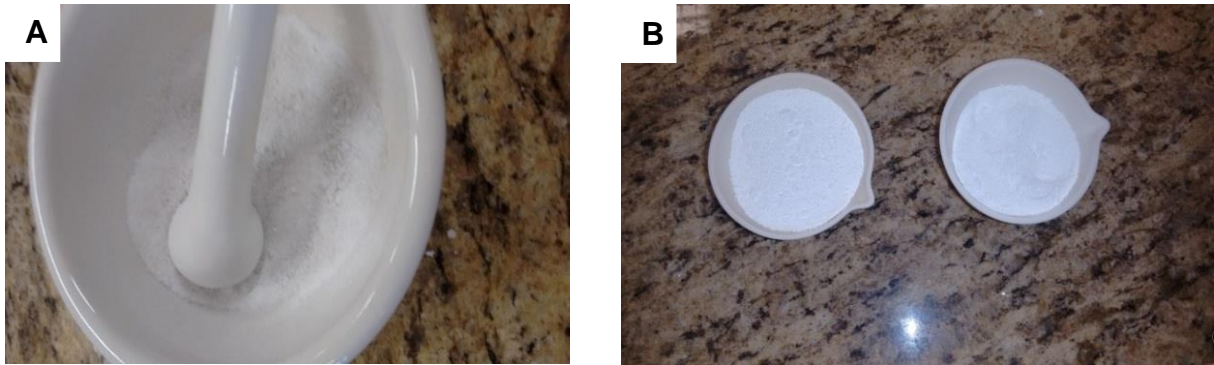


Figura 3: a) Hidroxiapatita moída no almofariz e b) Hidroxiapatita depois da queima à 1100°C.

3.2.1 Caracterizações

Os ensaios para estudos das propriedades mecânicas foram: Ensaio de compressão diametral para determinar o limite de resistência à compressão diametral e dureza para determinar a dureza. As análises realizadas foram: microscopia eletrônica de varredura (MEV) utilizada para a caracterização microestrutural do compósito e a difração de raios X para análise das fases do compósito.

3.2.2 Infraestrutura

O Laboratório de Cerâmica (B002) da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR) – *campus* Londrina, foi utilizado para a confecção dos corpos de provas utilizando a prensa hidráulica da marca Skay de até 10 toneladas e posterior a sinterização foi realizada no forno da empresa Fortelab modelo ML 1300.

O ensaio de compressão foi realizado no Laboratório de Ensaaios (B006) da UTFPR – *campus* Londrina, utilizando a máquina de ensaios universal marca Shijin, modelo WDW 100E.

O ensaio de dureza, foi realizado no Laboratório de Ensaaios (B006) da UTFPR – *campus* Londrina, utilizando o equipamento INSIZE, Modelo ISH-RSR 150 com capacidade de 1471 N/150 kg.

As caracterizações por MEV foram realizadas na Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos da Universidade de São Paulo, localizado em Pirassununga/SP. O microscópio eletrônico de varredura utilizado foi de modelo TM3000, HITACHI.

A caracterização por difração de raios X foi realizada Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos da Universidade de São Paulo, localizado em Pirassununga/SP. O equipamento utilizado foi o difratômetro Rigaku MiniFlex 600 à 40kV, 15 mA, varredura (2θ) de 10-105° e velocidade (2°/min).

4 RESULTADOS

4.1 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

Para as amostras das hidroxiapatitas, foi realizada a análise no MEV para observar as microestruturas obtidas. As Figuras de 6 a 9 foram obtidas da hidroxiapatita ácida sinterizadas à 1200°C variando as composições de zircônia.

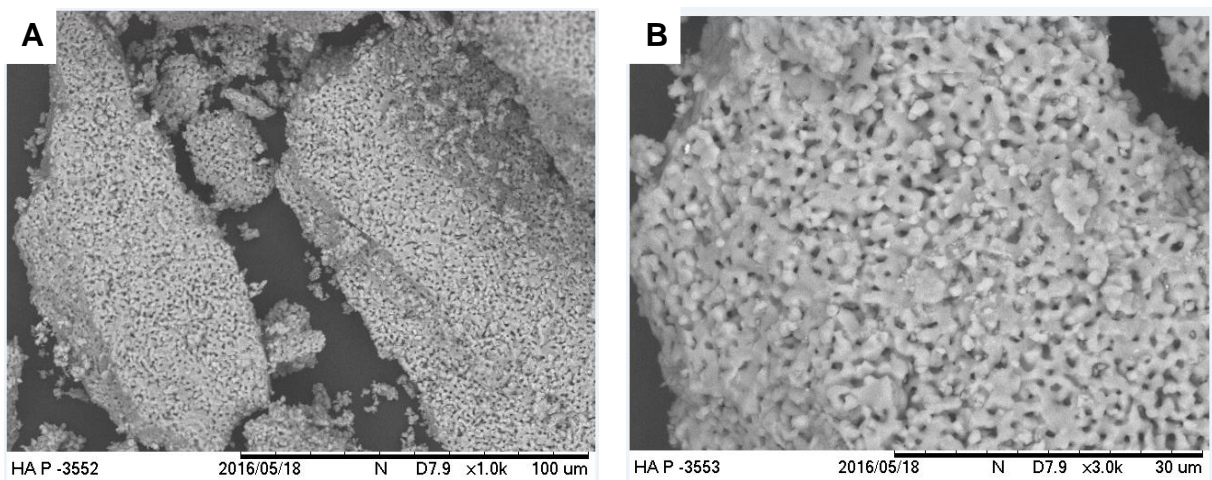


Figura 4: Hidroxiapatita ácida pura a) com aumento de 1000x b) com aumento de 3000x.

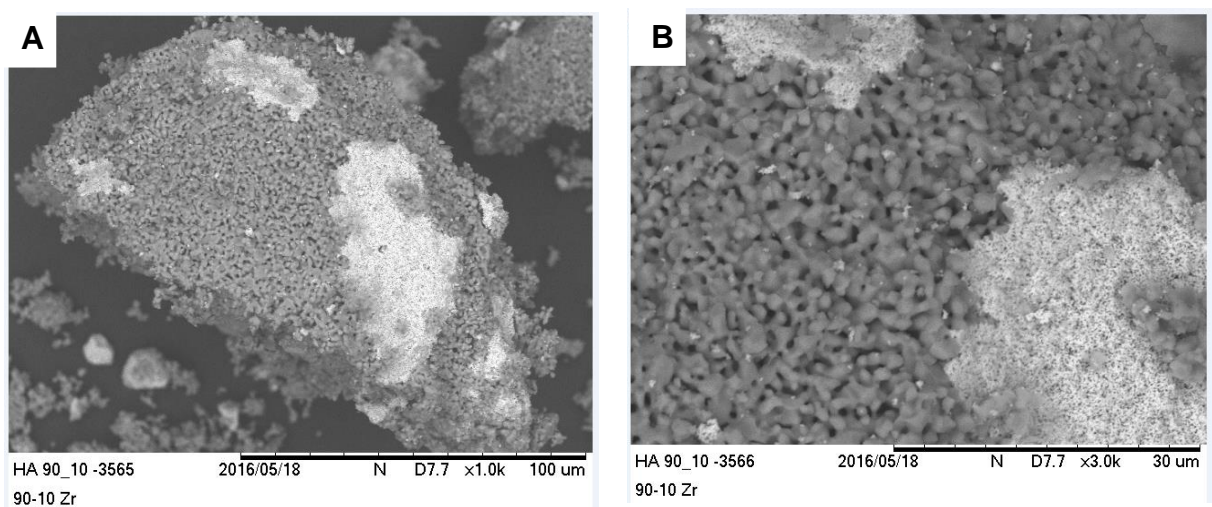


Figura 5: Hidroxiapatita ácida com 10% ZrO_2 a) com aumento de 1000x b) com aumento de 3000x.

