

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

MURILO PIRES DE LIMA

**AVALIAÇÃO DA ESPINELIZAÇÃO IN SITU COMO MECANISMO DE
TENACIFICAÇÃO DA HIDROXIAPATITA**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

LONDRINA

2018

MURILO PIRES DE LIMA

**AVALIAÇÃO DA ESPINELIZAÇÃO IN SITU COMO MECANISMO DE
TENACIFICAÇÃO DA HIDROXIAPATITA**

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao Departamento Acadêmico de Engenharia de Materiais da Universidade Tecnológica Federal do Paraná como requisito parcial para a obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Márcio Florian

LONDRINA

2018



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



TERMO DE APROVAÇÃO

MURILO PIRES DE LIMA

AVALIAÇÃO DA ESPINELIZAÇÃO IN SITU COMO MECANISMO DE TENACIFICAÇÃO DA HIDROXIAPATITA

Trabalho de conclusão de curso apresentado no dia 14 de novembro de 2018 como requisito para obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Materiais da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Londrina. O candidato foi arguido 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)

Profª Drª Silvia Midori Higa
(UTFPR – Departamento Acadêmico de Engenharia de Materiais)

Prof. Dr. Luiz Eduardo de Carvalho
(UTFPR – Departamento Acadêmico de Engenharia de Materiais)

Profª Drª Silvia Midori Higa
(UTFPR – Departamento Acadêmico de Engenharia de Materiais)
Coordenadora do Curso de Engenharia de Materiais

“A Folha de Aprovação assinada encontra-se na Coordenação do Curso.”

Dedico este trabalho aos meus pais, Ana Maria Moraes e Márcio Renato Pires de Lima, que sempre acreditaram em mim e fizeram tudo o que puderam para eu estar concluindo este trabalho hoje, e ao meu irmão, Gabriel Pires de Lima.

Aos meus amigos, com os quais aprendi muito sobre a vida e as coisas. Que este trabalho lhes sirva de inspiração caso um dia seja necessário.

Aos meus professores, que tiveram um papel fundamental na minha formação, sempre instigando e estimulando a busca por conhecimento.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço imensamente aos meus pais: Márcio Renato Pires de Lima e Ana Maria Moraes, sem os quais este trabalho simplesmente não existiria. Gostaria de agradecer a o amor, a dedicação e o trabalho investidos na minha formação acadêmica, mas principalmente, minha formação como ser humano. Agradeço a liberdade que sempre me deram de buscar meu próprio caminho e fazer o que eu amo. Este trabalho é um reflexo disso.

Agradeço também ao meu irmão Gabriel Pires de Lima, que sempre sabe se divertir e faz questão de me incluir na diversão quando estamos próximos. Além disso, agradeço pelo exemplo de coragem, força de vontade e determinação em sua busca por realizar seus sonhos.

Não posso deixar de citar meu professor orientador Márcio Florian, a quem sou muito grato pela orientação, dedicação e disposição, mas também por sempre me instigar a perseguir minhas próprias ideias e propostas para a realização deste trabalho, que sem sua orientação também não existiria.

No clima de fim de curso, agradeço imensamente à todos os amigos que fiz nos últimos cinco anos. Claro, eles ajudaram a facilitar a estadia longe da família, bem como nos estudos, ajudando a me preparar adequadamente para provas e trabalhos, mas foram eles também que estiveram presentes nos momentos mais marcantes fora da universidade, momentos que farão parte da minha memória por um longo tempo.

Por fim, agradeço à UTFPR – Londrina, bem como à todos os docentes pelos quais eu passei até chegar neste estágio final da graduação. Cada um deles teve uma contribuição para minha formação acadêmica, e essas contribuições estão espalhadas pelas páginas deste trabalho.

The true delight is in the finding out rather than in the knowing (ASIMOV, Isaac)

O verdadeiro prazer está na descoberta, não no saber (ASIMOV, Isaac)

RESUMO

LIMA, Murilo P. de. **Avaliação da Espinelização in situ como Mecanismo de Tenacificação da Hidroxiapatita**. 2018. 52 f. Trabalho de Conclusão de Curso - Departamento Acadêmico de Engenharia de Materiais, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Londrina, 2018.

A hidroxiapatita é um biomaterial cerâmico capaz de desempenhar papel biológico em contato com tecido vivo de forma similar aos ossos naturais. Trata-se da parte mineral presente nos ossos e dentes dos vertebrados, sendo obtida por diferentes rotas de síntese. Dentre as propriedades da hidroxiapatita estão: alta rigidez, alta resistência à compressão e coeficiente de Poisson compatível com o dos ossos, no entanto, a hidroxiapatita sintética apresenta baixa tenacidade à fratura (novamente, quando comparada com os ossos), de modo que se torna muito sensível às solicitações de impacto. Sendo assim, este trabalho estudou a possibilidade da incorporação da fase espinélio ($MgAl_2O_4$) à este biomaterial, com o objetivo de aumentar a tenacidade à fratura do mesmo a partir da expansão volumétrica associada com a reação de formação do espinélio. Os resultados obtidos não permitiram uma comparação direta entre o comportamento o mecânico da hidroxiapatita pura e com adição de formadores de espinélio, devido à degradação térmica da hidroxiapatita.

Palavras-chave: Hidroxiapatita. Biomateriais. Tenacificação. Espinélio

ABSTRACT

LIMA, Murilo P. de. **Evaluation of in situ Spinel Formation Reaction as a Toughening Mechanism for Hydroxyapatite**. 2018. 52 f. Trabalho de Conclusão de Curso – Departamento Acadêmico de Engenharia de Materiais, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Londrina, 2018.

Hydroxyapatite is a ceramic biomaterial able to perform biological role in contact with living tissue, similarly to natural bone tissue. It represents the mineral part of teeth and bones of vertebrate animals, and can be synthesized by several different routes. The properties of hydroxyapatite are: stiffness, high compression strength and Poisson's ratio compatible with bone material, but the synthetic hydroxyapatite presents low toughness (compared with bone tissue), and is very sensitive to impact solicitations. Thus, this work intended to study the possibility of incorporating the spinel phase (MgAl_2O_4) to this biomaterial, with the goal of increasing the fracture toughness using the expansion generated during the spinel forming reaction. The results didn't allow for a direct comparison between the mechanical properties of pure hydroxyapatite and reinforced with spinel forming phases, due to the thermal degradation of hydroxyapatite.

Keywords: Hydroxyapatite. Biomaterials. Toughening. Spinel Phase.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Célula unitária da Hidroxiapatita.....	20
Figura 2 - Diagrama de Fases MgO-Al ₂ O ₃	22
Figura 3 - Célula unitária do espinélio aluminato de magnésio.....	23
Figura 4 - Mecanismo de tenacificação com partículas de zircônia.....	26
Figura 5 - Corpos de prova em (a) barra e (b) pastilha.....	30
Figura 6 - Fluxograma da metodologia empregada no trabalho.....	31
Figura 7 - Difractogramas dos pós precursores: óxido de magnésio, óxido de alumínio e hidroxiapatita.....	34
Figura 8 - Termogravimetria do pó precursor de MgO, contendo quantidade inicialmente desconhecida de Mg(OH) ₂	35
Figura 9 - Dilatometria de amostras de espinélio em diferentes temperaturas.....	36
Figura 10 - Parte inicial do ensaio de dilatometria do espinélio.....	37
Figura 11 - Difractogramas das amostras de espinélio tratadas em diferentes temperaturas.....	38
Figura 12 - Dilatometria das amostras de hidroxiapatita contendo 0, 5 e 10% de formadores de espinélio.....	41
Figura 13 - Difractogramas das amostras contendo formadores de espinélio.....	42
Figura 14 - Curvas tensão x deformação para as amostras 10.3 e 10.4.....	44
Figura 15 - Indentações Vickers em sobrecarga. 1000x aumento, campo escuro...46	

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Volumes molares dos reagentes e produto da reação de espinelização.....	25
Tabela 2 - Composição mássica dos corpos de prova.....	29
Tabela 3 - Composição inicial dos corpos de prova.....	38
Tabela 4 - Corpos de prova antes e depois do tratamento térmico.....	39
Tabela 5 - Resultados dos ensaios de compressão diametral.....	42
Tabela 6 - Microdureza Vickers.....	44

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Composição e solubilidade de diferentes fosfatos de cálcio.....	19
Quadro 2 - Cronograma de atividades proposto para 2018.....	52

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	14
2 OBJETIVOS	15
2.1 OBJETIVO GERAL	15
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	15
3 JUSTIFICATIVA	16
4 REFERENCIAL TEÓRICO	17
4.1 BIOMATERIAIS	17
4.1.2 Biocerâmicas	18
4.2 HIDROXIAPATITA	18
4.2.1 Síntese da Hidroxiapatita por Precipitação	21
4.3 ESPINÉLIO	22
4.3.1 Reação de Espinelização	24
4.4.2 Expansão Volumétrica e Tenacificação	25
4.4 DETERMINAÇÃO DA TENACIDADE À FRATURA POR MÉTODO INDIRETO	27
5 MATERIAIS E MÉTODOS	29
5.1 MATERIAIS	29
5.2 METODOLOGIA DE PESQUISA	30
6 RESULTADOS E DISCUSSÕES	33
6.1 ANÁLISES PRELIMINARES	33
6.1.1 Difractometria de raios X dos pós precursores	33
6.1.2 Termogravimetria do precursor de MgO	34
6.1.3 Reação de Espinelização	36
6.2 HIDROXIAPATITA REFORÇADA COM ESPINÉLIO	39
6.2.1 Compressão Diametral	43
6.2.2 Indentações Vickers	44
7 CONSIDERAÇÕES FINAIS	47

8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	48
REFERÊNCIAS.....	49
APÊNDICE A – Cronograma de Atividades.....	53

1 INTRODUÇÃO

É inegável a grande participação que a ciência dos materiais teve no avanço da medicina no tratamento de doenças e enfermidades no último século, e que cada vez mais outras áreas do conhecimento tendem a contribuir para o avanço científico da medicina como um todo, sendo que esta é uma área extremamente multidisciplinar.

Tendo isso como pretexto, é evidente que existe muito interesse por todas as diversas áreas da ciência em aumentar o conhecimento do ser humano acerca de novas técnicas e materiais empregados na medicina, a fim de melhorar a qualidade de vida da população como um todo em termos de eficiência e velocidade dos tratamentos médicos, aliando isso com o mínimo desconforto possível durante o tratamento.

Uma vertente que está em alta neste contexto são as próteses, de forma que, cada vez mais desenvolve-se a tecnologia capaz de facilitar e agilizar os tratamentos envolvendo implantes permanentes ou temporários. Para isso, é imprescindível o desenvolvimento dos biomateriais, classe de materiais capazes de desempenhar funções em contato com tecido vivo sem prejudicar o funcionamento do mesmo, podendo, em certos casos, até auxiliar nos processos biológicos naturais.

Neste contexto, ao se tratar de substitutos ao tecido duro, presente nos ossos e dentes, um material específico se destaca por ser possível de obter em laboratório bem como desempenhar um papel ativo e sinérgico quando inserido no corpo. Este material é a hidroxiapatita, um mineral baseado em cálcio e fósforo que compõe naturalmente os ossos e dentes de todos os vertebrados.

No entanto, a hidroxiapatita pura, como obtida em processo laboratorial, apresenta uma limitação em relação ao material sintetizado naturalmente pelo corpo, que é seu baixo desempenho sob solicitações mecânicas, principalmente sob impacto, fator esse que limita sua utilização como implante.

Assim, este trabalho aborda um mecanismo específico, a espinelização *in situ*, como uma solução para o problema do baixo desempenho mecânico da hidroxiapatita pura, visando a obtenção de um material bioativo que apresente propriedades mecânicas compatíveis para aplicação como implante ósseo.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Verificar a influência da formação da fase de espinélio ($MgAl_2O_4$) durante a etapa de sinterização da hidroxiapatita na tenacidade à fratura do material.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Obter corpos de prova de hidroxiapatita pura e reforçada com espinélio, formado durante o tratamento térmico;
- Comparar as propriedades mecânicas dos corpos de prova obtidos, em relação a módulo de elasticidade, resistência à compressão, dureza e tenacidade à fratura;
- Verificar se a espinelização in situ causou um aumento na tenacidade do material devido à expansão volumétrica associada à esta reação.

3 JUSTIFICATIVA

Este projeto tem como justificativa a busca contínua em melhorar o desempenho de biomateriais, tornando-os mais funcionais, aliando propriedades mecânicas, elétricas, térmicas e ópticas com a capacidade de substituição de materiais biológicos e interação com o organismo vivo.

