

CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS  
CURSO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

ANDERSON LUIZ BAPTISTA DA COSTA

**AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DA HIDROXIAPATITA  
APÓS ADIÇÃO DE ÓXIDO DE MAGNÉSIO E ALUMINA**

BELO HORIZONTE

2018

ANDERSON LUIZ BAPTISTA DA COSTA

**AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DA HIDROXIAPATITA  
APÓS ADIÇÃO DE ÓXIDO DE MAGNÉSIO E ALUMINA**

Trabalho de Conclusão de Curso  
apresentado no Curso de Graduação em  
Engenharia de Materiais do Centro  
Federal de Educação Tecnológica de  
Minas Gerais como requisito parcial para  
obtenção do título de Bacharel em  
Engenharia de Materiais

Orientador: Paulo Renato Perdigão de Paiva

BELO HORIZONTE

2018

ANDERSON LUIZ BAPTISTA DA COSTA

**AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DA HIDROXIAPATITA  
APÓS ADIÇÃO DE ÓXIDO DE MAGNÉSIO E ALUMINA**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado no Curso de Graduação em Engenharia de Materiais do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Materiais.

Aprovado em

**BANCA EXAMINADORA**

---

Prof. Dr. Paulo Renato Perdigão de Paiva – Orientador

---

Prof. Dr. Wellington Lopes – CEFET/MG

---

Engenheiro Douglas Filipe Galvão – CEFET/MG

## RESUMO

A hidroxiapatita é o principal componente ósseo e apresenta elevada fragilidade quando submetida a esforços, sendo necessário sua utilização em conjunto com outros materiais, formando compósitos com as propriedades requeridas. O presente trabalho visa analisar a interação da hidroxiapatita com diferentes quantidades de alumina e óxido de magnésio, e o impacto de suas adições nas propriedades físicas e mecânicas do compósito final. Os materiais em análise são a alumina, amplamente usada devido as suas boas propriedades mecânicas e sua biocompatibilidade e o óxido de magnésio, que também apresenta propriedades interessantes quando sinterizado a temperaturas elevadas. Para a realização dos ensaios, os corpos de prova foram moldados a partir da compactação em uma prensa uniaxial, sinterizados a duas temperaturas diferentes, 1100°C e 1300°C, e os testes foram feitos por meio de ensaios de flexão, absorção de água, porosidade e densidade aparente. As caracterizações foram realizadas por meio do DRX e FRX, e os resultados indicaram que as matérias primas utilizadas não apresentaram contaminantes em quantidades significativas. A análise granulométrica foi realizada utilizando um grânulometro a laser e constatou-se um tamanho médio de 10,30  $\mu\text{m}$  para a hidroxiapatita, 6,49  $\mu\text{m}$  para o óxido de magnésio e 91,85  $\mu\text{m}$  para a alumina. Os resultados obtidos para os corpos de prova com adição com MgO, apresentaram valores máximos de 20,7 MPa de resistência a flexão, 1,57% de absorção de água, 4,65% de porosidade e 2.95  $\text{g}/\text{cm}^3$  de densidade aparente. Os corpos de prova reforçados com alumina, apresentaram resistência à flexão de 8,5 MPa, elevado valor absorção de água (4,52 %), elevada porosidade (11,90 %) e baixa densidade aparente (2.63  $\text{g}/\text{cm}^3$ ).

Palavras chaves: Hidroxiapatita, Alumina, Óxido de Magnésio, Compósitos.

## ABSTRACT

Hydroxyapatite is the main component of bones and shows an elevated fragility when submitted to load, being necessary its usage in combination with other materials, forming composites with required properties. The present essay analyses the interaction between hydroxyapatite and different amount of aluminum oxide and magnesium oxide, and the impact of that addition in the mechanical and physical properties of the composite. The elements studied were aluminum oxide, widely used due to its good mechanical properties and biocompatibility and magnesium oxide, which also shows interesting properties when applied in implants and crafts. For the execution of the experiments the samples were molded using a uniaxial press with different proportions of reinforcement and sinterized at two different temperatures, 1100°C and 1300°C, the mechanical and physical properties were analyzed by flexural, porosity and water absorption tests. The characterization was made using DRX and FRX machine and the results indicated none relevant contaminants. The granulometric analysis was made using and laser granulometer and was observed that the average size for the hydroxyapatite, aluminum oxide and magnesium oxide were, 10,30 µm, 91,85 µm, 6,49 µm, respectively. The results obtained for the MgO sinterized at 1300°C reached 20,7 Mpa of flexural strength, 1.57% for water absorption, 4.65% for porosity and density of 2.95 g/cm<sup>3</sup>, presenting the best results. The samples of aluminum oxide, however, didn't present promising results, displaying significant reduction of flexural strength, 8.5 Mpa, 4.52% of water absorption, 11.90 % of porosity and density of 2.63 g/cm<sup>3</sup>.