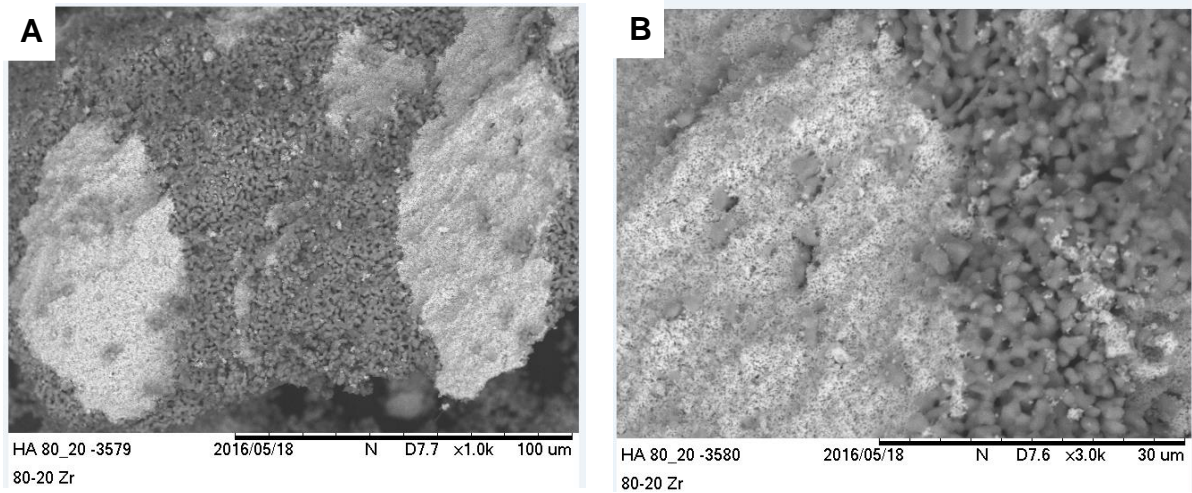


Figura 6: Hidroxiapatita ácida com 20% ZrO₂ a) com aumento de 1000x b) com aumento de 3000x.

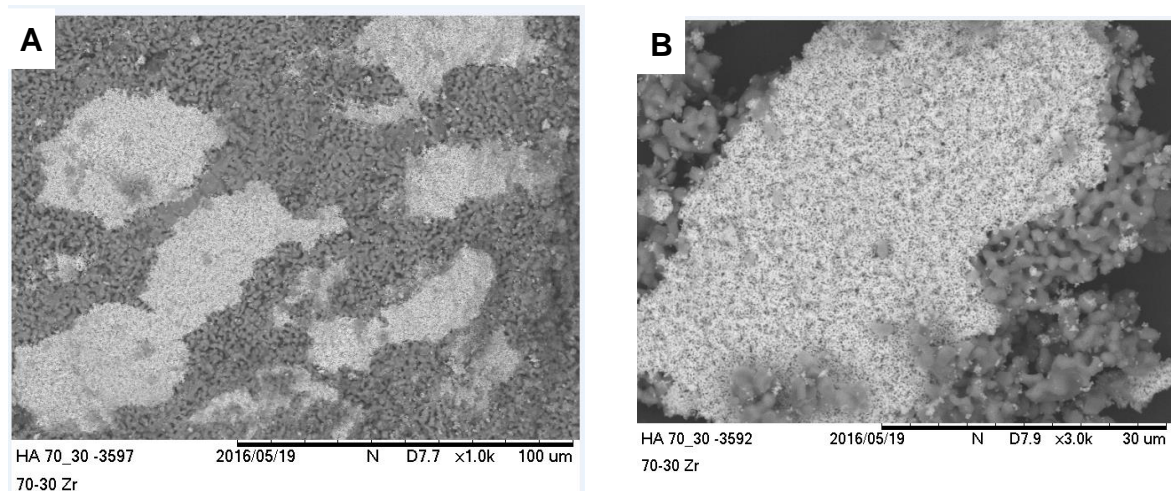


Figura 7: Hidroxiapatita ácida com 30 % ZrO₂ a) com aumento de 1000x b) com aumento de 3000x.

Para hidroxiapatita básica foi obtida as microestruturas, Figuras de 10 a 13 com as composições de zircônia variando de 0 à 30%. As microestruturas são dos corpos de provas sinterizados à 1200°C depois de fraturados.

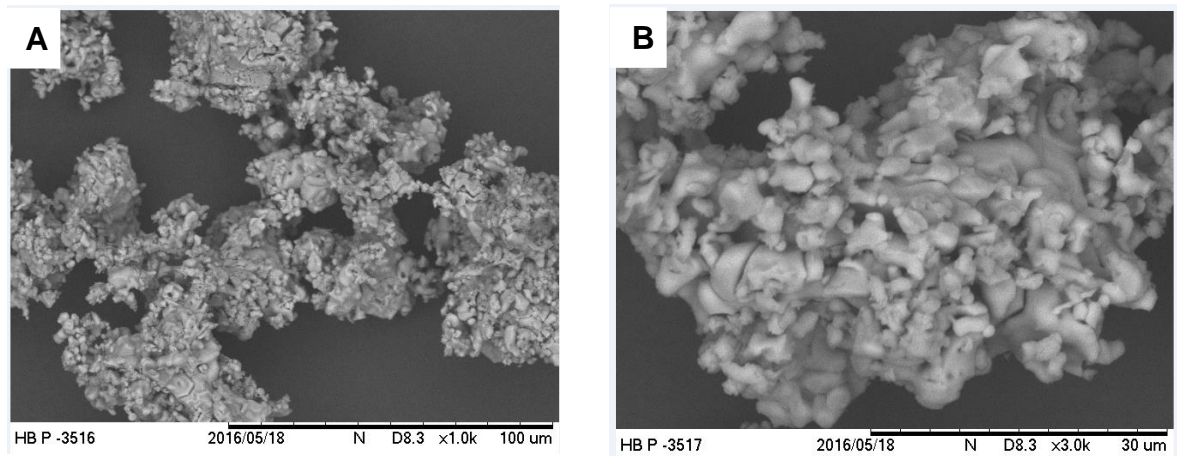


Figura 8: Hidroxiapatita básica pura a) com aumento de 1000x b) com aumento de 3000x.