Um material muito visado para aplicações como implante ósseo é a hidroxiapatita, porém, apesar de seu excelente desempenho biológico, esta não possui resistência mecânica compatível com a dos ossos naturais. Deste modo, neste trabalho foi estudada uma possível solução para este problema, melhorando as propriedades mecânicas da hidroxiapatita por meio da adição de formadores de espinélio, visando uma rota de obtenção de um material mais confiável e eficiente para a fabricação de implantes ósseos e dentários.

4 REFERENCIAL TEÓRICO

4.1 BIOMATERIAIS

A classe dos biomateriais compreende todos os materiais que podem desempenhar funções em contato com tecido vivo. Geralmente eles são empregados em componentes implantados no corpo humano a fim de substituir partes doentes ou danificadas. Metais, polímeros, cerâmicas e compósitos podem ser usados como biomateriais, desde que não produzam substâncias tóxicas e sejam compatíveis com os tecidos do corpo (CALLISTER e RETHWISCH, 2012). Diariamente, uma variedade de diferentes materiais é utilizada em dispositivos e equipamentos para tratamento de doenças e enfermidades, como: suturas, agulhas, cateteres, placas de fixação, materiais para restauração dentária, etc. (PARK e BRONZINO, 2003).

De modo geral, os biomateriais podem ser classificados de acordo com a interação que existe entre o material e o corpo, mais especificamente, de acordo com os efeitos do ambiente do corpo no material e os efeitos do material no corpo. Neste âmbito, um biomaterial pode ser bioinerte (não reage em contato com o corpo), bioativo (atua sinergicamente com a atividade biológica natural do corpo), ou biodegradável (se degrada ou solubiliza dentro do corpo). A avaliação do desempenho de um biomaterial é dada pela sua biocompatibilidade (PARK e BRONZINO, 2003; OLIVEIRA, et al., 2010).

A biocompatibilidade está relacionada com o desempenho do material no ambiente biológico e aceitação do material pelos tecidos adjacentes e pelo corpo como um todo. Materiais biocompatíveis não causam irritações ou reações inflamatórias, alérgicas e imunológicas. Outras características importantes para o funcionamento de implantes são: propriedades mecânicas como resistência à compressão e flexão, resiliência e desempenho em fadiga; propriedades ópticas e densidade (PARK e BRONZINO, 2003).

4.1.2 Biocerâmicas

No que diz respeito aos biomateriais, é evidente a importância da busca de materiais de implantes com propriedades mecânicas, térmicas, ópticas, elétricas e físico-químicas compatíveis com as propriedades dos materiais biológicos que se pretende substituir. Deste modo, os materiais cerâmicos são extremamente interessantes por apresentarem propriedades intrínsecas que possibilitam aplicações principalmente em implantes ósseos e dentários (PARK e BRONZINO, 2003).

Dentre as vantagens dos materiais cerâmicos em relação às outras classes de materiais estão: alta biocompatibilidade, alta inércia química, alta resistência à compressão, baixo coeficiente de expansão térmica e baixa condutividade térmica e elétrica. Suas principais limitações se dão em relação à sua baixa resistência ao impacto e dificuldades de processamento e fabricação (SÁENZ, et al., 1999). Devido à sua alta resistência específica na forma de fibra, algumas cerâmicas vêm sendo utilizadas como componentes de reforço em materiais compósitos e para aplicações de próteses de tendões e ligamentos (PARK e BRONZINO, 2003).

4.2 HIDROXIAPATITA

A hidroxiapatita, cuja fórmula química é $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, é um fosfato de cálcio que, por compor a parte mineral presente naturalmente nos ossos e dentes, possui grande importância e desperta interesse de pesquisas na área de biomateriais, principalmente por sua elevada biocompatibilidade e capacidade de osteocondução (PARK e BRONZINO, 2003).

Assim como outros fosfatos de cálcio, que se diferem da hidroxiapatita na razão estequiométrica entre os íons cálcio (Ca) e fósforo (P), a hidroxiapatita vem sendo utilizada principalmente na fabricação de ossos artificiais, implantes dentários e como recobrimento superficial em outros biomateriais, muitas vezes materiais metálicos, como um método de se obter uma superfície ativa que permita a interação do implante com os tecidos do corpo de forma similar às interações naturais que ocorrem com os minerais dos ossos (PARK e BRONZINO, 2003).

As diferentes razões molares Ca/P entre os diferentes fosfatos de cálcio proporcionam propriedades de cristalinidade, estabilidade química e solubilidade diferenciadas. O Quadro 1 apresenta diferentes fosfatos de cálcio em relação com a proporção molar de Ca e P, bem como suas fórmulas químicas e sua solubilidade, que é um parâmetro importante para prever o tempo de degradação do biomaterial no corpo (DOROZHKIN, 2012).

Quadro 1 – Composição e solubilidade de diferentes fosfatos de cálcio.

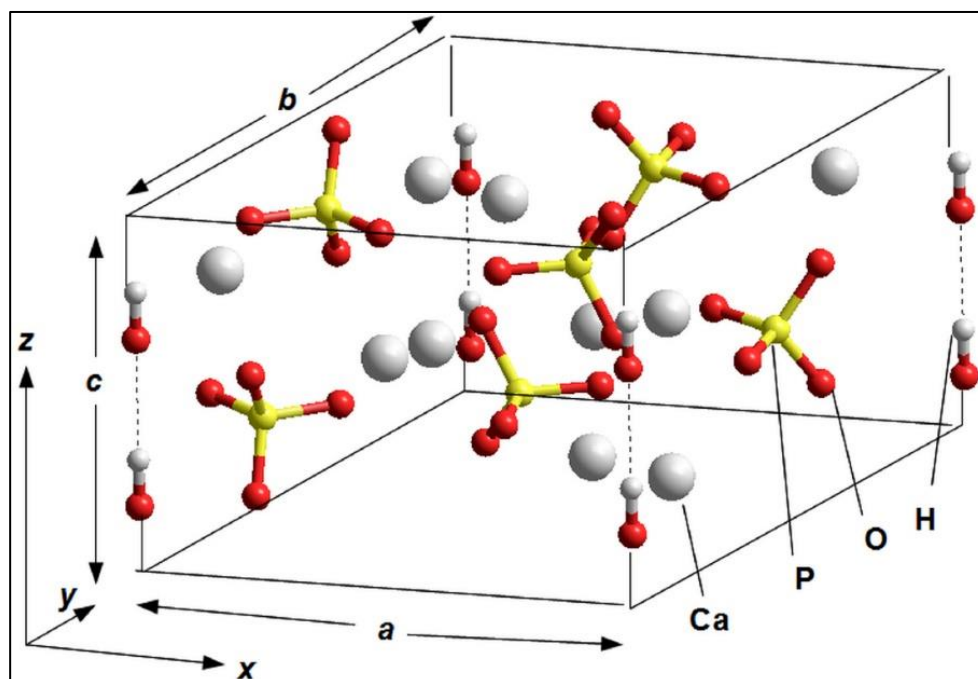
Razão molar Ca/P	Composto	Fórmula	Solubilidade a 25°C (g/L)
0,5	Fosfato monocálcico monohidratado	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	18
0,5	Fosfato monocálcico anidro	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	17
1,0	Fosfato bicálcico dihidratado	$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0,088
1,0	Fosfato bicálcico anidro	CaHPO_4	0,048
1,33	Fosfato octacálcio	$\text{Ca}_8(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	0,0081
1,5	α -Fosfato tricálcico	$\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	0,0025
1,5	β -Fosfato tricálcico	$\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	0,0005
1,2 - 2,2	Fosfato de cálcio amorfo	$\text{Ca}_x\text{H}_y(\text{PO}_4)_z \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $n = 3 - 4$; 15 – 20% H_2O	[a]
1,5 - 1,67	Hidroxiapatita deficiente em cálcio	$\text{Ca}_{10-x}(\text{HPO}_4)_x(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{OH})_{2x}$ ($0 < x < 1$)	0,0094
1,67	Hidroxiapatita	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	0,0003
1,67	Fluorapatita	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$	0,0002
1,67	Oxiapatita	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{O}$	0,087
2	Fosfato tetracálcico	$\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$	0,0007

[a] – Não pode ser medido com precisão.

Fonte: adaptado de (DOROZHKIN, 2012).

A hidroxiapatita cristaliza no sistema hexagonal, como ilustrado na Figura 1, com parâmetros de rede $a = b = 0,9432$ nm e $c = 0,6881$ nm. Os íons hidroxila se posicionam nos cantos do plano basal projetado e ocorrem em intervalos equidistantes, perpendicularmente ao plano basal da célula unitária. Os seis clusters tetraédricos $(\text{PO}_4)^{3-}$ se dispõem em um arranjo helicoidal ao longo do eixo c, o que confere estabilidade à estrutura da hidroxiapatita (CARTER e NORTON, 2013).

Figura 1 - Célula unitária da Hidroxiapatita



Fonte: (BYSTROV, et al., 2015).

A hidroxiapatita tem como característica, devido à sua estrutura cristalina, a possibilidade de substituições iônicas dos grupos Ca^{2+} , PO_4^{3-} e OH^- . Substituições a esses grupos levam a variações na cristalinidade, nos parâmetros de rede, nas dimensões dos cristais, e, conseqüentemente, alterações nas propriedades do material, como solubilidade, textura superficial e estabilidade química, que estão diretamente relacionadas com o comportamento bioativo e degradação do material em contato com tecido vivo (GUSTALDI e APARECIDA, 2010).

Metais mono e bivalentes podem ser substitutos ao cátion Ca^{2+} , tais como K^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} e Fe^{2+} . Os grupos PO_4^{3-} podem ser substituídos por AsO_4^{3-} , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , SiO_4^{4-} e VO_4^{3-} , e os grupos OH^- por CO_3^{2-} , F^- e Cl^- (CARTER e NORTON, 2013; GUSTALDI e APARECIDA, 2010). A utilização de aditivos como CaF_2 e MgF_2 , que atuam como fontes de fluoreto, capaz de substituir as hidroxilas presentes na hidroxiapatita, leva à formação da fluorapatita, que, por ter os ânions F^- posicionados mais próximos aos cátions Ca^{2+} , possui maior estabilidade química, mantendo-se inerte inclusive em altas temperaturas. Esse mecanismo de estabilização é capaz de inibir algumas reações de degradação da hidroxiapatita, principalmente sua degradação térmica que dá origem a fosfato tricálcico, que prejudica o desempenho mecânico do material (KIM, et al., 2008).

As propriedades mecânicas da Hidroxiapatita sintética variam consideravelmente de acordo com o método de síntese a partir do qual ela foi obtida, com a estrutura e com parâmetros de processamento, sendo que de modo geral, possui alto módulo de elasticidade, coeficiente de Poisson compatível com o dos ossos e apreciável resistência à compressão, porém, sua aplicabilidade como implante ósseo e dentário é limitada devido à sua baixa resistência à flexão (<100 MPa) e baixa tenacidade à fratura (<1 MPa.m^{1/2}) (GUSTALDI e APARECIDA, 2010; YOON, et al., 2015).

4.2.1 Síntese da Hidroxiapatita por Precipitação

Existem várias rotas de síntese pelas quais a hidroxiapatita pode ser obtida, entre elas: síntese em estado sólido, hidrólise, sol-gel, precipitação, hidrotermal, combustão e pirólise, sendo esses processos divididos em: síntese a seco, úmida e em altas temperaturas (FIHRI, et al., 2017).

A síntese por precipitação é a mais amplamente usada, baseando-se na reação via úmida de um precursor de PO₄³⁻ com um precursor de Ca²⁺ em solução com pH controlado. Vários reagentes podem ser precursores tanto de fosfato quanto de cálcio, o que leva a uma variabilidade grande ao processo, que pode ser realizado em pH entre 4 e 12, e temperatura variando de temperatura ambiente até o ponto de ebulição da água (FIHRI, et al., 2017).

O procedimento padrão desta rota de síntese consiste na adição controlada de um reagente em outro sob leve agitação, mantendo a razão estequiométrica Ca/P compatível com a hidroxiapatita e controlando pH e temperatura. Durante o procedimento, será formado um precipitado, que deve ser filtrado e lavado, resultando em partículas geralmente cilíndricas de hidroxiapatita com dimensões nanométricas (SADAT-SHOJAI, et al., 2013).