Key Words: Hydroxyapatite, Aluminum Oxide, Magnesium Oxide, Composites.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Rede Cristalina da hidroxiapatita .....	15
Figura 2 - Classificação quanto à forma e disposição do reforço: a) fibras contínuas; b) dispersão de whiskers; c) dispersão de partículas; d) fibras em trama-urdume	17
Figura 3 - Influência da % de alumina na resistência a flexão da Hidroxiapatita .	19
Figura 4 - Estrutura Cristalina do MgO.....	20
Figura 5 - Influência da temperatura de sinterização na porosidade da hidroxiapatita .....	22
Figura 6 - Fluxograma dos materiais e métodos utilizados no trabalho.....	24
Figura 7 - Molde utilizado para confecção dos corpos de prova. ....	26
Figura 8 - Análise granulométrica da alumina .....	30
Figura 9 - Análise granulométrica do óxido de magnésio .....	31
Figura 10 - Análise granulométrica da Hidroxiapatita .....	31
Figura 11 - DRX obtido para a amostra de alumina .....	34
Figura 12 - DRX obtido para a amostra de hidroxiapatita.....	34
Figura 13 - DRX obtido para amostra de óxido de magnésio.....	35
Figura 14 - Corpos de prova confeccionados. ....	36
Figure 15 - Retração linear dos corpos de prova com diferentes teores de alumina e óxido de magnésio 1100 °C.....	38
Figure 16 - Retração Linear dos corpos de prova com diferentes teores de alumina e óxido de magnésio sinterizados a 1300 °C.....	38

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Propriedades mecânicas da hidroxiapatita sinterizada. ....	16
Tabela 2 - Propriedades mecânicas corpos de prova adicionados com MgO .....	21
Tabela 3 - Propriedades mecânicas da hidroxiapatita sinterizada em diferentes temperaturas .....	22
Tabela 4 - Formulações utilizadas para a produção dos corpos de prova com adição de alumina. ....	25
Tabela 5 - Formulações utilizadas para a produção dos corpos de prova com adição de óxido de magnésio. ....	26
Tabela 6 - Análise química semiquantitativa por FRX para a amostra de hidroxiapatita .....	32
Tabela 7 - Análise química semiquantitativa por FRX para a amostra alumina ...	33
Table 8 - Análise química semiquantitativa por FRX para a amostra óxido de magnésio.....	33
Tabela 9 - Resultados para corpos de prova sinterizados a 1100 °C.....	36
Tabela 10 - Resultados para corpos de prova sinterizados a 1300°C.....	37
Tabela 11 - Valores médios de resistência a flexão para corpos de prova sinterizados a 1100 °C. ....	40
Tabela 12 - Valores médios de resistência a flexão para corpos de prova sinterizados a 1300 °C. ....	40

## **LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS**

HP – Hidroxiapatita

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Alumina

MgO – Óxido de Magnésio

DRX – Difração de Raios X

FRX – Fluorescência de Raios X

CMC – Compósito de Matriz Cerâmica

CMO – Compósito de Matriz Orgânica

CMM – Compósito de Matriz Metálica

## SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO .....	11
2 OBJETIVOS .....	13
2.1 OBJETIVO GERAL .....	13
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	13
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	14
3.1 HIDROXIAPATITA.....	14
3.1.1 Propriedades e aplicações da hidroxiapatita .....	15
3.2 COMPÓSITOS .....	16
3.2.1 Alumina e óxido de magnésio adicionados a Hidroxiapatita .....	18
3.3 SINTERIZAÇÃO.....	21
4 MATERIAIS E MÉTODOS .....	24
4.1 AMOSTRAS .....	24
4.2 CARACTERIZAÇÕES DAS AMOSTRAS .....	24
4.2.1 Análise granulométrica a laser .....	24
4.2.2 Difração de raios X (DRX).....	25
4.2.3 Fluorescência de raios X (FRX).....	25
4.3 FORMULAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA.....	25
4.4 CONFORMAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA .....	26
4.5 SECAGEM E SINTERIZAÇÃO .....	27
4.6 DETERMINAÇÕES DAS PROPRIEDADES FÍSICAS E MECÂNICAS.....	27
4.6.1 Retração linear (Rq).....	27
4.6.2 Absorção de água (AA), porosidade e densidade aparente .....	27
4.6.3 Ensaio de flexão.....	28
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	30
5.1 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA E QUÍMICA DAS MATÉRIAS PRIMAS .....	30
5.1.1 Análise granulométrica a laser .....	30
5.1.2 Fluorescência de Raios X (FRX).....	32
5.1.2 Difração de Raios X (DRX) .....	33
5.2 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA DOS CORPOS DE PROVA.....	35