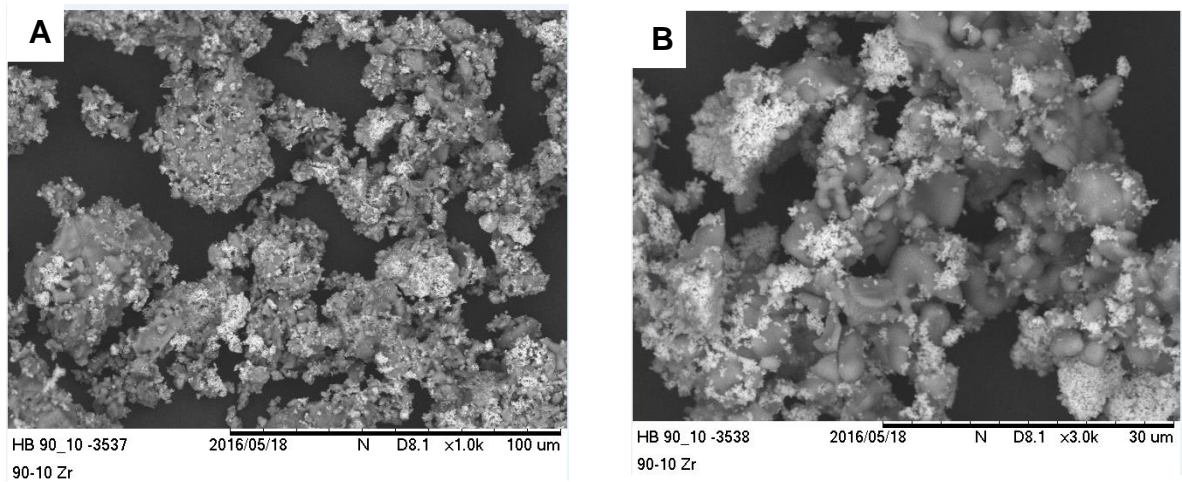


Figura 9: Hidroxiapatita básica com 10% ZrO₂ a) com aumento de 1000x b) com aumento de 3000x.

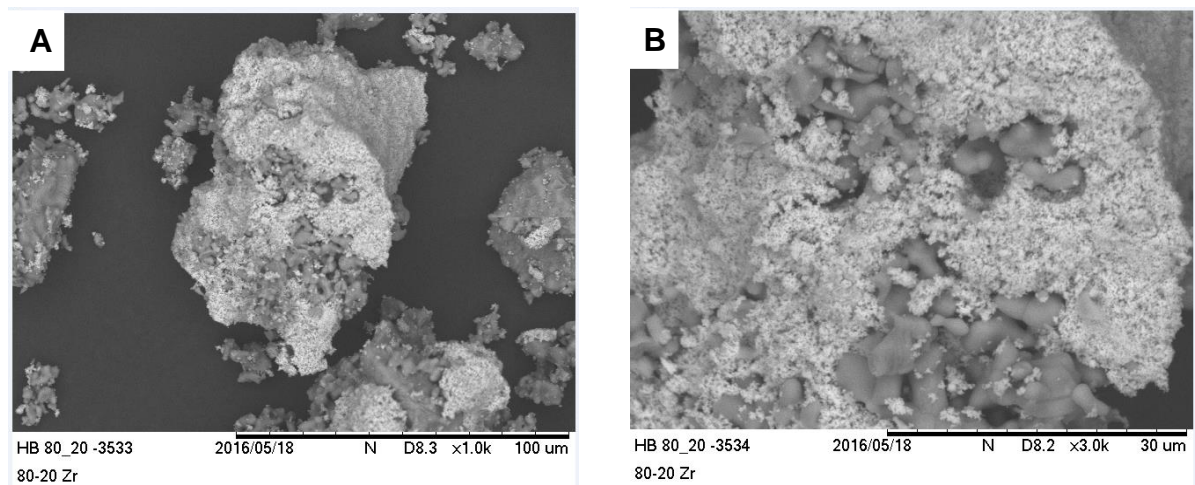


Figura 10: Hidroxiapatita básica com 20% ZrO₂ a) com aumento de 1000x b) com aumento de 3000x.

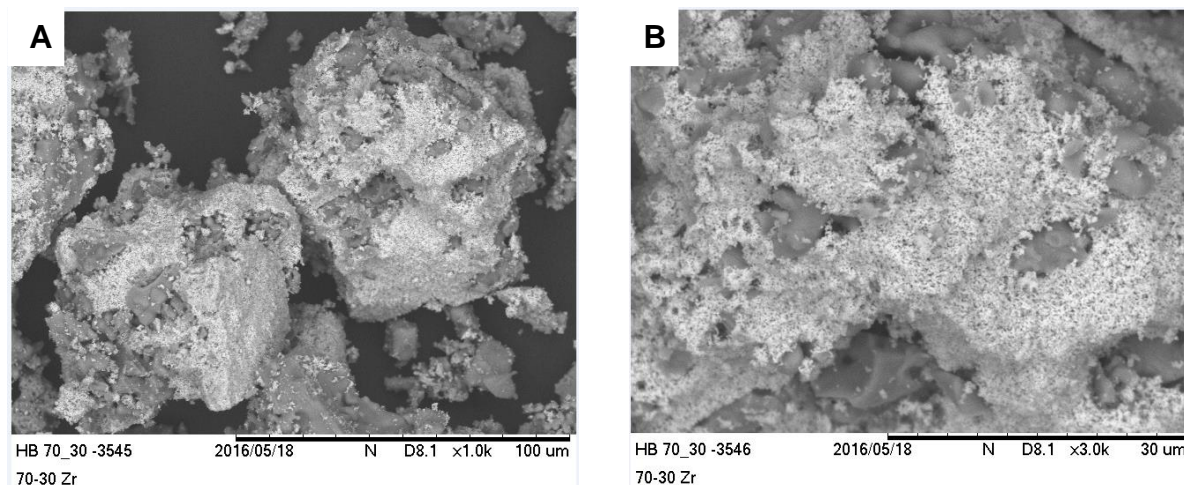


Figura 11: Hidroxiapatita básica com 30% ZrO_2 a) com aumento de 1000x b) com aumento de 3000x.

A partir das imagens obtidas pelo MEV, pode-se observar as estruturas formadas das hidroxiapatitas obtidas por via ácida e via básica e conforme foi adicionada a zircônia, a presença dela no compósito. Na hidroxiapatita obtida por via ácida, pode-se observar uma estrutura com formato parecido com esferas. Já na hidroxiapatita obtida via básica é possível ver uma diferença de microestrutura com característica mais alongada dos seus grãos. É possível identificar a presença de poros em ambas, porém observa-se que na HAP básica os tamanhos dos poros são maiores que os da HAP ácida.

Conforme a zircônia foi adicionada, pode-se notar que alguns poros presentes nas HAP foram preenchidos. Quanto maior o teor de zircônia adicionado, menos eram os espaços vazios entre as partículas de HAP. Pode-se observar também que o tamanho de grão da HAP ácida é bem menor que da HAP básica. A hidroxiapatita básica apresentou, nas microestruturas obtidas, características de pó na análise do MEV pois esta estava se desfazendo mesmo estando sinterizada.