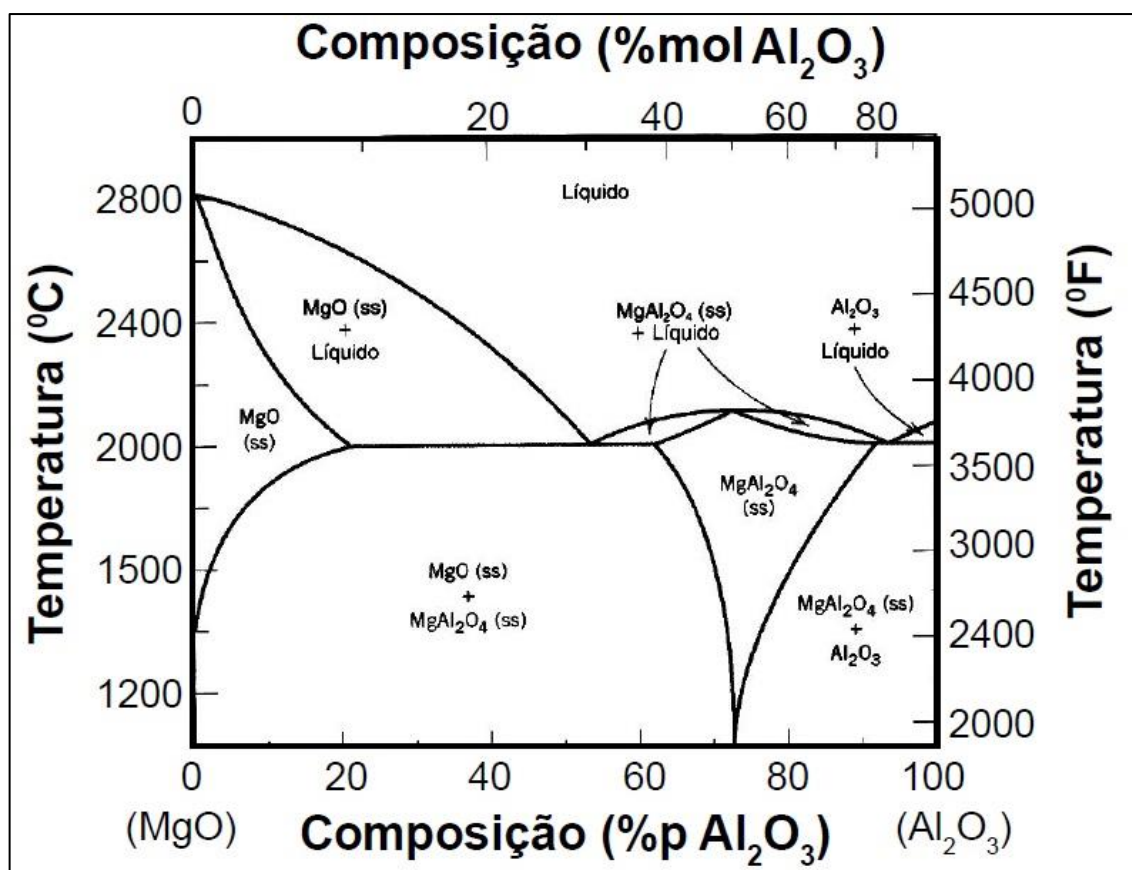
A síntese da hidroxiapatita por precipitação foi usada para obter a matéria prima que foi alvo de estudo neste trabalho.

4.3 ESPINÉLIO

O MgAl_2O_4 é o composto mais comum a apresentar uma estrutura cristalina do tipo espinélio. Trata-se de um óxido duplo de magnésio e alumínio, em uma proporção entre os íons Mg^{2+} e Al^{3+} de 1:2, proveniente da reação entre os óxidos MgO e Al_2O_3 .

Como pode ser observado no diagrama de fases apresentado na Figura 2, o espinélio é formado a partir de uma mistura molar de 50% MgO e 50% Al_2O_3 , o que corresponde a uma proporção mássica de 28,33% MgO e 71,67% Al_2O_3 . O Espinélio possui uma faixa estreita de solução sólida em baixas temperatura, sendo que essa faixa aumenta significativamente com o aumento da temperatura. Apesar disso, a formação do espinélio pode ser observada experimentalmente a partir de 900°C (SAKO e PANDOLFELLI, 2014).

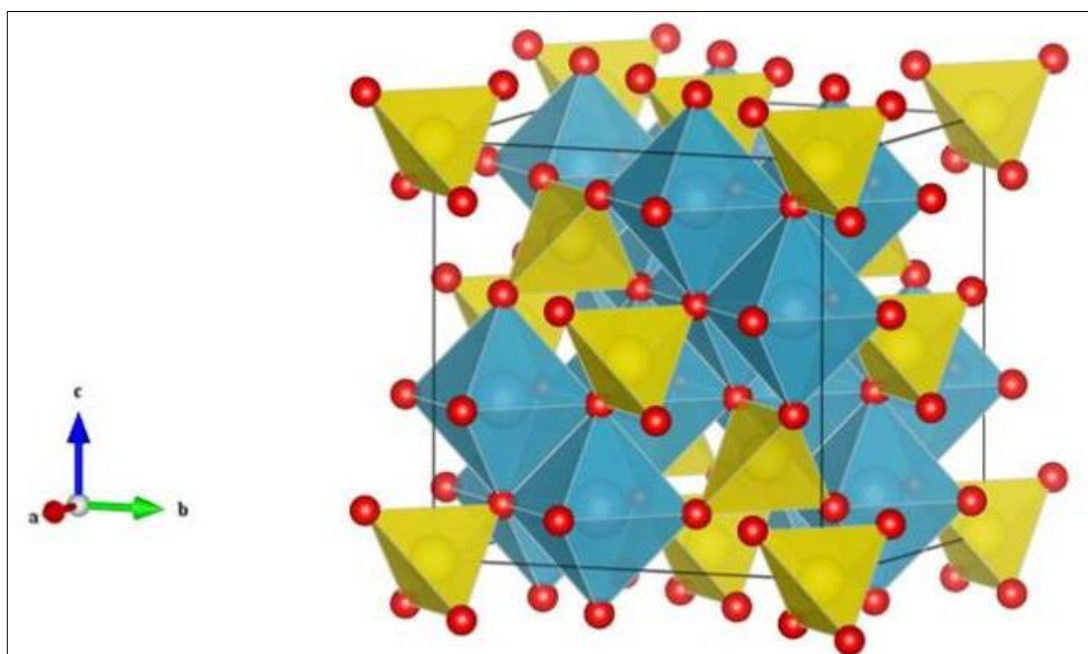
Figura 2 – Diagrama de Fases $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$.



Fonte: (SAKO e PANDOLFELLI, 2014)

O espinélio apresenta uma estrutura cristalina cúbica, contendo oito moléculas em cada célula unitária ($Mg_8Al_{16}O_{32}$). Os cátions Mg^{2+} posicionam-se no centro de clusters tetraédricos, enquanto os Al^{3+} , em clusters octaédricos, conforme a Figura 3. Todos estes clusters possuem ânions O^{2-} em seus vértices. Os parâmetros de rede da célula unitária do espinélio são $a = b = c = 0,808$ nm, mas pode variar. Por exemplo, é possível obter espinélios com excesso de Al^{3+} , que passam a ocupar sítios tetraédricos em substituição ao Mg^{2+} faltante. Neste caso, os parâmetros de rede da célula unitária são menores, devido ao raio do cátion Al^{3+} ser menor que o raio do cátion Mg^{2+} ao qual ele substituiu (SHOU-YONG, et al., 2000). Essas variações de composição mudam significativamente a resposta do material ao ser submetido a ambientes corrosivos em altas temperaturas, sendo que a obtenção de espinélios em proporções não-estequiométricas é uma maneira de controlar as propriedades químicas deste composto e vem sendo alvo de estudo visando aplicações em refratários (SAKO e PANDOLFELLI, 2014).

Figura 3 - Célula unitária do espinélio Aluminato de Magnésio.



Fonte: Crystallography365.

O $MgAl_2O_4$ é um material cerâmico de interesse especialmente para a indústria de refratários e aplicações estruturais em altas temperaturas devido,

principalmente, ao seu alto ponto de fusão (2135°C), alta dureza (16 GPa), baixa densidade (3,58 g/cm³) e alta resistência mecânica (135 – 216 MPa), bem como alta resistividade elétrica e baixo coeficiente de expansão térmica. Ainda, o espinélio policristalino, quando altamente densificado, é transparente à luz visível e à faixa de comprimento de onda de 3 a 5 μm no espectro infravermelho, tendo aplicações também na área balística e janelas para laser de alta energia. Outras aplicações são: sensores de umidade, dispositivos eletrônicos integrados, aletas para turbinas a gás e catalisadores (KONG, MA e HUANG, 2002; GANESH, 2013). No entanto, devido à sua sublime inércia química, o espinélio também pode ser aplicado como material bioinerte, ou seja, um material estrutural que não interage quimicamente em contato com tecido vivo (BODHAK, et al., 2011).

4.3.1 Reação de Espinelização

A síntese do espinélio é um processo importante na indústria, pois a ocorrência natural deste composto é limitada. Sua obtenção pode seguir várias diferentes rotas, como: coprecipitação, *spray pyrolysis* e sol-gel, que possibilitam a formação do espinélio em temperaturas relativamente baixas. Porém, nenhum destes métodos são adequados para obtenção de agregados de espinélio, que são demandados pela indústria de refratários, sendo então usada a reação em estado sólido entre óxidos, hidróxidos ou carbonatos de Al e Mg (GANESH, 2013).

A síntese em estado sólido pode ser feita simplesmente misturando os pós precursores e submetendo-os em elevadas temperaturas. Existem evidências da formação de espinélio partindo de uma mistura de óxidos em temperaturas a partir de 900°C. Por se tratar de um processo difusional, é evidente que o tempo de reação é inversamente proporcional à temperatura, e tempos de reação típicos variam de 2 a 4 horas, sendo que muitas vezes é de interesse da indústria manter a temperatura de síntese mais baixa o possível, evitando assim a formação de grandes agregados (GANESH, 2013).

Normalmente, o espinélio formado na interface entre os grãos de Al₂O₃ e MgO é responsável por criar uma barreira entre as partículas que dificulta a difusão e

reduz a velocidade de reação. Por conta disso, industrialmente a obtenção do $MgAl_2O_4$ é feita em duas etapas. Primeiramente os reagentes são submetidos a temperaturas de 1200 a 1400°C, onde há a formação parcial de espinélio, seguido de uma etapa de moagem, e uma posterior reação à 1700°C (GANESH, 2013).

4.4.2 Expansão Volumétrica e Tenacificação

A formação de espinélio a partir da mistura de Al_2O_3 e MgO está associada com uma expansão volumétrica de aproximadamente 8%, que pode ser calculada levando em consideração o volume molar dos compostos envolvidos, de acordo com a Tabela 1. Nota-se que a soma do volume molar dos reagentes ($36,8 \text{ cm}^3/\text{mol}$) é menor que o volume molar do produto da reação ($39,7 \text{ cm}^3/\text{mol}$), o que evidencia a expansão volumétrica gerada durante a reação. É importante notar que essa expansão volumétrica se traduz em uma expansão linear de 2%, devido à isotropia da estrutura cristalina do espinélio (GANESH 2013).

Tabela 1 – Volumes molares dos reagentes e produto da reação de espinelização.

Material	Volume Molar (cm^3/mol)
Al_2O_3	25,6
MgO	11,2
$MgAl_2O_4$	39,7

Fonte: adaptado de (GANESH, 2013).

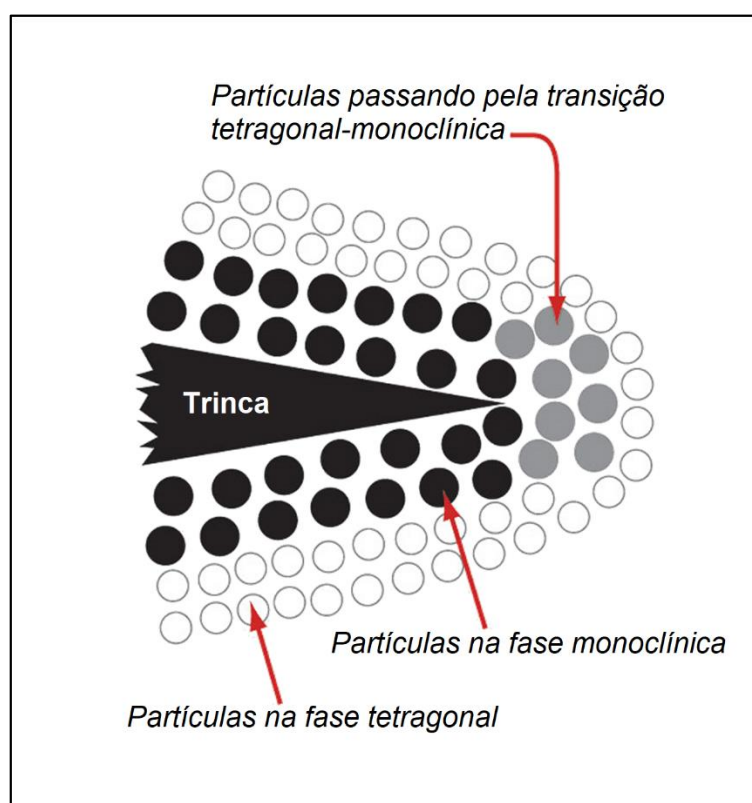
Este efeito deve ser levado em conta quando trabalha-se com o espinélio, pois se for excessivo pode danificar o componente que está sendo fabricado. No entanto, em certos casos, é possível tirar proveito desta expansão (BRAULIO, et. al., 2008).