5.2.1 Análise visual .....	35
5.2.2 Porosidade, absorção de água e densidade aparente.....	36
5.2.3 Retração Linear.....	37
5.3 CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA DOS CORPOS DE PROVA .....	39
5.3.1 Ensaio de Flexão.....	39
6 CONCLUSÃO .....	42
7 TRABALHOS FUTUROS .....	44
REFERÊNCIAS.....	45

## 1 INTRODUÇÃO

A hidroxiapatita é o constituinte mineral natural encontrado nos ossos, de fórmula química  $[Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2]$ , que compõem de 30 a 70% da massa dos ossos e dentes. A hidroxiapatita sintética possui propriedades de biocompatibilidade, que a torna a principal substituta do osso humano em implantes e próteses (EANES, 1980), a mesma também apresenta propriedades interessantes para a área médica, como osteocondutividade e bioatividade (BONAN *et al.*, 2014), além de apresentar alta capacidade de absorver moléculas o que a torna eficiente no sistema de liberação controlada de drogas, no tratamento de remoção de metais pesados em águas e solos poluídos, bem como na decomposição de elementos orgânicos clorados (MAVROPOULOS, 1999).

Apesar das propriedades químicas de extrema similaridade com o tecido ósseo, a hidroxiapatita, como a maioria dos materiais cerâmicos, apresenta um caráter extremamente frágil, limitando sua aplicação significativamente (GOMIDE, 2005). Visando melhorar essas propriedades finais, a partir do controle da densidade e microestrutura, vários métodos de reforço microestrutural têm sido utilizados, principalmente por meio da formação de compósitos (BONAN *et al.*, 2014).

A alumina já é muito utilizada como implantes intraósseos em odontologia, em próteses de quadril e joelho. Sua adição em matrizes a base de hidroxiapatita também vem sendo amplamente estudada devido a sua biocompatibilidade e boas propriedades mecânicas (CHOI *et al.*, 1998). A adição de óxido de magnésio também é estudada em virtude de sua boa resistência, biocompatibilidade e tenacidade, demonstrando resultados interessante de densificação, porosidade e resistência mecânica quando sinterizado a temperaturas elevadas (FADEEV *et al.*, 2007).

Como as aplicações clínicas das biocerâmicas estão em progresso, e os avanços tecnológicos exigem materiais cada vez mais diversos, a limitação das propriedades mecânicas da hidroxiapatita estão se tornando evidentes, tendo seu uso prejudicado em áreas sujeitas a altas cargas, tais como nos reparos de defeitos ósseos do fêmur e da tíbia. Por conseguinte, o desenvolvimento de materiais bioativos com propriedades mecânicas melhoradas tem sido fundamental (BONAN *et al.*, 2014).

Portanto, é necessário analisar as propriedades mecânicas da hidroxiapatita associada a outros componentes com o objetivo de criar compósitos que apresentem

propriedades intermediárias entre a matriz dos elementos que o compõe, atendendo as requisições de acordo com a aplicação.

Este trabalho teve como intuito abordar a incorporação de partículas de óxido de magnésio (MgO) e alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) em matrizes de hidroxiapatita, buscando avaliar o efeito dessa adição nas propriedades físicas e mecânicas do compósito formado possibilitando sua aplicação nas mais diversas áreas.

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo Geral**

O presente trabalho tem como objetivo geral avaliar o efeito da adição de óxido de magnésio e alumina nas propriedades mecânicas e físicas de matrizes cerâmicas a base de hidroxiapatita.

### **2.2 Objetivos Específicos**

- Caracterizar as matérias primas utilizando as técnicas de difração de raios X (DRX), fluorescência de raios X e granulometria a laser.
- Definir as formulações dos corpos de prova;
- Definir as temperaturas de sinterização;
- Avaliar as propriedades mecânicas e físicas dos corpos de provas, analisando a resistência a flexão, absorção de água, densidade aparente, porosidade aparente e retração linear.