A EDS, espectrometria de energia dispersiva de raios X, é um acessório essencial no estudo de caracterização microscópica de materiais. Com ele é possível determinar quais os elementos que estão presentes na amostra. Para determinação dos elementos presentes foi feita a análise e obtido os seguintes resultados mostrado na Figura 13:

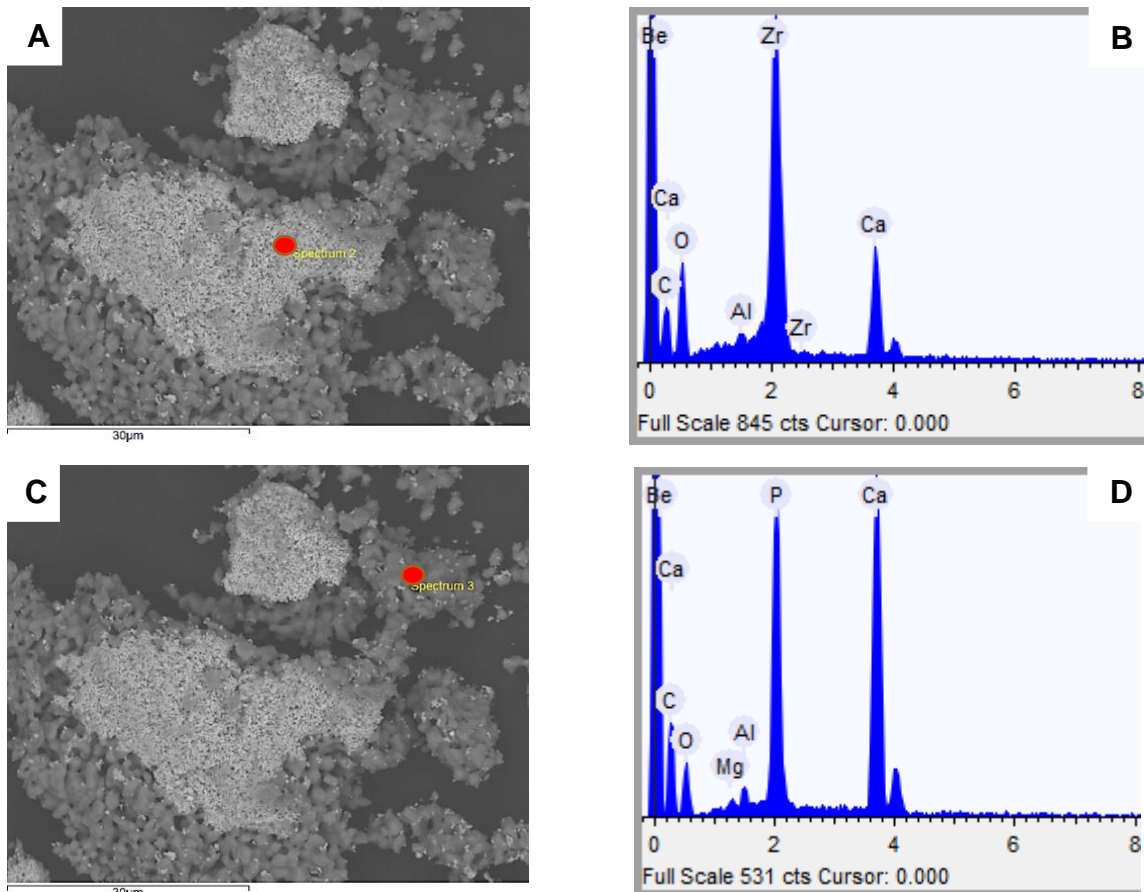


Figura 12: a) HAP Básica + 30% ZrO_2 , espectro 2, região que está presente tanto a HAP como a Zircônia b) Elementos detectados no espectro 2 c) Espectro 3, região que está presente somente a HAP e d) Elementos obtidos no espectro 3.

A amostra de HAP básica com 30% de zircônia foi escolhida para mostrar a presença dos elementos presentes na composição do compósito. No EDS é possível observar os elementos que fazem parte da composição tanto da hidroxiapatita quanto da zircônia. Os espectros mostram a intensidade de cada elemento presente numa região destacada na amostra. O espectro 2 é possível observar a presença dos elementos que fazem parte tanto da HAP quanto da zircônia. Já no espectro 3 está presente apenas os elementos que constituem a hidroxiapatita. Observa-se a presença do elemento Al nos espectros obtidos, este vem do porta amostra que é colocado a amostra.

Foi realizado um mapeamento na amostra de hidroxiapatita com 30% de zircônia. Os elementos presentes no espectro estão apresentados na Figura 13.