Comumente, o conceito explorado para desenvolver técnicas de tenacificação de materiais cerâmicos baseia-se em dificultar a propagação de trincas pelo material, de modo que o processo de fratura necessite de mais energia para ocorrer. Dentre eles, o mais usual é a adição de partículas de zircônia (ZrO_2)

parcialmente estabilizada com ítria (Y_2O_3), e a aplicação mais comum desta técnica é em alumina (CARTER e NORTON, 2013).

Em elevadas temperaturas, a zircônia, que apresenta polimorfismo, se encontra na forma tetragonal, que se mantém metaestável mesmo em temperatura ambiente devido à estabilização com ítria. Porém, quando submetida à esforços mecânicos, a zircônia sofre uma transformação martensítica passando para a forma monoclinica, sendo que essa transformação vem acompanhada de uma expansão volumétrica de aproximadamente 3%. Deste modo, a tenacidade do material é aumentada uma vez que a expansão tende a gerar tensões compressivas e promover o fechamento parcial ou total de trincas nas circunvizinhanças da partícula de ZrO_2 , como ilustrado na Figura 4 (CARTER e NORTON, 2013; HELVEY, 2013).

Figura 4 – Mecanismo de tenacificação com partículas de zircônia.



Fonte: adaptado de (HELVEY, 2013).

Considerando um sistema matriz – reforço, onde a matriz seja um material cerâmico de interesse e o reforço partículas de espinélio formadas in situ durante a

sinterização do material, a expansão causada pela reação de espinelização gera tensões compressivas que tendem a dificultar a propagação de trincas próximas às partículas de reforço, de forma similar ao mecanismo de tenacificação com ZrO_2 citado anteriormente (SCHNABEL, et al., 2010; BRAULIO, et al., 2008).

Deste modo, a espinelização in situ pode ser um mecanismo viável para aumentar a tenacidade à fratura de materiais cerâmicos de interesse tecnológico, entre eles, as biocerâmicas e, especificamente neste trabalho, a hidroxiapatita.

4.4 DETERMINAÇÃO DA TENACIDADE À FRATURA POR MÉTODO INDIRETO

A tenacidade à fratura é uma propriedade que desperta particular interesse no contexto deste trabalho, pois é ela que determina a dificuldade que um dado material impõe na propagação de trincas. Para o estudo desta propriedade, por conta de sua simplicidade quando comparado com o método convencional, será utilizado o método da indentação Vickers, proposto primeiramente por Niihara (1983, p 221 – 223).

Este método baseia-se na geometria da indentação Vickers, e tem como vantagens: facilidade de preparação do corpo de prova, simplicidade do ensaio e, neste caso específico, disponibilidade de equipamento. A Equação (1) relaciona matematicamente a tenacidade à fratura de materiais frágeis com a dureza, o módulo de elasticidade, as dimensões do indentador e o comprimento da trinca gerada durante a indentação (MIRANDA, et. al., 2007).

$$(K_{IC}\Phi/Ha^{1/2})(H/E\Phi)^{2/5} = 0,0035(l/a)^{-1/2} \quad (1)$$

Onde: K_{IC} é a tenacidade à fratura, H é a dureza, a é metade da diagonal da impressão do indentador, E é o módulo de Young, l é o comprimento da trinca resultante e Φ é um fator de restrição (MIRANDA, et. al., 2007; Niihara, 1983).

É importante ressaltar que trata-se de um método indireto e que se limita à superfície do material. Esses fatores podem resultar em certa perda na exatidão do valor de tenacidade obtido, no entanto, não comprometem a capacidade de comparar diferentes materiais ensaiados pelo mesmo método (MIRANDA, et. al., 2007).

5 MATERIAIS E MÉTODOS

5.1 MATERIAIS

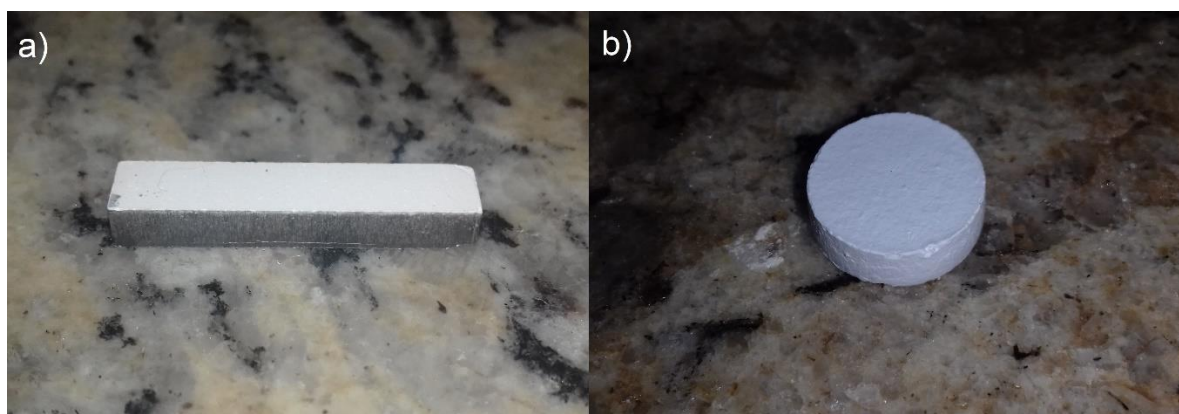
Para o desenvolvimento da parte experimental deste trabalho, foram utilizadas como matérias primas: alumina, magnésia e hidroxiapatita. Cinco corpos de prova em forma de pastilha foram produzidos para cada composição proposta na Tabela 2, bem como um corpo de prova em forma de barra para cada composição, para o ensaio de dilatométrica, de acordo com o apresentado na Figura 5.

Tabela 2 – Composição mássica dos corpos de prova.

Material	Composição 1 (%)	Composição 2 (%)	Composição 3 (%)
Hidroxiapatita	100	95	90
Precursores de $MgAl_2O_4$	0	5	10

Fonte: autoria própria.

Figura 5 – Corpos de prova em (a) barra e (b) pastilha.



Fonte: autoria própria.

5.2 METODOLOGIA DE PESQUISA

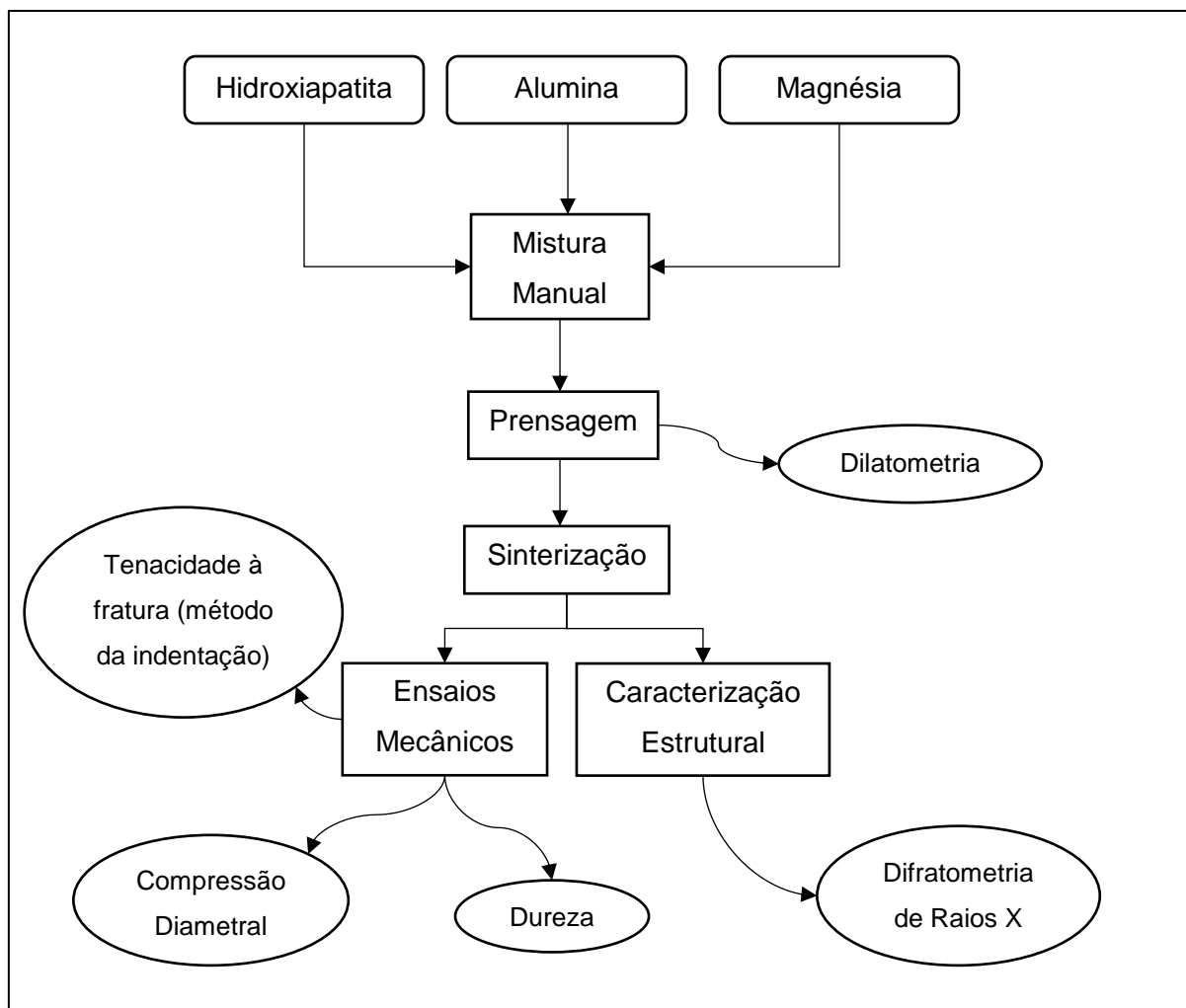
Primeiramente verificou-se os pós precursores. Para tal, foi realizada difratometria de raios X. Era esperado encontrar certa quantidade de hidróxido de magnésio no pó de óxido de magnésio, devido à facilidade com que este material reage com a água presente no ar para formar hidróxido. Deste modo, foi realizada também uma termogravimetria neste reagente, para assim determinar a quantidade de hidróxido presente, pois isso foi considerado no cálculo da massa de reagente necessária para se obter a quantidade desejada de espinélio.

Para otimização da reação de espinelização, foram realizadas análises dilatométricas em diferentes temperaturas em corpos de prova contendo apenas os precursores de espinélio. A dilatométrica foi feita do seguinte modo: rampa de aquecimento de 10°C/min até 1000°C, seguido de uma rampa de aquecimento de 5°C/min até a temperatura final, que serão de 1100°C, 1200°C, 1300°C e 1400°C. A amostra foi mantida por 12 horas na temperatura final. O resfriamento ocorreu naturalmente dentro do forno.

Assim, foram obtidas quatro curvas de dilatométrica, uma para cada temperatura, de forma que se pôde comparar o tempo necessário para a formação da fase de interesse, o espinélio, para cada uma destas temperaturas. Por fim, o resultado destas análises foi usado para levantar a curva de sinterização para as amostras de hidroxiapatita reforçadas com espinélio.

Os corpos de prova foram produzidos de acordo com o fluxograma apresentado na Figura 6. A mistura das matérias primas foi de forma manual, utilizando almofariz e pistilo.

Figura 6 – Fluxograma da metodologia empregada no trabalho.



Fonte: Autoria própria.

Os corpos de prova foram prensados em formato de pastilha, para os ensaios de compressão, dureza e tenacidade à fratura, e barra para a análise dilatométrica. A prensagem foi feita em uma prensa uniaxial SKAY 30 Toneladas, e todos os corpos de prova foram prensados usando 2 toneladas de pressão por 30 s. O ensaio de compressão diametral foi realizado a 0,01 mm/min em uma máquina de ensaios universal Shijin WDW 100E. A determinação do módulo de elasticidade foi feita de acordo com a metodologia apresentada por Sandoval (2010, 5109 – 5117), que consiste em delimitar a região linear da curva tensão X deformação, onde observa-se um comportamento elástico, e ajustar uma reta à esta região. Deste modo, o coeficiente angular da reta corresponde ao módulo de Young.

A difratometria de raios X foi realizada em um difratômetro Bruker D2 PHASER e a dilatometria em um dilatômetro Netzsch DIL 402. As indentações tanto para medida de microdureza Vickers quanto para cálculo da tenacidade à fratura foram feitas em um microdurômetro FutureTech FM 800. Todos esses ensaios foram realizados nas dependências da UTFPR – Londrina.