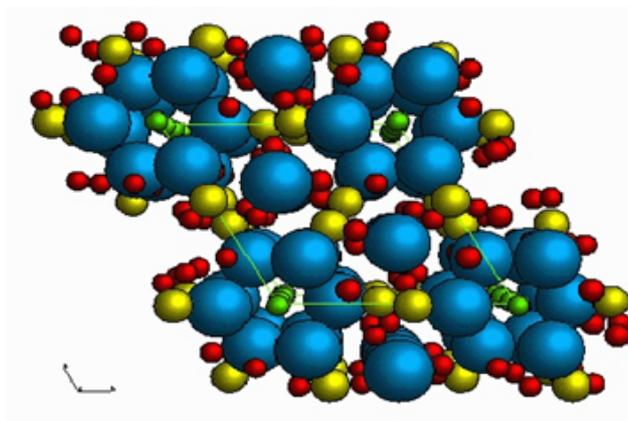
### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 Hidroxiapatita

A hidroxiapatita (HP) é um fosfato de cálcio hidratado  $[Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2]$  de razão Ca/P igual 1,67, e o principal componente da fase mineral dos ossos e dentes, sendo responsável por dar estabilidade estrutural ao corpo, proteção aos órgãos vitais e desempenhando a função de depósito de cálcio e fósforo (AOKI, 1991; KAWACHI, 2000).

O nome hidroxiapatita é originado de um amalgama entre os termos hidroxi (referente ao grupo Hidroxila) e apatita (nome dado ao mineral de fosfato de cálcio). Os minerais naturais de compostos apatita são encontrados principalmente em rochas ígneas e em rochas de cálcio metamórfico. Por outro lado, as apatitas biológicas são encontradas em ossos e dentes dos vertebrados (AOKI, 1991).

A célula unitária da hidroxiapatita (figura 1) apresenta estrutura hexagonal com 10 íons cálcio localizados em sítios não equivalentes, sendo quatro no sítio I ( $Ca_1$ ) e seis no sítio II. Os íons cálcio presentes no sítio I são organizados de forma alinhada em colunas enquanto que no sítio II os íons estão em triângulos equiláteros. Os cátions do Sítio I estão coordenados a 6 átomos de oxigênio pertencentes a diferentes tetraedros de  $PO_4$  e também coordenados a 3 outros átomos de oxigênio relativamente distantes. A presença de dois sítios iônicos exerce grande influência no desempenho das hidroxiapatitas que contém impurezas catiônicas, visto que suas propriedades estruturais podem ser afetadas de acordo com o sítio ocupado pelo cátion da impureza (MAVROPOULOS, 1999).

**Figura 1 - Rede Cristalina da hidroxiapatita**

Fonte: ALMQVIST *et al.*, 1999

### **3.1.1 Propriedades e aplicações da hidroxiapatita**

Devido à similaridade química da hidroxiapatita com a fase mineral do osso, a hidroxiapatita apresenta um caráter bioativo importante que promove o crescimento ósseo (osteocondução) e a proliferação celular mediante a ligações de natureza química com os ossos, proporcionando implicações médicas importantes para o uso na regeneração e reconstrução do esqueleto e substituição de articulações (AOKI, 1991; ORÉFICE *et al.*, 1991).

A hidroxiapatita por ser um material com elevada afinidade com tecido ósseo, reage bem quando em contato com tecidos vivos, evitando inflamações e reações indesejadas, o que também a torna uma excelente opção a ser utilizada como biomaterial em revestimento de implantes dentários, com o intuito de evitar a perda óssea após extração de componentes dentários, reconstituições ósseas do crânio, revestimento de próteses metálicas para a facilitação da ligação interfacial entre o material e o tecido, dentre outros (FULMER, 1992; MAVROPROULOS, 1999).

A hidroxiapatita também é utilizada para o controle ambiental, sendo estudada como catalisador na decomposição de compostos orgânicos clorados poluentes provenientes da indústria metalúrgica e da incineração do lixo industrial. (PARRIS, 1991).

Ainda na área ambiental, a hidroxiapatita apresenta uma alta capacidade em remover metais pesados, não só de águas e solos contaminados, como também de dejetos industriais. Esta aplicação tem sido objeto de grandes investigações devido ao alto grau de toxicidade proveniente desses metais, em especial o chumbo por ser mais difundido no meio ambiente (MA *et al.*, 1995).

Como a maioria dos os materiais cerâmicos, as propriedades mecânicas da hidroxiapatita sofrem influência direta da porosidade, da presença de defeitos e da temperatura de sinterização. Na tabela 1 é possível observar algumas propriedades mecânicas da hidroxiapatita, que a restringe a algumas formas como: pós, implantes porosos com baixos níveis de carregamento, revestimento em implantes metálicos e peças pequenas sem a submissão a grandes esforços mecânicos, dentre outros (AOKI, 1991).