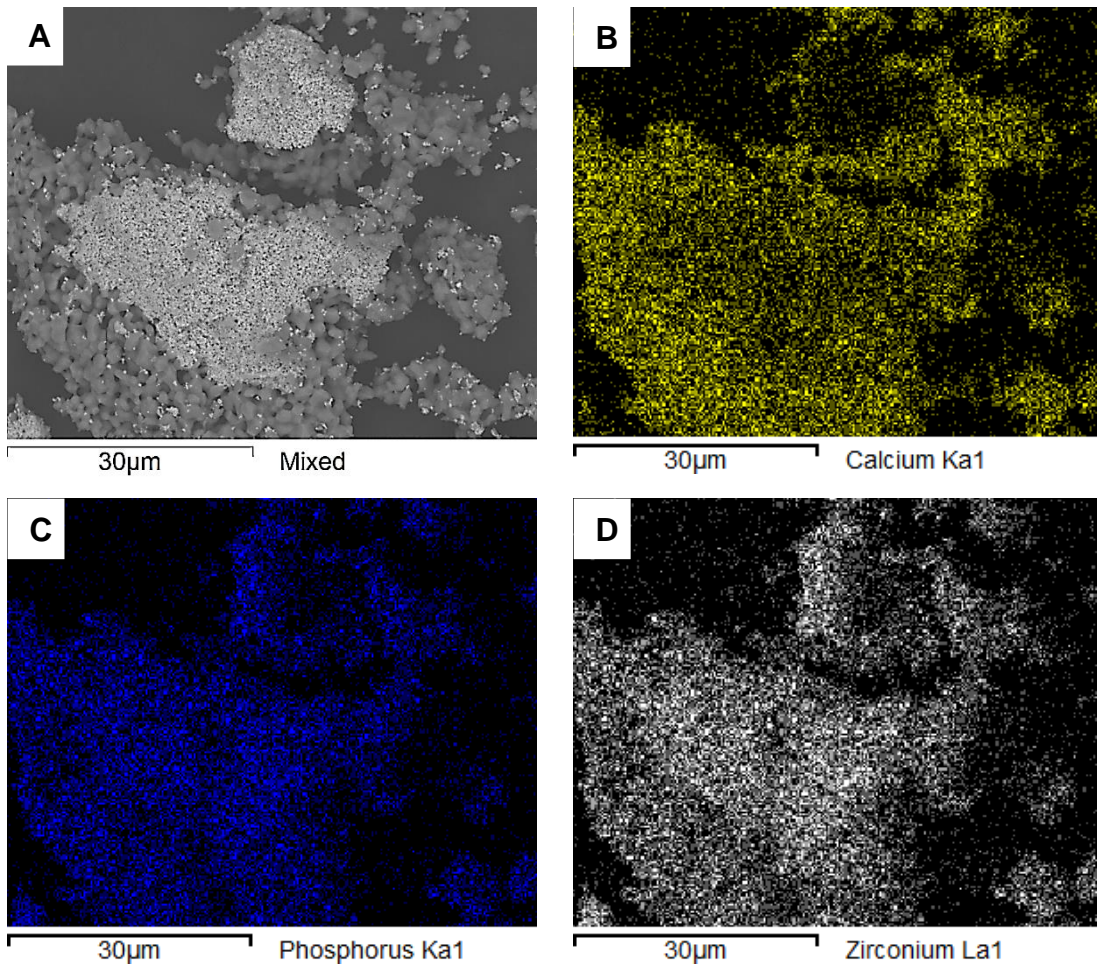


Figura 13: Mapeamento dos elementos presentes na hidroxiapatita básica com 30% de zircônia a) Parte escolhida do compósito para análise b) Mapeamento do elemento cálcio presente na amostra c) Mapeamento do elemento fósforo e d) Mapeamento do elemento zircônio.

A partir do mapeamento realizado na amostra pode-se observar a presença dos elementos constituintes do compósito como cálcio, fósforo e zircônio e como eles estão distribuídos na região selecionada .

4.2 ENSAIO DE DUREZA

O ensaio de dureza realizado foi o tipo Rockwell B com escala T, esfera de tungstênio 1,588 mm de 15 T, carga 1471 N, para os corpos de prova das hidroxiapatitas ácida e básica com diferentes composições. Quatro medições em cada corpo de prova foram realizadas e calculadas as médias dos valores obtidos para determinar a dureza estão representadas na Tabela 6.

Tabela 6: Valores de dureza obtidos nos corpos de prova com hidroxiapatita ácida.

Composição	HRB
HAP Pura	16,9 ± 1,1
HAP/ 10% ZrO ₂	50,1 ± 0,2
HAP/ 20% ZrO ₂	52,3 ± 0,4
HAP/ 30% ZrO ₂	67,9 ± 0,4

A partir dos valores obtidos, pode-se observar que com o aumento da quantidade de zircônia adicionada na mistura, houve um aumento significativo no valor de dureza.

Para a hidroxiapatita básica foi realizado o ensaio de dureza, no entanto não foi possível obter valores, pois os corpos de provas não sinterizaram ao ponto de fazer uma medição exata. Os corpos de prova, quando submetidos à uma pré carga, estavam quebrando antes mesmo do ensaio completo.

Na Figura 14 podem-se observar os corpos de prova fraturados depois de aplicada uma pré-carga no ensaio de dureza Rockwell B.



Figura 14: Corpos de prova de hidroxiapatita básica.

4.3 ENSAIO DE COMPRESSÃO DIAMETRAL

O ensaio de compressão diametral, conhecido como Brazilian Test, consiste na aplicação de um carregamento de compressão em amostras cilíndricas; o carregamento é aplicado em planos paralelos, diametralmente opostos. Esta configuração

de carga gera um plano de tensões de tração, razoavelmente uniforme no plano perpendicular ao da aplicação da carga.

O teste de compressão diametral é normalmente utilizado para medir a resistência à tração indireta de materiais frágeis como cerâmicas e biocerâmicas. A vantagem desse ensaio é que a fratura se inicia dentro da amostra, e o valor medido, portanto, não depende da superfície da amostra. O ensaio de compressão diametral segue alguns tópicos da norma ASTM E 384-02 e prescreve o procedimento para determinação da resistência a tração por compressão diametral de corpos de prova cilíndricos. Foi utilizada a Equação (1):

$$\sigma = 2 P / \pi . L . D \quad \text{Equação (1)}$$

σ = resistência à tração por compressão diametral, expressa em MPa;

P = carga máxima obtida no ensaio (N);

D = diâmetro do corpo-de-prova (mm);

L = altura do corpo-de-prova (mm).

Para calcular os valores de deformação foi utilizada a Equação (2):

$$\varepsilon = l / l_0 \quad \text{Equação (2)}$$

Onde:

ε = Deformação (mm/mm);

l = comprimento final;

l_0 = comprimento inicial.

Para o ensaio de compressão foram utilizados 40 corpos de prova sendo 20 de hidroxiapatita ácida e 20 da hidroxiapatita básica com composições de zircônia variando de 0 a 30% de ZrO_2 . O ensaio foi realizado com velocidade de 0,5 mm/min.

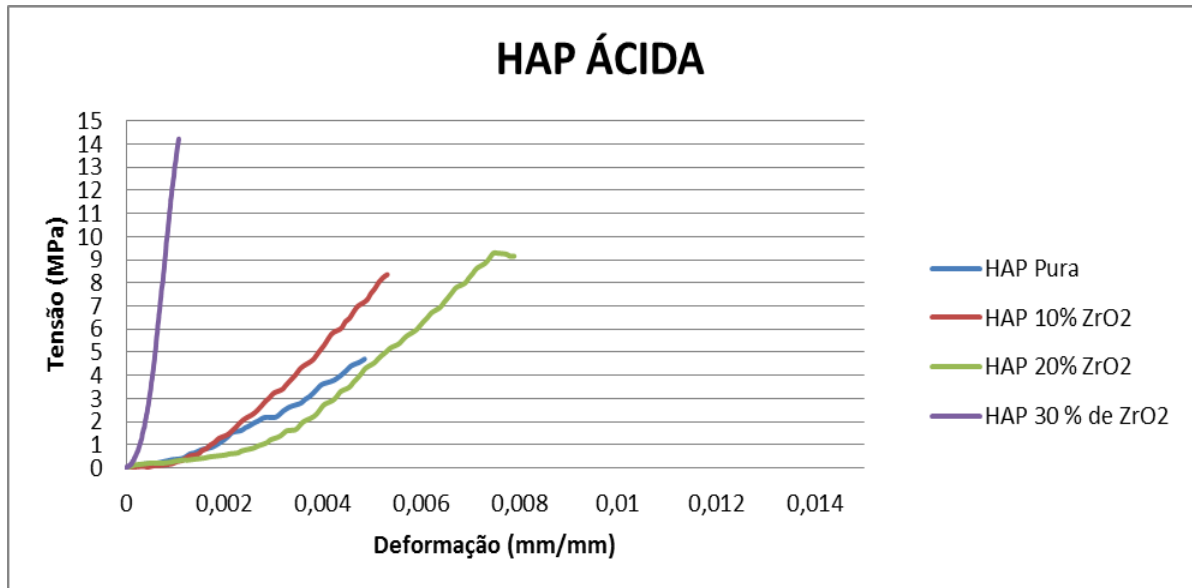


Figura 15: Gráfico Tensão (MPa) x Deformação(mm/mm) para hidroxiapatita ácida variando as composições de 0 a 30 % de ZrO₂.

A partir das curvas obtidas no ensaio de compressão, foi realizada uma média dos valores obtidos em cada corpo de prova e plotada as curvas, representada na Figura 15, de cada proporção. Observa-se que com o aumento da quantidade de zircônia adicionada, os valores obtidos de tensão aumentam. A hidroxiapatita ácida pura apresentou um limite de resistência à compressão em torno de 4,7 MPa já as outras de com a proporção de 10%, 20% e 30% apresentaram os valores de 8,4 MPa, 9,2 MPa e 14,2 MPa como visto na Tabela 7.