A sinterização ocorreu com rampa de aquecimento de 10°C/min até 1000°C e 5°C/min de 1000°C até a temperatura final. A temperatura e o tempo de sinterização foram definidos a partir dos resultados de dilatometria das amostras de espinelio, como abordado anteriormente. A sinterização foi realizada no forno Nabertherm LHT 02/17 LB.

Para as indentações Vickers, a amostra foi embutida à quente em baquelite (embutidora Arotec PRE-30Mi) e passou pelo processo de preparação metalográfica, que consiste no lixamento, iniciando com uma lixa com granulometria mais grosseira e prosseguindo para lixas sucessivamente mais finas. Neste estudo foram utilizadas as lixas: 220, 400, 600 e 1200. Após, a superfície devidamente lixada passou por polimento, usando como meio abrasivo uma suspensão de alumina 1,0 µm. Por tratar-se de uma amostra sinterizada (portanto, porosa), os corpos de prova foram lavados em banho ultrassônico por 15 min em água. As indentações tiveram carga de 200 gf, e tempo de 5 s para o ensaio de microdureza.

Para determinação da tenacidade à fratura por indentação Vickers, as amostras foram submetidas à indentação de 2000 gf por 60 s. O objetivo desta elevada carga é ultrapassar a tensão necessária para propagar trincas a partir das pontas do losango formado durante a indentação. Com a medição do tamanho dessas trincas, em microscópio óptico, é possível calcular a tenacidade à fratura do material.

6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

6.1 ANÁLISES PRELIMINARES

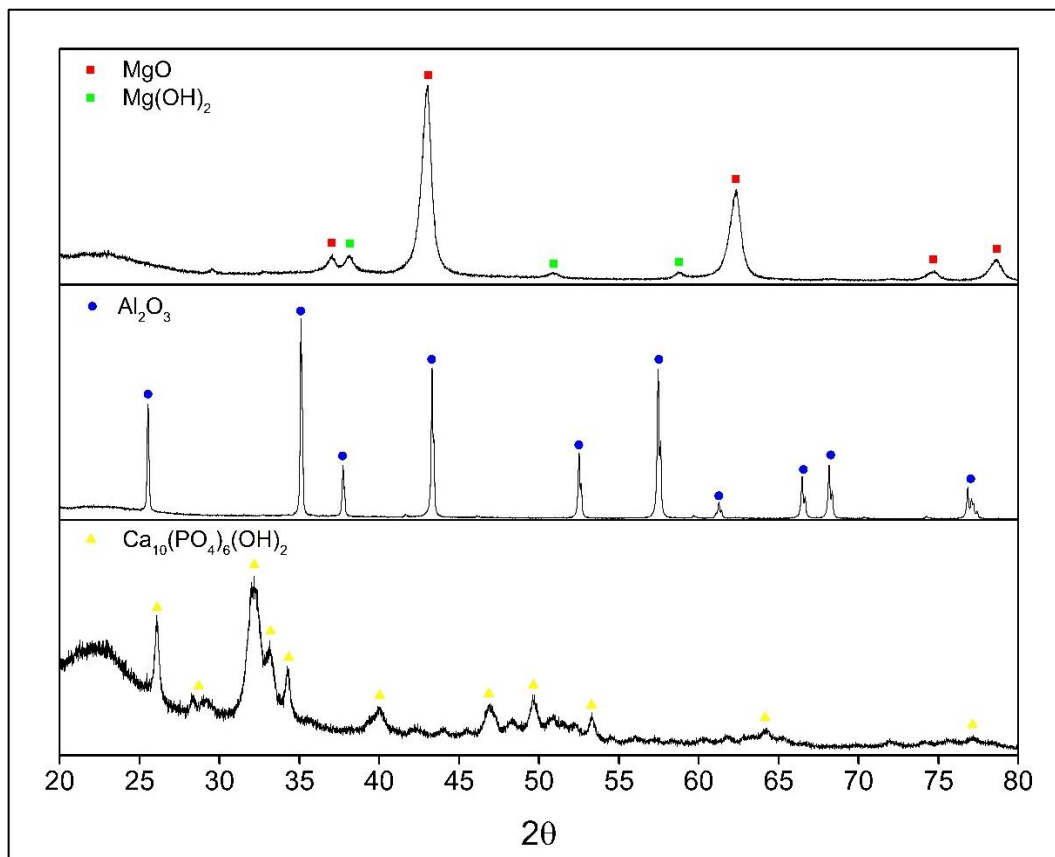
Previamente à preparação dos corpos de prova contendo hidroxiapatita como constituinte principal, foram realizadas duas análises a fim de otimizar tanto a proporção entre os pós precursores de MgO e Al₂O₃ para chegar na razão estequiométrica necessária para a formação do MgAl₂O₄, quanto a temperatura e tempo necessários para que a reação gere a expansão volumétrica desejada. Um fator importante neste contexto é a degradação térmica da hidroxiapatita. A fim de evitar possíveis reações secundárias não desejadas, é preferível não adicionar estabilizadores à hidroxiapatita, de forma que torna-se interessante trabalhar com menores temperaturas, com o objetivo de evitar a degradação térmica do biomaterial.

6.1.1 Difractometria de raios X dos pós precursores

Os três pós precursores, MgO, Al₂O₃ e Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂ foram analisados primeiramente com difratometria de raios X para identificar seus constituintes.

Como pode ser observado na Figura 7, o pó precursor de MgO contém Mg(OH)₂ em sua composição, provavelmente como resultado da ação do tempo sobre este reagente, uma vez que o óxido de magnésio facilmente reage com umidade ambiente para formar hidróxido. Em função da estequiometria da reação de espinelização, que deve ser sempre bem controlada pois a faixa de formação deste composto é estreita em baixas temperaturas (Figura 2), a quantidade de hidróxido deve ser conhecida e utilizada como base nos cálculos das quantidades de reagentes necessários para a reação. Para tal, foi feita uma análise termogravimétrica do precursor de MgO.

Figura 7 – Difratomogramas dos pós precursores: óxido de magnésio, óxido de alumínio e hidroxiapatita.



Fonte: Autoria própria.

Outra particularidade evidenciada pelos difratogramas da Figura 7 é a presença de bandas largas no caso da hidroxiapatita. Isso pode ser atribuído à uma não cristalização completa do composto durante sua síntese. Espera-se que ao submeter o material ao ciclo térmico de sinterização, ele cristalice completamente.

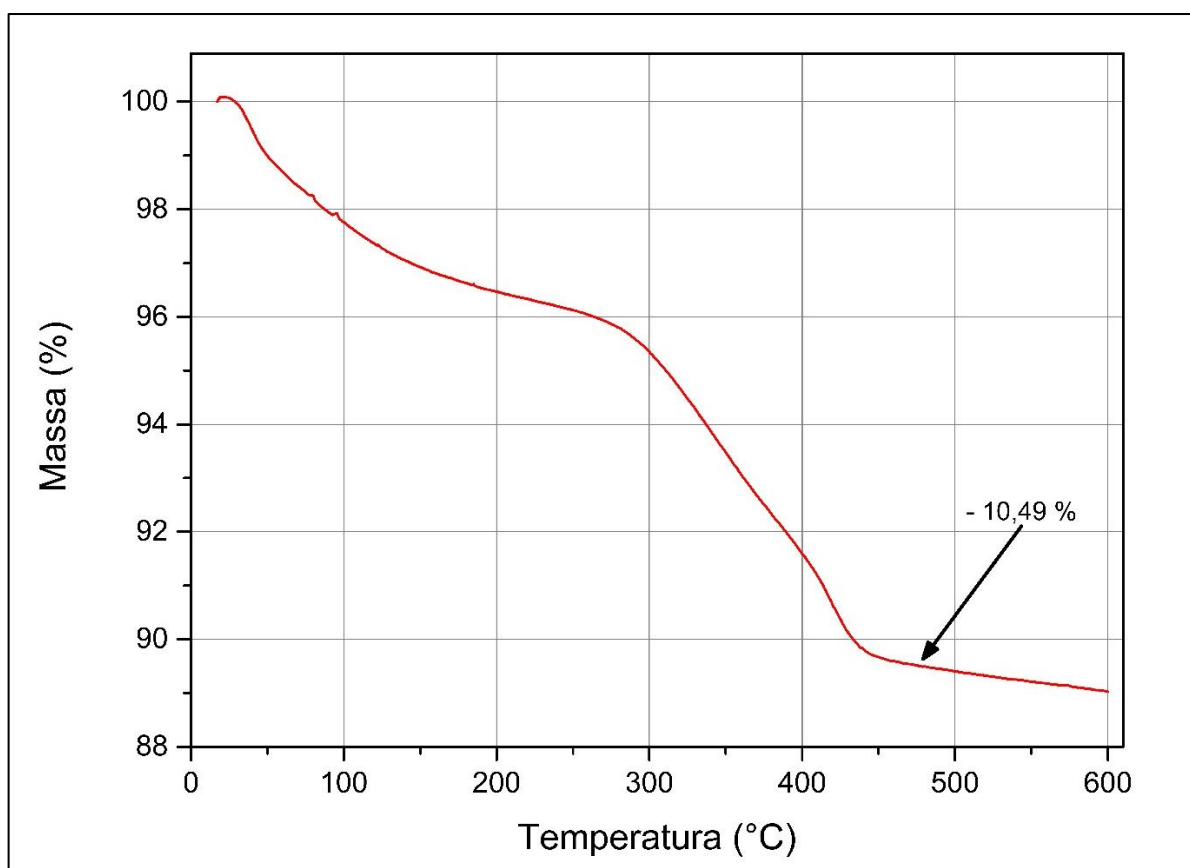
6.1.2 Termogravimetria do precursor de MgO

A análise termogravimétrica do pó precursor de MgO resultou na curva apresentada na Figura 8.

Como pode ser observado, existe uma perda de massa bastante significativa até aproximadamente 450°C. Essa temperatura é consistente com a temperatura de

calcinação do $\text{Mg}(\text{OH})_2$, o que, junto com a análise de difratometria de raios X, permite inferir que a variação de massa observada trata-se da desidratação deste composto.

Figura 8 – Termogravimetria do pó precursor de MgO , contendo quantidade inicialmente desconhecida de $\text{Mg}(\text{OH})_2$.



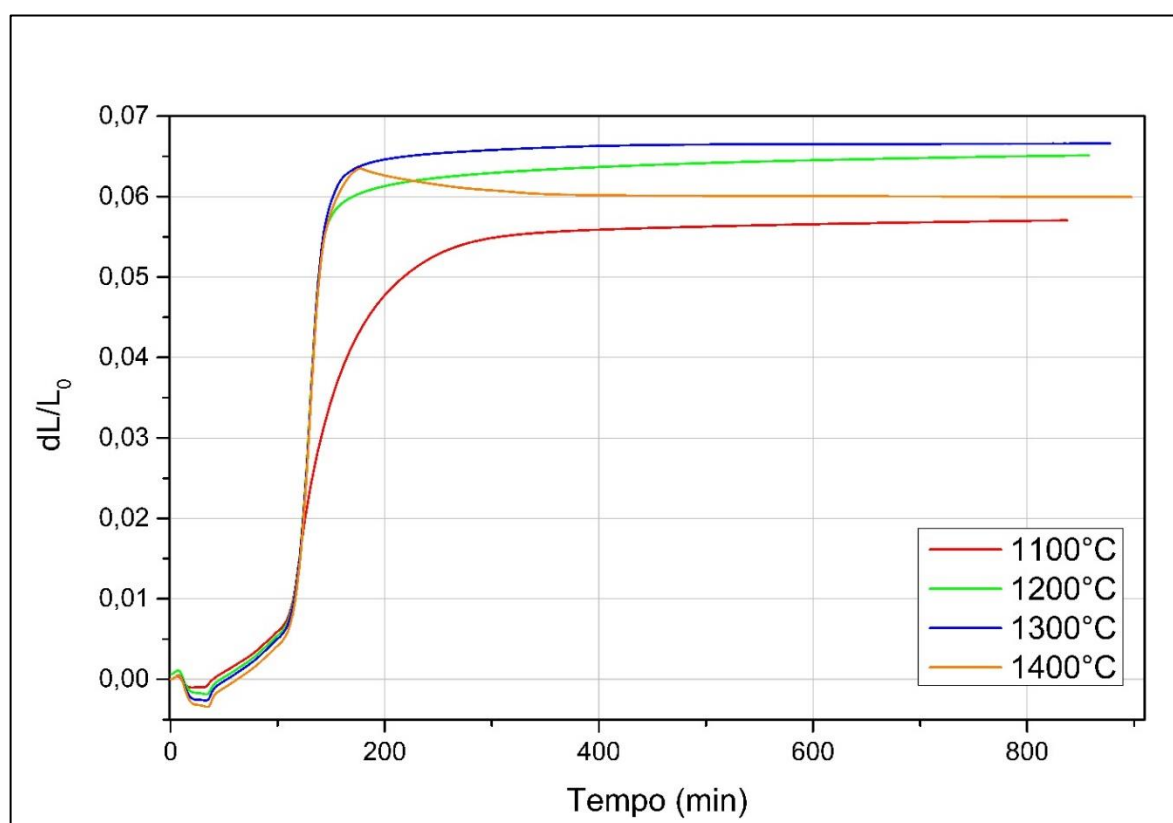
Fonte: Autoria própria.