**Tabela 1 - Propriedades mecânicas da hidroxiapatita sinterizada.**

Temperatura de Sinterização (°C)	Resistência à Compressão (MPa)	Resistência à Flexão (MPa)	Resistência à Torção (MPa)	Módulo de Elasticidade (GPa)
1150	308	61	50	44,3
1200	415	104	62	80,0
1250	465	106	75	85,1
1300	509	113	76	87,8

Fonte: Adaptado de AOKI, 1991

### 3.2 Compósitos

Materiais compósitos são definidos como a combinação de dois ou mais materiais distintos com o objetivo de obter um terceiro com propriedades específicas. Dentre os materiais combinados um é denominado como matriz e o outro como reforço. Normalmente a fabricação de um compósito visa o alcance de propriedades específicas que resultam em muitas aplicações. Os compósitos, em geral, dentro de um limite determinado de composição percentual de reforço, apresentam propriedades mecânicas superiores às exibidas pelos materiais utilizados para a formação do material compósito (MIRACLE; DONALDSON, 2001).

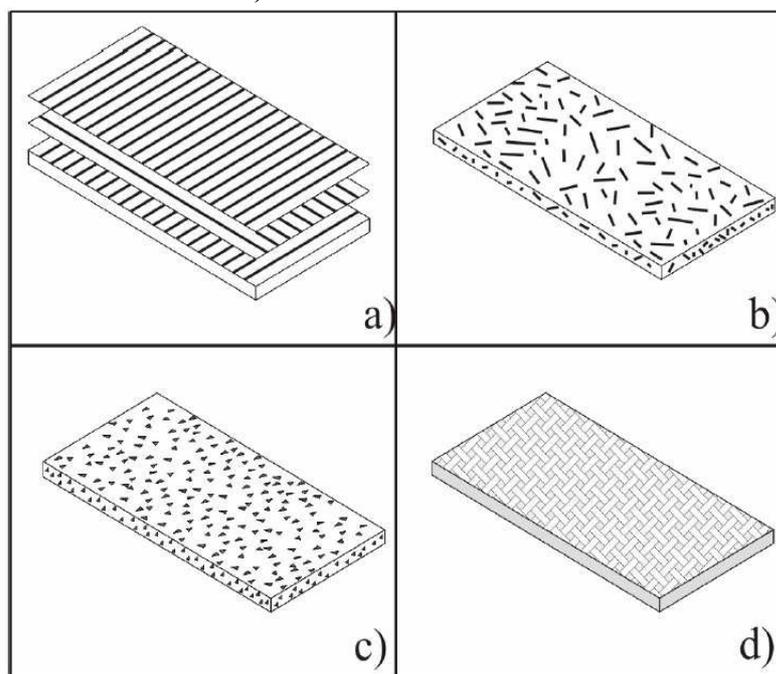
Devido ao caráter promissor dessa nova classe de materiais e o exponencial avanço das ciências dos materiais, surgiram em meados dos anos 80, os materiais compósitos de matriz cerâmica (CMC). A primeira aplicação dessa nova classe de materiais foi no revestimento de aeronaves F414, obtendo um resultado positivo demonstrando grande resistência a altas temperaturas, peso reduzido e elevada vida útil dos componentes, baixa fluência e baixo custo (MIRACLE; DONALDSON, 2001).

Os materiais compósitos de forma geral, podem ser classificados de acordo com os tipos de matéria-prima utilizadas, podendo ser classificados como: compósitos de

matriz-orgânica (CMO), compósito de matriz metálica (CMM) e os compósitos de matriz cerâmica (CMC).

Outra forma de classificação de um material compósito é por meio da forma de aplicação da carga de reforço, podendo ser divididas em: fibras contínuas (Figura 2-1a), em whiskers (Figura 2-1b), partículas de reforço (Figura 2-1c) e em tramas de urdume (Figura 2-1d). Para se obter uma melhora significativa das propriedades do compósito final, deve haver uma fração volumétrica de reforço significativa (MIRACLE; DONALDSON, 2001).

**Figura 2 - Classificação quanto à forma e disposição do reforço: a) fibras contínuas; b) dispersão de whiskers; c) dispersão de partículas; d) fibras em trama-urdume**



Fonte: AMATEAU, 1998

As características mecânicas desses novos materiais cerâmicos são influenciadas diretamente pelos mecanismos de resistência e tenacidade, sendo estritamente necessário o conhecimento prévio das propriedades e formas dos constituintes e os mecanismos de reforço entre a matriz e o reforço. É de fundamental importância também determinar o modo correto de produção do compósito, pois o mesmo pode ter impacto significativo nas propriedades finais do material (AMATEAU, 1998; TRAVTZKY, 1998).