Tabela 7: Valores de limite de resistência à compressão da hidroxiapatita ácida variando as composições de ZrO₂.

Composição	Valores (MPa)
HAP Pura	4,7 ± 1,3
HAP 10% ZrO ₂	8,4 ± 2,2
HAP 20% ZrO ₂	9,2 ± 2,6
HAP 30% ZrO ₂	14,2 ± 2,3

Para a hidroxiapatita básica foi plotado o gráfico de tensão x deformação representado na Figura 16.

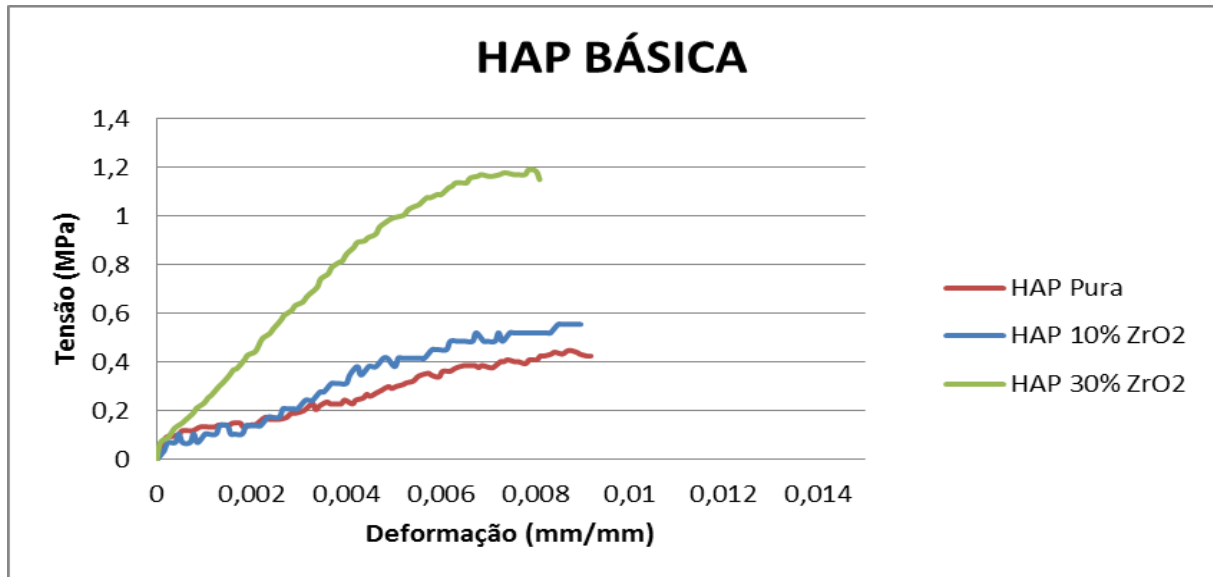


Figura 16: Gráfico Tensão (MPa) x Deformação(mm/mm) para hidroxiapatita básica variando as composições de 0, 10 e 30% de ZrO_2 .

As curvas não foram tão precisas quanto da outra hidroxiapatita, pois esta possui em sua microestrutura uma grande quantidade de poros que acaba fragilizando o material. Na hidroxiapatita básica os valores obtidos de limite de ruptura foram menores que os na hidroxiapatita ácida, porém observa-se que com o aumento da quantidade de zircônia houve um aumento também no limite de ruptura do material. Os valores de limite de ruptura da hidroxiapatita básica pura foi de aproximadamente 0,42 MPa e com aumento de zircônia houve um aumento nesse valor chegando até aproximadamente 1,15 MPa com a proporção de 70% de hidroxiapatita e 30 % de zircônia. Pode-se dizer que a ZrO_2

Na Figura 17 a, o corpo de prova de hidroxiapatita ácida fraturado apresenta característica de fratura diametral. Na Figura 17 b, o corpo de prova é uma amostra de hidroxiapatita básica que foi fraturado depois do ensaio de compressão diametral, porém não apresenta característica de fratura diametral.

Tabela 8: Valores de limite de resistência à compressão da hidroxiapatita básica variando as composições de ZrO_2 .

Composição	Valores (MPa)
HAP Pura	$0,42 \pm 0,2$
HAP 10% ZrO_2	$0,55 \pm 0,4$
HAP 20% ZrO_2	-
HAP 30% ZrO_2	$1,15 \pm 0,5$

Nas amostras com composição de 80% de hidroxiapatita e 20% de zircônia não foi possível obter uma curva com medições exatas e dos 5 corpos de prova apenas 3 foram possíveis serem utilizados para fazer o ensaio devido ao fato destes estarem desfazendo antes mesmo de serem ensaiados.

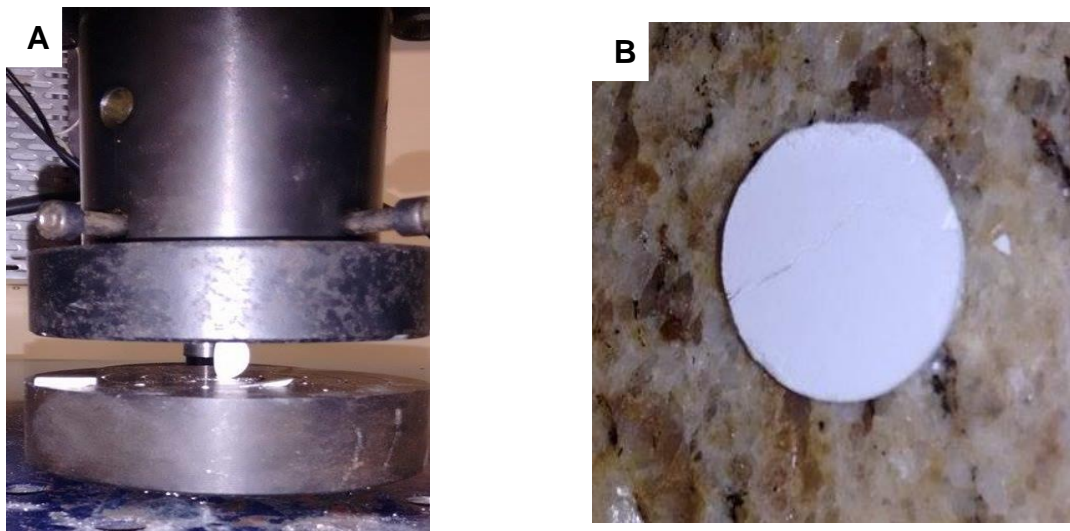


Figura 17: a) Fratura do corpo de prova da HAP ácida no ensaio de compressão diametral e b) Fratura do corpo de prova da HAP básica depois de feito o ensaio de compressão diametral.

4.4 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

A análise por difração de raios X foi realizada para verificação das fases formadas nas composições formadas de hidroxiapatita e zircônia. Os seguintes resultados são representados na Figura 18.