Como indicado na Figura 8, antes da curva se estabilizar, observa-se uma perda de 10,49% em massa. Assim, constata-se que, partindo deste pó, apenas 89,51% da massa total corresponde ao MgO , que é o material de interesse na reação de espinelização. Esta análise permite chegar em uma proporção estequiométrica próxima a ideal nos experimentos subsequentes.

6.1.3 Reação de Espinelização

Submetendo a mistura em proporção estequiométrica dos pós de Al_2O_3 e MgO (com seu valor mássico corrigido para compensar a perda de água) a dilatometria em ciclos térmicos de 12 horas de patamar em quatro temperaturas diferentes, obteve-se as curvas apresentadas na Figura 9.

Figura 9 – Dilatometria de amostras de espinélio em diferentes temperaturas.



Fonte: Autoria própria.

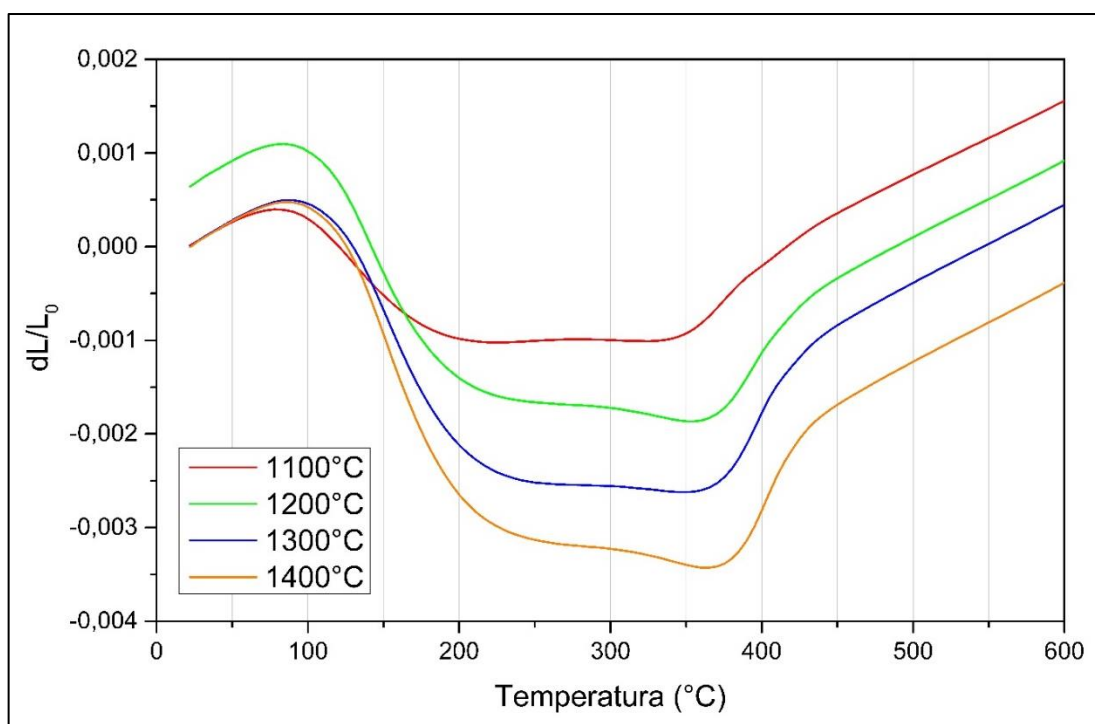
Primeiramente, nota-se que todas as temperaturas de tratamento resultaram em uma expansão da amostra, o que é atribuído à formação do espinélio. Ainda, percebe-se que, com exceção da temperatura de 1100°C, a taxa da expansão logo após os 100 minutos de ensaio é a mesma para todos os corpos de prova. É importante destacar que, após os 400 minutos, não se nota variação expressiva nas dimensões da amostra, portanto, é possível trabalhar com tempos de sinterização menores que as 12 horas de patamar deste ensaio. Assim, para a sinterização da

hidroxiapatita contendo os formadores de espinélio, será mantido um patamar por 4,5 horas.

A seguinte análise foi usada para a escolha da temperatura: a 1100°C a taxa de expansão é mais baixa que as outras e a expansão total é menor. A 1200 e 1300°C, observa-se a mesma taxa de expansão, e expansão final ligeiramente maior para 1300°C. Já a 1400°C, é possível inferir que, após a formação do espinélio, é dado início ao processo de sinterização, o que resulta em uma contração que não é observada nas outras temperaturas. Assim, foi escolhida a temperatura de 1200°C para a sinterização da hidroxiapatita reforçada com espinélio. A princípio, a temperatura de 1300°C resulta em maior expansão, porém, além desta diferença na expansão ser pequena em relação à 1200°C, é preferível trabalhar com menores temperaturas para evitar a degradação térmica da hidroxiapatita.

Na Figura 10 encontram-se as mesmas curvas de dilatometria, porém restringidas ao início do ciclo térmico, onde constata-se uma leve contração, e utilizando no eixo das abcissas a temperatura, diferentemente da Figura 9, onde as curvas estão expressas em função do tempo.

Figura 10 – Parte inicial do ensaio de dilatometria do espinélio.

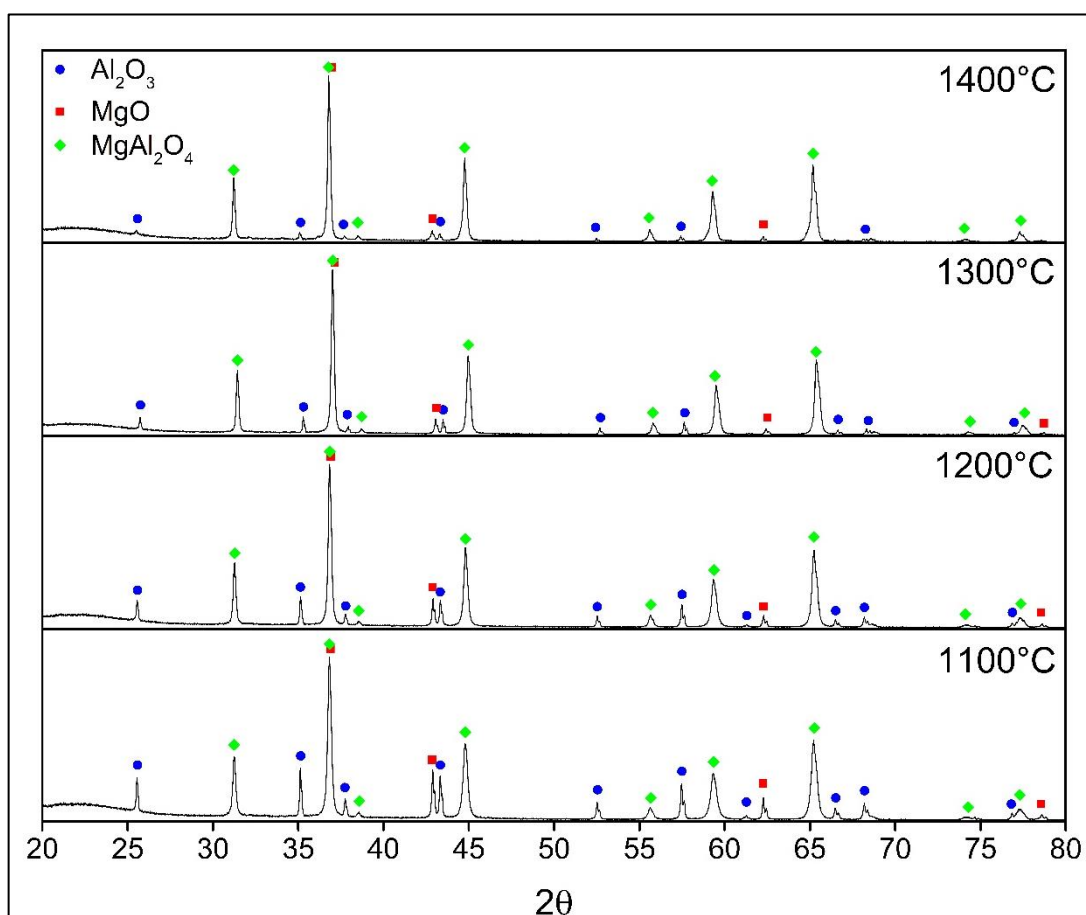


Fonte: Autoria própria.

A contração observada até pouco antes dos 400°C está associada com a perda de água (calcinação do hidróxido de magnésio), a mesma observada na termogravimetria do pó precursor de MgO. Logo em seguida, com o aumento da temperatura, a amostra sofre dilatação térmica na região linear das curvas.

Por fim, para comprovar que a expansão observada na Figura 9 é resultado da reação de espinelização, as amostras foram moídas e analisadas por difratometria de raios X, como apresentado na Figura 11.

Figura 11 – Difratomogramas das amostras de espinélio tratadas em diferentes temperaturas.



Fonte: Autoria própria.

Houve, então, a confirmação da formação da fase espinélio. Com o aumento da temperatura, a reação foi mais completa, sobrando menos reagentes em excesso. Isso pode ser observado claramente ao analisar os dois picos em $2\theta = 42,86^\circ$ e

$2\theta = 43,32^\circ$ correspondentes ao MgO e ao Al_2O_3 . A intensidade relativa desses picos (em relação ao pico em $2\theta = 36,81^\circ$) se torna menor com o aumento da temperatura de tratamento. Isso é esperado, uma vez que trata-se de um processo difusional e é favorecido com o aumento da temperatura.

6.2 HIDROXIAPATITA REFORÇADA COM ESPINÉLIO

Levando como base os resultados anteriores, pôde-se dar início ao experimento principal deste trabalho: incorporar os formadores de espinélio à hidroxiapatita, submeter este material ao tratamento térmico e caracterizar suas propriedades mecânicas bem como as fases formadas em decorrência da interação das matérias primas na temperatura de tratamento.

Três misturas foram preparadas, conforme apresentado na Tabela 3, contendo 0%, 5% e 10% de formadores de espinélio.

Tabela 3 – Composição inicial dos corpos de prova.

	HAp (g)	Al_2O_3 (g)	MgO(g)
Mistura 0%	7,780	0,000	0,000
Mistura 5%	9,504	0,359	0,159
Mistura 10%	9,002	0,717	0,318

Fonte: Autoria própria.

Assim, foram prensados 6 corpos de prova partindo de cada mistura, sendo 5 em forma de pastilha e 1 em forma de barra para dilatometria. Todos foram prensados usando 2 toneladas de pressão por 30 segundos, sem uso de nenhum aditivo. As dimensões dos corpos de prova em forma de pastilha obtidos estão apresentadas na Tabela 4. Após, as amostras foram tratadas a $1200^\circ C$ por 4,5 horas. As dimensões das amostras tratadas encontram-se na Tabela 4. A nomenclatura é tal que, o primeiro número corresponde ao teor de formadores de espinélio (0%, 5% e 10%), enquanto o segundo número corresponde ao número da amostra, de 1 a 5 para cada composição.

Tabela 4 – Corpos de prova antes e depois do tratamento térmico.