### **3.2.1 Alumina e óxido de magnésio adicionados a Hidroxiapatita**

#### **3.2.1.1 Alumina**

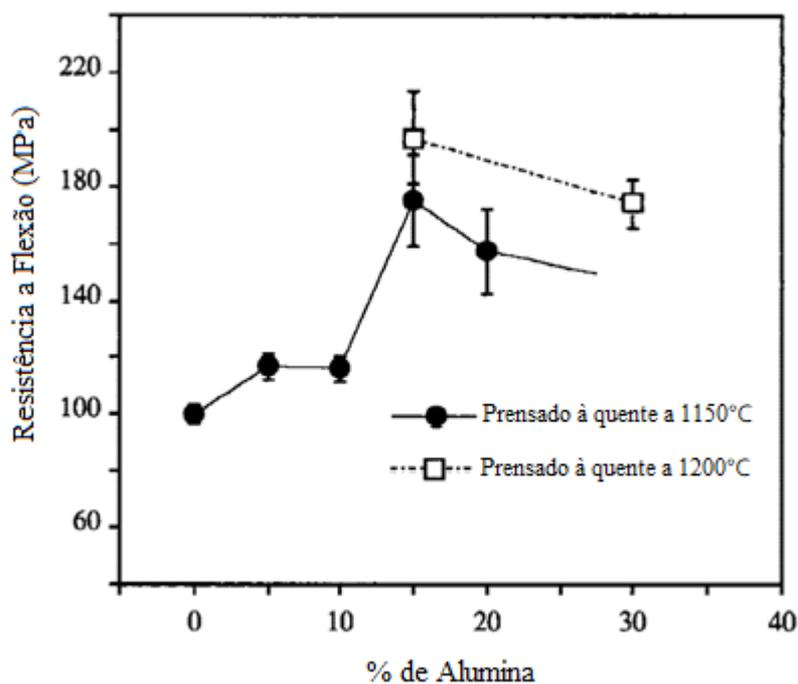
O uso comercial de cerâmicas a base de alumina teve início na década de 30, consolidando-se por volta da segunda guerra mundial. Sua utilização em larga escala tornou-se viável somente após o desenvolvimento da tecnologia de fornos de alta temperatura. Além disso, a descoberta da propriedade do MgO como aditivo de sinterização, dificultando o crescimento dos grãos de alumina, fez possível o desenvolvimento de cerâmicas com microestruturas otimizadas e propriedades mecânicas elevadas. A partir desse marco, as cerâmicas com alto teor de alumina encontraram uma vasta gama de aplicações, destacando-se as aplicações para fins estruturais, como guias, fios, eixos, e selos mecânicos (FORTULAN, 1999).

As aluminas de alta pureza utilizadas na indústria cerâmica são produzidas pelo processo Bayer e são classificadas como: alumina tubular, alumina fundida e alumina calcinada. Os pós de alumina calcinada correspondem a principal matéria prima bruta utilizada na indústria cerâmicas para aplicações eletrônicas e de engenharia. Para atender a grande variedade de produtos, os pós de alumina são produzidos em uma grande variedade de graduações para alcançar especificações químicas, granulometria e forma cristalina exatamente específicas. Quanto a granulometria, cerâmicas de alumina que apresentam um tamanho de grão menor que  $4\mu\text{m}$  e pureza superior a 99,7% apresentam boa resistência a compressão e flexão.

Segundo Bonan *et al.* (2014) a alumina já vem sendo amplamente estudada como reforço para a hidroxiapatita, visando principalmente a melhoria das propriedades mecânicas da matriz. De acordo com Choi *et al.* (1998), conforme citado por Bonan *et al.* (2014), tem-se observado uma melhoria de resistência à flexão e tenacidade à fratura de cerca de 100 MPa e  $0,7 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  respectivamente para 200 MPa e  $1,5 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  para partículas de alumina de  $3\mu\text{m}$  sinterizadas a  $1200\text{ }^\circ\text{C}$ .

Segundo Li *et al.* (1995) e como visto na figura 3, a resistência mecânica da hidroxiapatita aumenta com o aumento da quantidade de alumina. A formulação contendo 15% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ocasionou o aumento significativo na resistência a flexão se comparado a hidroxiapatita pura.

Figura 3 - Influência da % de alumina na resistência a flexão da Hidroxiapatita



Fonte: Adaptado de CHOI *et al.*, 1998

Porém, segundo Choi *et al.* (1998), uma limitação desse compósito é a grande diferença de coeficiente de expansão térmica entre os dois materiais. Em proporções muito elevadas de alumina, a temperatura de sinterização não é elevada o suficiente para o processo, ocasionando a sinterização incompleta e uma baixa densificação dos espécimes, conseqüentemente ocasionando queda nas propriedades mecânicas, como visto também na figura 3 (CHOI *et al.*, 1998).