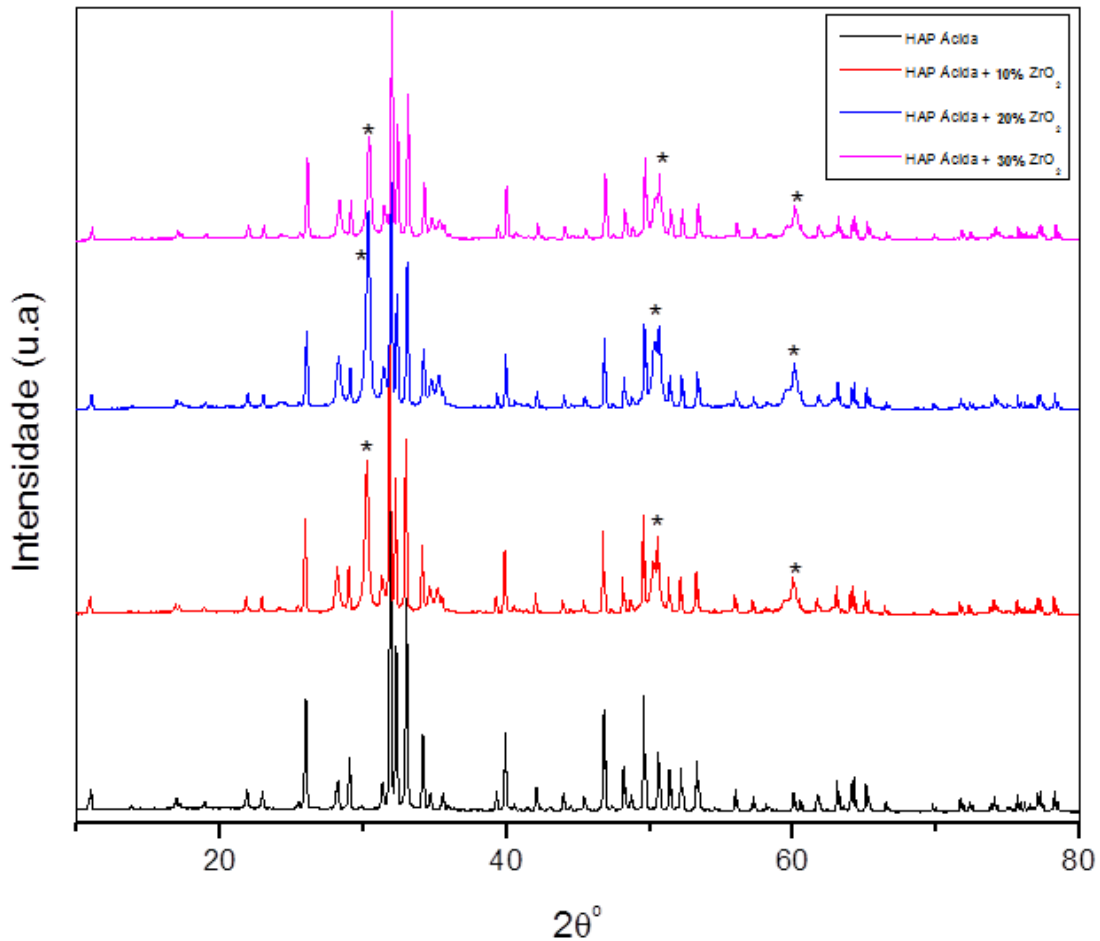


Figura 18: Difração de raios X obtidos das HAP ácida variando a concentração de zircônia de 0 à 30%.

Os picos não identificados são referente à HAP ficha catalográfica 84-1998 e os picos identificados são referentes à zircônia ficha catalográfica 88-1007, estrutura tetragonal. Conforme houve a adição de ZrO₂, observa-se um aumento na intensidade do pico referente à zircônia. Isso ocorreu também na HAP básica quando realizada a análise. Na Figura 19 os picos formados podem ser observados.

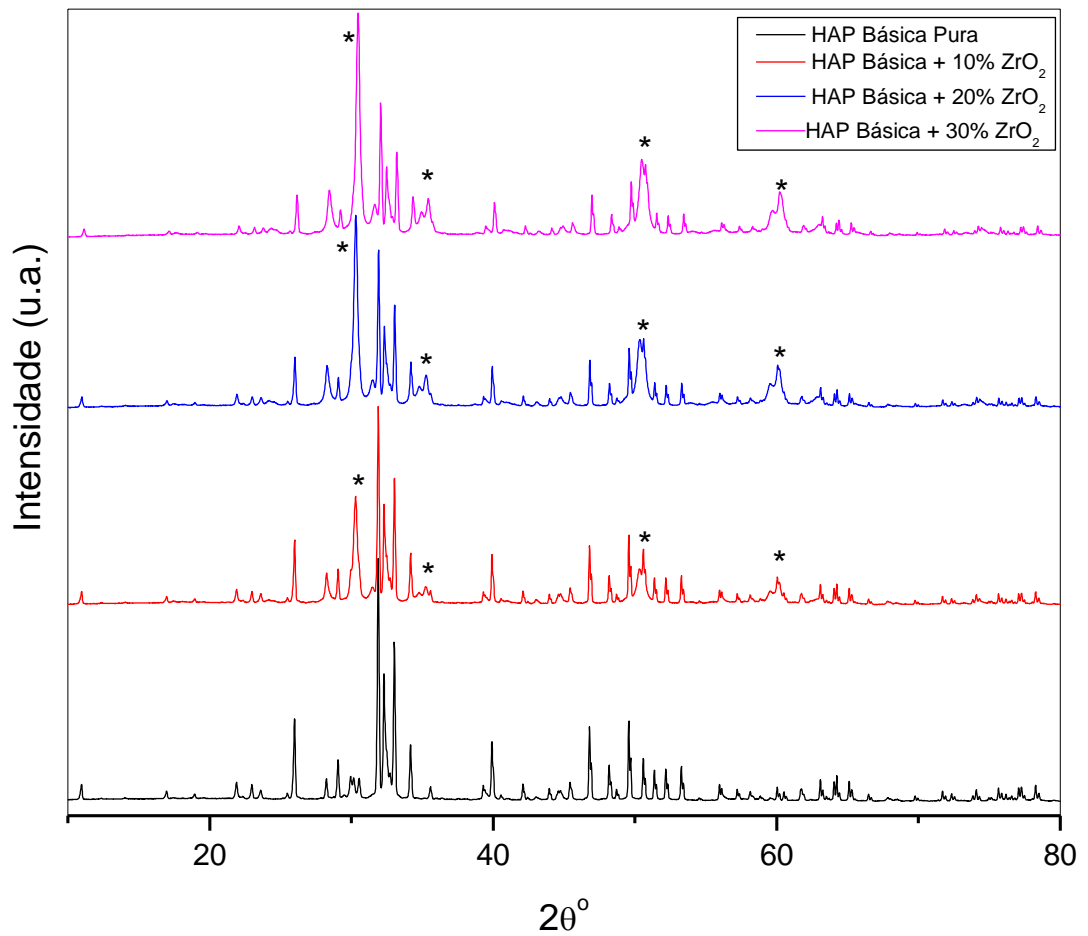


Figura 19: Difração de raios X obtidos da HAP básica variando a concentração de zircônia de 0 a 30%.