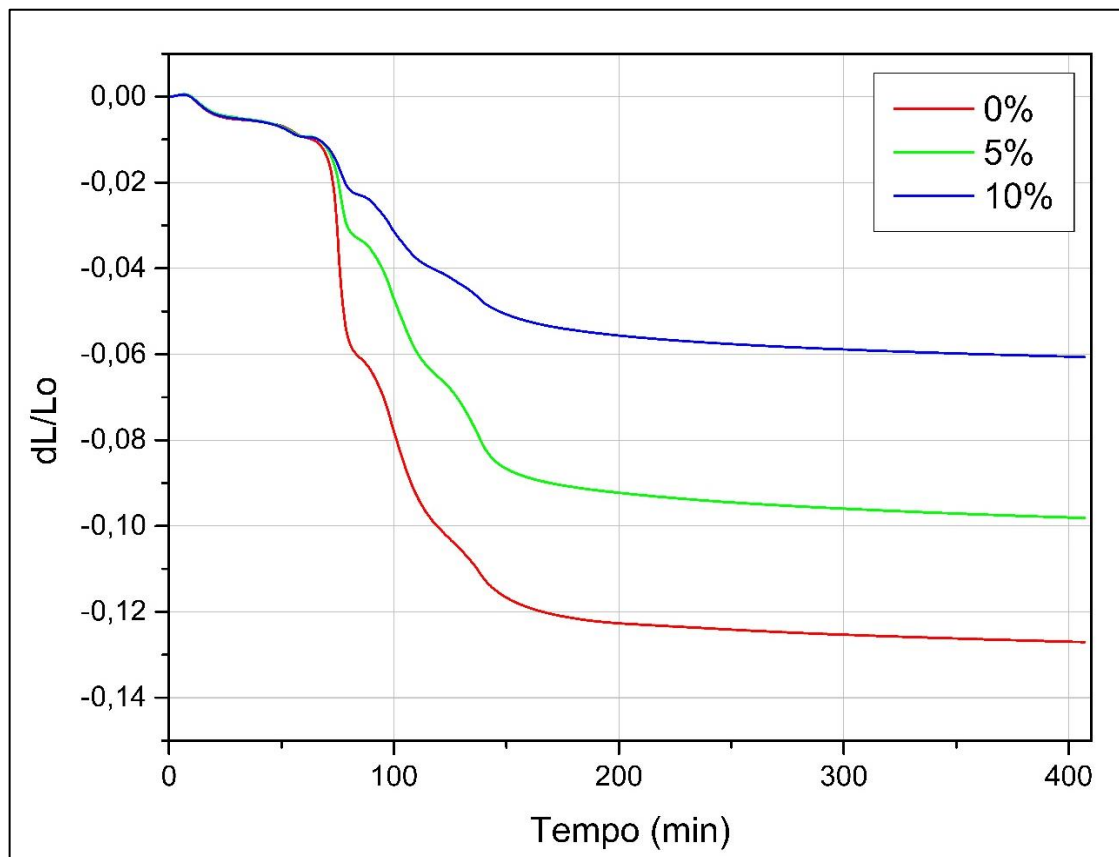
Amostra	A Verde				Sinterizadas (1200°C – 4,5 h)			
	m ₀ (g)	d ₀ (mm)	h ₀ (mm)	ρ ₀ (g/cm ³)	m ₁ (g)	d ₁ (mm)	h ₁ (mm)	ρ ₁ (g/cm ³)
0.1	1,546	16,39	5,50	1,334	1,273	13,48	4,52	1,975
0.2	1,565	16,39	5,44	1,364	1,273	13,36	4,86	1,869
0.3	1,536	16,38	5,54	1,316	1,281	13,42	4,56	1,988
0.4	1,599	16,37	5,64	1,347	1,302	13,44	4,66	1,969
0.5	1,547	16,36	5,50	1,338	1,277	13,45	4,58	1,966
5.1	1,554	16,42	5,37	1,367	1,282	13,91	4,56	1,850
5.2	1,534	16,37	5,27	1,383	1,274	14,00	4,45	1,861
5.3	1,553	16,38	5,30	1,391	1,295	13,87	4,49	1,910
5.4	1,550	16,38	5,31	1,385	1,289	13,94	4,59	1,841
5.5	1,527	16,41	5,33	1,355	1,277	13,93	4,48	1,870
10.1	1,515	16,40	5,23	1,371	1,276	14,57	4,53	1,689
10.2	1,523	16,42	5,20	1,383	1,291	14,63	4,54	1,693
10.3	1,539	16,39	5,32	1,371	1,297	14,55	4,53	1,723
10.4	1,534	16,42	5,24	1,382	1,294	14,60	4,50	1,718
10.5	1,553	16,43	5,30	1,382	1,287	14,57	4,58	1,685

Fonte: Autoria própria.

Os corpos de prova em forma de barra, usados nos ensaios de dilatométrica, apresentaram as seguintes dimensões (m = massa, c = comprimento, l = largura e e = espessura): m₁ = 1,001 g, c₁ = 25,15 mm, l₁ = 5,06 mm e e₁ = 5,76 mm; m₂ = 1,036 g, c₂ = 25,12 mm, l₂ = 5,06 mm e e₂ = 5,48 mm; m₃ = 1,003 g, c₃ = 25,12 mm, l₃ = 5,07 mm e e₃ = 5,18 mm.

A dilatométrica, apresentada na Figura 12, resultou em contração significativa para todas as composições. Além da sinterização, pode-se atribuir a cristalização da hidroxiapatita a essa contração, como observado por Layrolle (1998, p 1421 – 1428), que constatou que este processo ocorre a partir de 600°C partindo de um fosfato de cálcio 100% amorfo.

Figura 12 – Dilatometria das amostras de hidroxiapatita contendo 0, 5 e 10% de formadores de espinélio.

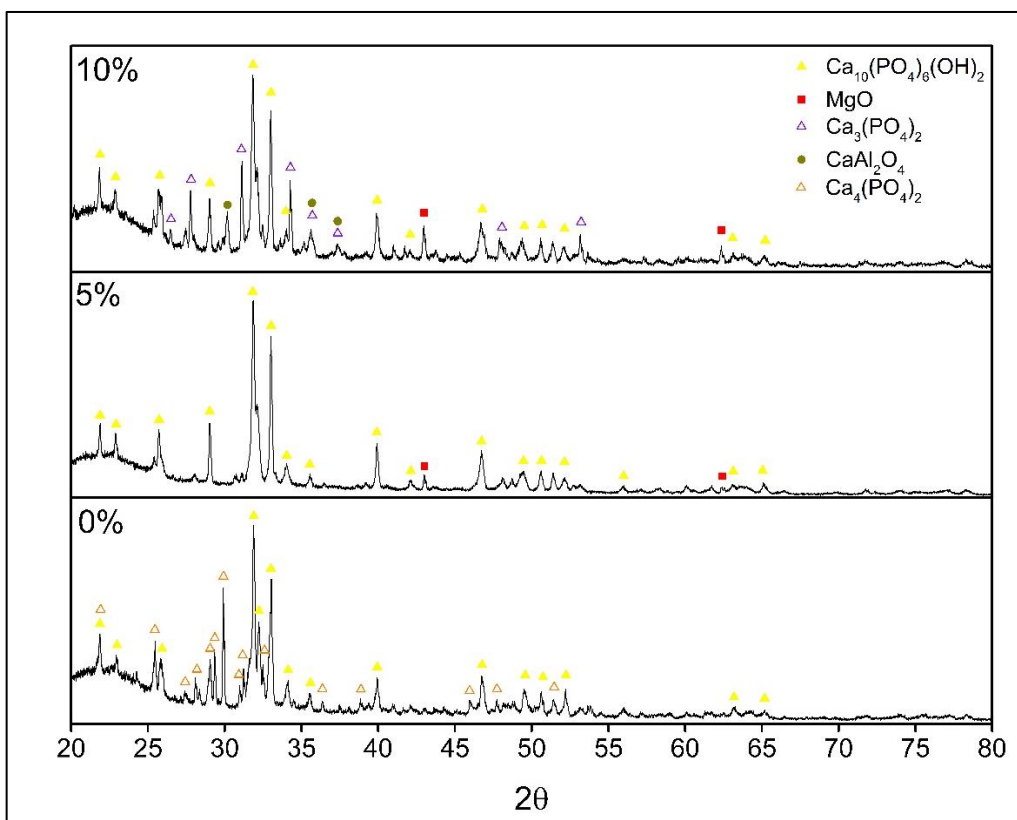


Fonte: Autoria própria.

Portanto, a primeira região de contração acentuada observada logo após os 50 minutos de tratamento térmico, pode estar associada com a cristalização da hidroxiapatita. Além disso, é notável que, as amostras tenderam a contrair menos com o aumento da quantidade de formadores de espinélio.

Novamente, a difratometria de raios X se torna necessária para identificar se houve a formação da fase desejada, bem como verificar o comportamento de cristalização da hidroxiapatita. Os difratogramas destas amostras estão apresentados na Figura 13.

Figura 13 – Difratomogramas das amostras contendo formadores de espinélio.



Fonte: Autoria própria.

A amostra contendo apenas hidroxiapatita sofreu degradação térmica sendo formado fosfato tetracálcico ($\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2$) como produto da reação. Este é um dos primeiros produtos de degradação térmica da hidroxiapatita, juntamente com o fosfato tricálcico ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$), no entanto, diferentes pesquisadores, em diferentes estudos, chegaram em temperaturas diferentes de formação deste composto, variando de 1100°C a 1500°C . As características da matéria prima usada na pesquisa pode ser uma variável responsável por essa discrepância nas temperaturas de formação do fosfato tetracálcico (OU, et. al., 2013; MURALITHRAN e RAMESH, 2000; CIHLÁR, et. al., 1999).

As amostras contendo MgO e Al_2O_3 não apresentaram espinélio em sua composição final. É possível que as partículas dos reagentes não tenham entrado em contato umas com as outras em meio à matriz de hidroxiapatita, ou ainda, que reações secundárias tenham consumido os dois ou apenas um dos reagentes e impedido que a reação de espinelização ocorresse.

No caso da amostra que continha 10% de formadores de espinélio, dois produtos de reações foram identificados: o fosfato tricálcico beta ($\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) e o aluminato de cálcio (CaAl_2O_4). Em sua pesquisa, Viswanath (2006, p. 863 – 866) associou a formação destes dois compostos com a degradação da hidroxiapatita por reação com alumina, o que é um indício que a quantidade de alumina adicionada foi excedente, em comparação com a amostra contendo 5% que não apresentou produtos de degradação. A fase $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ apresenta microestrutura acicular, o que compromete as propriedades mecânicas da hidroxiapatita.

6.2.1 Compressão Diametral

Após o tratamento térmico, as pastilhas foram ensaiadas em compressão diametral. A Tabela 5 apresenta o resultado do ensaio para cada uma das amostras, em termos do módulo elástico (E) e do limite de resistência à compressão (LRC).

Tabela 5 – Resultados dos ensaios de compressão diametral.

Corpo de Prova	E (GPa)	LRC (MPa)
0.1	2,14	22,46
0.2	1,38	25,55
0.3 ^[a]	-	-
0.4 ^[a]	-	-
0.5	3,45	24,72
5.1	4,31	35,81
5.2 ^[b]	-	-
5.3	4,19	39,18
5.4 ^[a]	-	-
5.5	2,54	40,27
10.1 ^[a]	-	-
10.2 ^[a]	-	-
10.3	2,06	29,93
10.4 ^[a]	-	-
10.5 ^[a]	-	-

[a] – Amostra sofreu várias fraturas durante o ensaio.

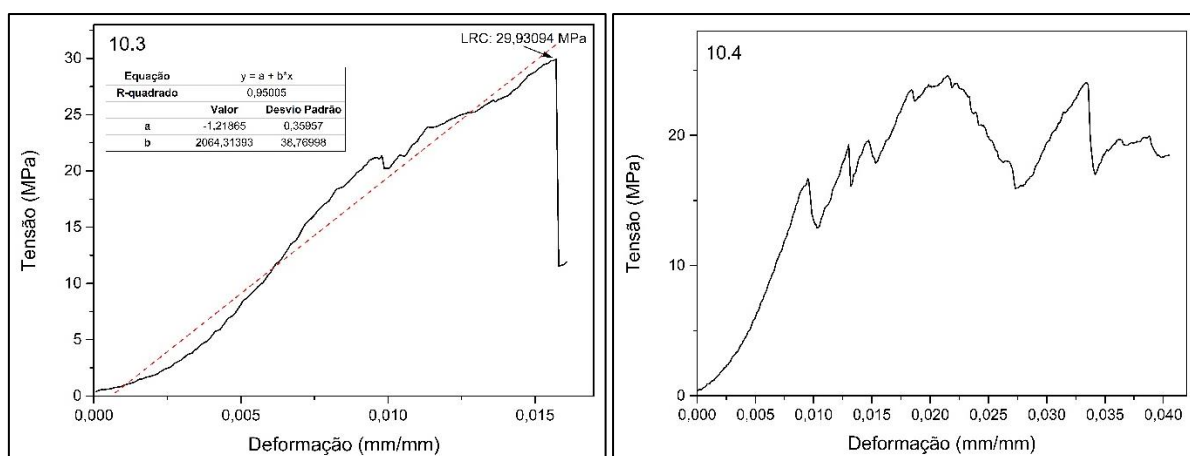
[b] – Amostra fraturou durante o posicionamento na máquina.

Fonte: Autoria própria.

Observa-se um ligeiro ganho de propriedades nas amostras contendo 5% de formadores de espinélio em relação às constituídas unicamente de hidroxiapatita. Isso pode ser atribuído ao fato das amostras contendo 5% de formadores de espinélio não terem sofrido degradação térmica. De todas as amostras de 10%, apenas uma gerou resultados significativos no ensaio, isso porque os corpos de prova tendiam a quebrar facilmente ao serem submetidos aos esforços compressivos, muitas vezes fraturando irregularmente desde o início do ensaio. Como mencionado anteriormente, o fosfato tricálcico beta é o principal responsável por este comportamento mecânico.