Ainda segundo Choi *et al.* (1998) e como visto na figura 3, a temperatura de sinterização é um fator importante para a determinação das propriedades finais do compósito HP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, conforme será abordado mais adiante.

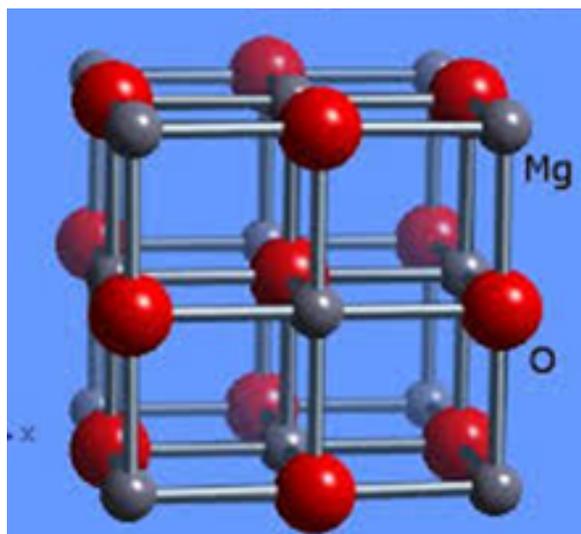
### 3.2.1.2 Óxido de magnésio

O óxido de magnésio é um composto inorgânico que ocorre naturalmente na natureza e sua estrutura cristalina pode ser observada na figura 4. Ele é amplamente utilizado como fonte dos íons Mg<sup>2+</sup> que são substitutos catiônicos do cálcio presente na Hidroxiapatita (LENDI *et al.*, 2008).

Segundo Ren *et al.* (2010) materiais Mg-HP apresentam excelente biocompatibilidade e propriedades favoráveis quando comparado a hidroxiapatita

convencional. Íons Mg também são fundamentais para a formação de estruturas óssea já que estimula a proliferação de osteoblastos atuando como um fator de crescimento durante o processo de formação óssea. (CACCIOTTI *et al.*, 2009). Devido a diferença de tamanho entre os íons Mg e Ca a substituição catiônica é limitada, tendo um valor máximo variando de acordo com estudos anteriores. De acordo com Fadeev *et al.* (2003) o valor máximo de íons  $Mg^{2+}$  que podem ser incorporados a Hidroxiapatita é de 10% em peso.

**Figura 4 - Estrutura Cristalina do MgO**



Fonte: WebElements

Segundo Fadeev *et al.* (2003), conforme citado por Bonan *et al.* (2014), a adição de íons à matriz de hidroxiapatita também vem sendo estudada devido a suas melhorias nas propriedades mecânicas, microestruturais e de biocompatibilidade. O íon magnésio é um dos mais estudados, sendo um dos íons bivalentes mais importantes associados as apatitas biológicas. Segundo Fadeev *et al.* (2003, apud Bonan *et al.*, 2014), a incorporação de íon Mg na matriz de HP está associado a transformação da HP em  $\beta$ -TCP devido a substituição do  $Ca^{2+}$  pelo  $Mg^{2+}$ , favorecendo a distorção da rede cristalina e consequentemente a mudança de fase. De acordo com Kalita e Bhatt (2007) a adição de 1% em massa de óxido de magnésio à HP, quando sinterizada a 1250 °C, proporcionou uma maior densificação do corpo de prova, melhorou em 20% a dureza em relação ao valor da HP pura e melhorou sua resistência à compressão em 33,8%.

Segundo Oktar *et al.*, 2007 e como observado na tabela 2, a temperatura de tratamento térmico utilizada no processo também exerce influência significativa nas propriedades finais do compósito, atingindo valores ótimos a 1300 °C e 5% de MgO.

**Tabela 2 - Propriedades mecânicas corpos de prova adicionados com MgO**

Óxido	T (°C)	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	
		5%	10%
MgO	1000	2,88	2,56
	1100	2,84	2,70
	1200	2,83	2,87
	1300	2,84	2,82

Fonte: Adaptado de OKTAR *et al.*, 2007

### 3.3 Sinterização

O processo de sinterização é definido como o processo de união das partículas sólidas por difusão. A sinterização é feita mediante a um tratamento térmico e é controlado pelos seguintes fatores: 1) Pressão e atmosfera de sinterização (sendo oxidante, redutora ou inerte), 2) Propriedades dos compostos verdes (pre-sinterizados), como densidade do corpo verde, estrutura dos poros e do tamanho e densificação das partículas, 3) Temperatura e tempo de permanência na determinada temperatura (patamar).