Na HAP básica, alguns picos diferem da outra HAP. Isso pode ter ocorrido devido à formação de algum fosfato que foi detectado durante a análise. No entanto pode-se observar os picos da zircônia sobrepondo os da HAP igualmente observado na Figura 18.

5 CONCLUSÃO

Em relação à hidroxiapatita obtida via ácida pode-se dizer que esta obteve resultados mais confiáveis do que da hidroxiapatita obtida por via básica principalmente nos resultados de dureza e de compressão diametral. Com o aumento de quantidade de zircônia na composição da HAP ácida, houve um aumento significativo na dureza do material analisado. Já a HAP básica não foi possível obter dados, pois os corpos de prova estavam trincando com a pré-carga submetida.

No ensaio de compressão diametral os valores calculados para HAP ácida mostram que houve um aumento no limite de resistência à ruptura, que é também o limite de resistência à compressão diametral, conforme a composição de zircônia foi aumentando. A amostra com 30% de ZrO_2 teve o maior valor de limite de resistência à ruptura em relação à todas as outras, até mesmo das amostras de HAP básica.

Na análise obtida pelo MEV pode-se observar a estrutura das duas hidroxiapatitas e ver que ambas apresentam a presença de poros. Estes acabam influenciando nas propriedades mecânicas do compósito, pois atuam com concentradores de tensão fazendo com que o material suporte menos tensão aplicada. Porém a presença de poros nesse compósito pode ser visto de uma maneira positiva por um lado na parte de atuar com “caminhos” para ajudar na adesão do biomaterial no tecido ósseo devido ao fato de que o osso, quando fraturado, tem a capacidade de se regenerar.

Na hidroxiapatita ácida, suas propriedades mecânicas foram mais satisfatórias que na hidroxiapatita básica devido ao fato de sua estrutura apresentar formato semelhante à esferas. Essa característica da microestrutura ajuda na parte da sinterização da cerâmica fazendo com que esta tenha mais áreas de contato e diminuindo o tamanho dos poros.

Já na hidroxiapatita básica, o formato de sua microestrutura é mais alongado e isso acaba influenciando na sinterização do material causando menos contato entre as partículas e conseqüentemente um maior tamanho dos poros. Com isso pode-se explicar o porquê das amostras de hidroxiapatita básica não suportarem nem mesmo a pré carga do equipamento de dureza quando realizado o ensaio. As amostras possuíam muitos poros que acabaram fragilizando muito o compósito.

Nos difratogramas de raios X foi possível afirmar que, em relação a síntetização da hidroxiapatita ácida, houve resultados satisfatórios pois esta apresentou picos de intensidade semelhantes ao padrão que foi comparada. Já na hidroxiapatita básica, alguns picos não coincidiram com o padrão. Esse fato pode ser explicado devido algum fosfato que formou e atuou como impureza. No entanto em relação ao compósito os picos são observados tanto da hidroxiapatita quanto da zircônia e conforme houve um aumento na quantidade de zircônia, maior era a intensidade do seu pico e acabou até sobrepondo alguns picos da hidroxiapatita devido a zircônia ser mais cristalina que a HAP. A zircônia formada foi a de estrutura tetragonal.

A partir das microestruturas analisadas, pode-se dizer que a zircônia atuou como reforço na estrutura das duas hidroxiapatitas ajudando a diminuir a quantidade de poros presentes na HAP e com isso melhorou os valores obtidos de propriedades mecânicas como o limite de resistência à compressão e a dureza do compósito. Quanto mais zircônia era adicionada, menos poros havia e assim menos concentradores de tensões.

Na EDS pode-se observar a presença dos elementos constituintes da HAP como cálcio e fosforo e do compósito como o zircônio presente na ZrO_2 . O mapeamento da amostra, no caso da HAP básica com 30% de zircônia, mostrou em uma região escolhida, onde os elementos constituintes da amostra estavam localizados e seus espectros mostram a dispersão de cada um.

Por fim pode ser concluído que o objetivo do trabalho de produzir e caracterizar o compósito HAP / Zircônia foi possível ser realizado. Os limites resistência à compressão da hidroxiapatita sintetizada pura tanto da ácida quanto da básica foram comparadas com o compósito com diferentes proporções e visto que nos resultados obtidos nos ensaios de compressão diametral e dureza, houve um aumento das propriedades mecânicas comprovando que a zircônia atuou como reforço na estrutura da hidroxiapatita formando assim o compósito para uso em biomateriais.

6 REFERÊNCIAS

AMAURI GARCIA; JAIME ALVARES SPIN; CARLOS ALEXANDRE DOS SANTOS. **Ensaio dos Materiais**. Rio de Janeiro: LTC, 2008.

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

FILHO, A. A. M. **Síntese e Caracterização de Hidroxiapatita e Compósitos a partir de matéria-prima reciclada**. Universidade Federal de Ouro Preto (UFOP). Ouro Preto, p. 204. 2006.

GOMIDE, V. S. **Desenvolvimento e caracterização Mecânica de Compósitos de Hidroxiapatita-Zircônia, Hidroxiapatita-Alumina e Hidroxiapatita-Titânia para fins biomédicos**. Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP). Campinas, p. 143. 2005.

GUASTALDI, A. C.; APARECIDA, A. H. Fosfatos de Cálcio de Interesse biológico: Importância como biomateriais, propriedades e métodos de obtenção de recobrimentos. In: **Química Nova**. [S.l.]: [s.n.], v. 36, 2010. Cap. 6, p. 1352-1358.

INUZUKA, M. Hydroxyapatite-doped zirconia for preparation of biomedical composites ceramics. **Elsevier**, Janeiro 2004.

IOKU, K. Microstructure and mechanical properties of Hydroxyapatite ceramics with Zirconia dispersion prepared by post-sintering. **Elsevier**, Yokohama, Japão, Janeiro 1989.

J.LI. Sintering of partially-stabilized zirconia and partially-stabilized zirconia-hydroxyapatite composites by hot isostatic pressuring and pressureless sintering. **Elsevier**, Sweden, Dezembro 1995.

MORENO, G. G. **Síntese de Hidroxiapatita utilizando a casca de ovo de codorna como fonte alternativa de cálcio**. Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR). Londrina, p. 48. 2015.

RAO, R. R. Synthesis and sintering of hydroxyapatite–zirconia composites. **Elsevier**, 2002.

RAPACZ-KMITA, A. Mechanical properties of HAP–ZrO₂ composites. **Elsevier**, Krakow, Poland, Março 2005.

SILVA, V. V. Microstructural and mechanical study of zirconia-hydroxyapatite(ZH) composite ceramics for biomedical applications. **Elsevier**, Outubro 2000.

SUNG, Y.-M. Crystallization characteristics of yttria-stabilizedzirconia/hydroxyapatite composite nanopowder. **Elsevier**, Abril 2003.

TOSOH. Tosoh Advanced Materials. **Tosoh**. Disponível em: <<http://www.tosoh.com/our-products/advanced-materials/zirconia-powders>>. Acesso em: 26 Outubro 2015.