Para fins ilustrativos, na Figura 14 estão apresentadas duas curvas tensão x deformação, uma com comportamento esperado (amostra 10.3) e que permitiu o cálculo das propriedades citadas, e outra que apresentou um comportamento anômalo (amostra 10.4), onde a amostra sofreu consecutivas fraturas durante o ensaio, tornando o resultado inadequado para o cálculo das propriedades mecânicas.

Figura 14 – Curvas tensão x deformação para as amostras 10.3 e 10.4.



Fonte: Autoria própria.

6.2.2 Indentações Vickers

Por fim, foram feitas as indentações Vickers. Primeiramente, foram selecionadas três amostras, uma para cada composição, que após o ensaio de compressão diametral, ainda apresentavam uma superfície grande que pudesse passar pela preparação metalográfica (descrita na seção 5.2). As amostras foram: 0.1,

5.2 e 10.2, pois foram três pastilhas que não fraturaram completamente durante o ensaio de compressão. Foram feitas quatro indentações em cada amostra, variando entre regiões próximas às extremidades e próximas ao centro. Os valores de microdureza médios estão apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 – Microdureza Vickers.

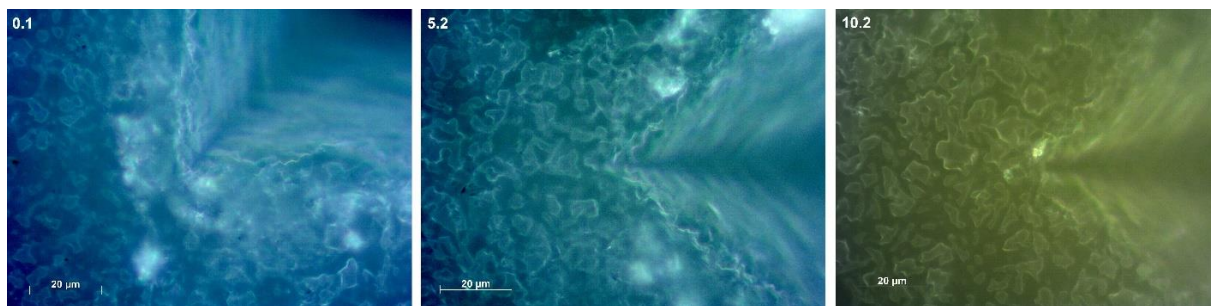
Amostra	Dureza HV_{0,2}
0.1	86,3 ± 11,0
5.2	86,9 ± 11,1
10.2	55,8 ± 9,4

Fonte: Aatoria própria.

As duas primeiras amostras, contendo 0% e 5% de formadores de espinélio, apresentaram microdureza muito próximas, o que indica que a presença de fosfato tetracálcico, como resultado da degradação da hidroxiapatita, não é um fator que compromete essa propriedade especificamente, enquanto a amostra contendo 10% de espinélio apresentou um desempenho inferior às duas anteriores, novamente mostrando que o fosfato tricálcico é uma fase deletéria às propriedades mecânicas.

Após as medidas de microdureza, foram feitas indentações em sobrecarga (2 kgf por 60 s) a fim de gerar trincas nas pontas da impressão gerada pelo indentador de diamante. As amostras foram levadas ao microscópio óptico para identificação e posterior medição destas trincas. As imagens obtidas estão apresentadas na Figura 15.

Figura 15 – Indentações Vickers em sobrecarga. 1000x aumento, campo escuro.



Fonte: Autoria própria.

Nas imagens, é possível identificar parte da impressão losangular deixada pelo indentedor na superfície do material, porém não observa-se trincas partindo das pontas das indentações para nenhuma das amostras. A sobrecarga utilizada foi a maior suportada pelo equipamento, porém não foi o suficiente para iniciar trincas no material, o que impossibilita o cálculo da tenacidade à fratura por esse método. Ao todo, três indentações em sobrecarga foram feitas em cada amostra, todas sem apresentar trincas.

7 CONSIDERAÇÕES FINAIS

- Foi possível otimizar a reação de espinelização, considerando a estequiometria entre os reagentes e diferentes temperaturas de reação, fazendo uso de relativamente poucas análises: termogravimetria, dilatométrica e difratometria de raios X.

- A pesquisa não foi capaz de avaliar a espinelização in situ como mecanismo de tenacificação da hidroxiapatita devido ao fato de não se ter formado a fase espinélio nas amostras reforçadas. Duas hipóteses para a ausência desta fase são: os formadores de espinélio se encontraram muito dispersos na matriz de hidroxiapatita, e reações secundárias consumiram os reagentes antes que eles pudessem sofrer a espinelização. O primeiro caso carece de evidências, mas a segunda hipótese é coerente com o resultado obtido nas amostras contendo 10% de formadores de espinélio.

- O exato efeito da presença dos formadores de espinélio no desempenho mecânico do material também não pôde ser avaliado, já que, devido à degradação da hidroxiapatita, não houve uma comparação direta entre amostras do mesmo material contendo diferentes quantidades de formadores de espinélio.

- A temperatura usada no experimento, que foi escolhida com o intuito de favorecer a formação do espinélio, surtiu na degradação térmica da hidroxiapatita, fenômeno este que a princípio não era esperado e que interferiu de forma muito significativa nos ensaios subsequentes.

8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Repetir o experimento, porém utilizando uma menor temperatura de sinterização para evitar a degradação térmica da hidroxiapatita, bem como trabalhando com menores proporções de formadores de espinélio, visto que um deles, a alumina, está associado com um mecanismo de degradação da hidroxiapatita formando aluminato de cálcio.
- Investigar via microscopia eletrônica de varredura a distribuição e dispersão das partículas dos formadores de espinélio, a fim de identificar o que impossibilitou a ocorrência da reação de espinelização.
- Estudar maneiras de estabelecer interação entre as partículas de MgO e Al₂O₃ de modo a aumentar as chances delas reagirem mesmo quando incorporadas na matriz de hidroxiapatita por uso de aditivos ou por moagem de alta energia por exemplo.
- Investigar a possível inibição da degradação térmica da hidroxiapatita na presença de MgO e Al₂O₃, como foi observado neste trabalho nas amostras contendo 5% destes óxidos, comparadas com as amostras que não continham estes óxidos, mas apresentaram degradação.

REFERÊNCIAS

BODHAK, Subhadip; et al. In vitro biological and tribological properties of transparent magnesium aluminate (Spinel) and aluminium oxynitride (ALON). **J Mater Sci: Mater Med.** n. 22, p. 1511 – 1519, 2011.

BRAULIO, M. A. L.; et al. Concretos Refratários engenheirados com expansão controlada para painéis de siderurgia. **Cerâmica.** n. 54, p. 1 – 6, 2008.

BYSTROV, V. S.; et al. Computational study of hydroxyapatite structures, properties and defects. **Journal of Physics D: Applied Physics.** 48 195302. 2015.

CALLISTER, William. D.; RETHWISCH, David. G. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução.** 8ª. ed. Rio de Janeiro, 2012.

CARTER, C. B.; NORTON, M. G. **Ceramic Materials - Science and Engineering.** 2ª. ed. Nova Iorque: Springer, 2013.

CIHLÁR, J.; BUCHAL, A.; TRUNEC, M. Kinetics of thermal decomposition of hydroxyapatite bioceramics. **Journal of Materials Science.** n. 34, p. 6021 – 6031, 1999.

CRYSTALLOGRAPHY365 **The world's most underappreciated gemstone – red spinel.** Disponível em: <<https://crystallography365.wordpress.com/2014/09/24/the-worlds-most-underappreciated-gemstone-red-spinel/>> Acesso em: 20 abr. 2018.

DOROZHKIN, Sergey V.; Nanodimensional and Nanocrystalline Calcium Orthophosphates. **American Journal of Biomedical Engineering.** n. 2, p. 48 – 97, 2012.

FIHRI, Aziz; et al. Hydroxyapatite: A review of syntheses, structure and applications in heterogeneous catalysis. **Coordination Chemistry Reviews.** n. 347, p. 48 – 76, 2017.

GANESH, I. A review on magnesium aluminate ($MgAl_2O_4$) spinel: synthesis, processing and applications. **International Materials Reviews**. Vol. 58, n. 2, p. 63 – 112, 2013.

GUASTALDI, Antonio C.; APARECIDA, Anahi H. Fosfatos de cálcio de interesse biológico: Importância como biomateriais, propriedades e métodos de obtenção de recobrimentos. **Química Nova**, Araraquara, v. XXXIII, p. 1352-1358, Maio 2010.

HELVEY, Gregg A. Dental ceramics classification. **Inside Dentistry**. p. 62 – 76, Abril 2013. Disponível em: <https://cdeworld.com/courses/4679-Dental_Ceramics_Classification?c=216> Acesso em: 01 Jun. 2018;

KIM, S.-J. et al. Effect of fluoride additive on the mechanical properties of hydroxyapatite/alumina composites. **Ceramics International** , n. 35, p. 1647–1650, Agosto 2008.

KONG, L. B.; MA, J.; HUANG, H. $MgAl_2O_4$ spinel phase derived from oxide mixture activated by a high-energy ball milling process. **Materials Letters**. n. 56, p. 238 – 243, 2002.

LAYROLLE, Pierre; ITO, Atsuo; TATEISHI, Tetsuya. Sol-Gel Synthesis of Amorphous Calcium Phosphate and Sintering into Microporous Hydroxyapatite Bioceramics. **J. Am. Ceram. Soc.** N. 81, p. 1421 – 1428, 1998.

MENDES FILHO, Antonio A. **Síntese e caracterização de hidroxiapatita e compósitos a partir de matéria-prima reciclada**. 2006. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) – REDEMAT, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2006.

MIRANDA, Jader S. Avaliação da Tenacidade à Fratura Através do Ensaio Vickers. In: **XIV CONGRESSO NACIONAL DE ESTUDANTES DE ENGENHARIA MECÂNICA**, Uberlândia, 2007.

MURALITHRAN, G.; RAMESH, S. The effects of sintering temperature on the properties of hydroxyapatite. **Ceramics International**. n. 26, p. 221 – 230, 2000.

NIIHARA, K.; A fracture mechanics analysis of indentation-induced Palmqvist crack in ceramics. **Journal of Materials Science Letters**. n. 2, p. 221 – 223, 1983.

OLIVEIRA, Luciana S. A. F.; et al. Biomateriais com aplicação na regeneração óssea - método de análise e perspectivas futuras. **Revista de Ciências Médicas e Biológicas**. n. 9, p. 37 – 44, 2010.

OU, Shih-Fu. CHIOU, Shi-Yung, OU, Keng-Liang. Phase transformation on hydroxyapatite decomposition. **Ceramics International**. n. 39, p. 3809 – 3816, 2013.

PARK, Joon B.; BRONZINO Joseph D. **Biomaterials - Principles and Application**. 2^a. ed. Boca Raton: CRC Press, 2003.

SADAT-SHOJAI, Mehdi; et al. Synthesis methods for nanosized hydroxyapatite with diverse structures. **Acta Biomaterialia**. n. 9, p. 7591 – 7621, 2013.

SÁENZ, Alejandro; et al. Ceramic Biomaterials: An introductory Overview. **Journal of Materials Education**. p. 297 – 306, 1999.

SAKO, E. Y.; PANDOLFELLI, V. C. Artigo revisão – A relação entre a corrosão e a microestrutura: a chave para o desenvolvimento de concretos refratários espinelizados de alto desempenho. **Cerâmica**. n. 60, p. 127 – 143. 2014.

SANDOVAL, M. L.; et al. Mechanical testing of cordierite porous ceramics using high temperature diametral compression. **J. Mater. Sci**. n. 45, p. 5109 – 5117. 2010.

SCHNANBEL, M.; et al. Spinel: In situ versus Preformed – Clearing the Myth. **Refractories Worldforum**. p. 87 – 93. 2010.

SHOU-YONG, Jing; et al. Investigation on Lattice Constants of Mg-Al Spinels. **Journal of Materials Science Letters**. n. 19, p. 225 – 227, 2000.

VISWANATH, B.; RAVISHANKAR, N. Interfacial reactions in hydroxyapatite/alumina nanocomposites. **Scripta Materialia**. n. 55, p. 863 – 866, 2006.

YOON, Hyung-Joon; et al. The Role of $MgAl_2O_4$ Powder Packing on Phase Stability of Hydroxyapatite During Sintering. **J. Am. Ceram. Soc.** n. 92, p.1787 – 1793, 2015.

APÊNDICE A – Cronograma de Atividades

O trabalho foi desenvolvido com base no cronograma de atividades apresentado no Quadro 2.

Quadro 2 – Cronograma de atividades proposto para 2018.

Atividade	MAR	ABR	MAI	JUN	JUL	AGO	SET	OUT	NOV
1. Revisão Bibliográfica									
2. Elaboração do TCC									
3. Preparação das Amostras									
4. Caracterização das amostras									
5. Análise dos Resultados									
6. Apresentação do TCC 1									
7. Apresentação do TCC 2									

Fonte: Autoria própria.