O processo de sinterização sólida é responsável pela eliminação dos poros localizados entre partículas adjacentes seguido de uma contração do composto sinterizado e a formação e aumento de ligações fortes entre as partículas (MARCHI, 1999).

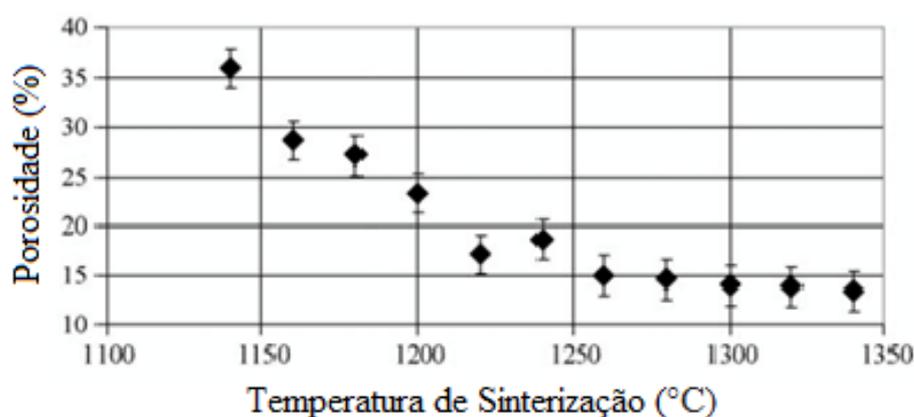
A força motriz para o processo de sinterização é a redução da área de superfície, e conseqüentemente da energia de superfícies, ocorrendo uma substituição entre superfícies mais energéticas por menos energéticas. Com isso, quanto mais fino for o pó do corpo verde, maior será essa força motriz, visto que maior será a energia a ser reduzida no processo de sinterização (MARCHI, 1999).

A primeira etapa da sinterização é responsável pelo rearranjo das partículas do pó e pela formação do pescoço na região de contato. Por meio dessa reorganização das partículas é possível obter uma densificação variante entre 50 e 60% nesse estágio. No segundo estágio, ocorre o crescimento do pescoço e uma considerável redução da porosidade. É possível observar uma contração do corpo sinterizado devido a aproximação do centro dos mesmos. Esse estágio é responsável por uma densificação de 90% e perdura até que todos os canalículos de ligação dos poros sejam fechados, restando apenas os poros fechados com aprisionamento de ar de sinterização em seu interior. Por

fim, no ultimo estagio da sinterização ocorre a eliminação dos poros fechados pelo mecanismo de difusão de vacância ao longo dos contornos de grão (MARCHI, 1999).

Portanto o controle do processo de sinterização é extremamente importante para o processamento de materiais cerâmicos. Segundo Rosa (2000) e evidenciado pela figura 5, para a matriz cerâmica a base de hidroxiapatita a temperatura de sinterização apresenta relação inversamente proporcional a porosidade das amostras, porém, segundo Rosa (2000), matrizes de hidroxiapatita sinterizadas a temperaturas inferiores a 1100  C resultam em corpos cerâmicos não completamente sinterizados. J a a utilização de temperaturas maiores que 1300 C ocasionam a degradação/transformação de fase da hidroxiapatita.

**Figura 5 - Influência da temperatura de sinterização na porosidade da hidroxiapatita**



Fonte: Adaptado de PROKOPIEV, 2006

Segundo Prokopiev (2006), a temperatura de sinterização também vai exercer influências diretas nas propriedades mecânicas das cerâmicas a base de hidroxiapatita, conforme observado na tabela 3.

**Tabela 3 - Propriedades mecânicas da hidroxiapatita sinterizada em diferentes temperaturas**  
(Continua)

T(�C)	Módulo de Young (E, GPa)	Módulo de cisalhamento (G, GPa)	Coefficiente de Poisson ( $\nu$ )	Resistência a Compressão (MPa)
1140	16,30	6,4	0,27	5,26
1160	26,20	10,5	0,25	6,80

**Tabela 3- Propriedades mecânicas da hidroxiapatita sinterizada em diferentes temperaturas**  
(Continuação)

1180	27,60	11,3	0,22	5,05
1200	36,30	14,6	0,24	7,66
1220	41,60	16,8	0,24	7,96
1240	44,10	18,3	0,20	9,06
1260	43,40	17,9	0,21	12,28
1280	46,10	18,8	0,23	12,84
1300	59,80	25,8	0,16	13,25
1320	67,30	29,7	0,13	13,43
1340	73,50	33,2	0,11	13,81

Fonte: Adaptado de PROVOPIEV, 2006

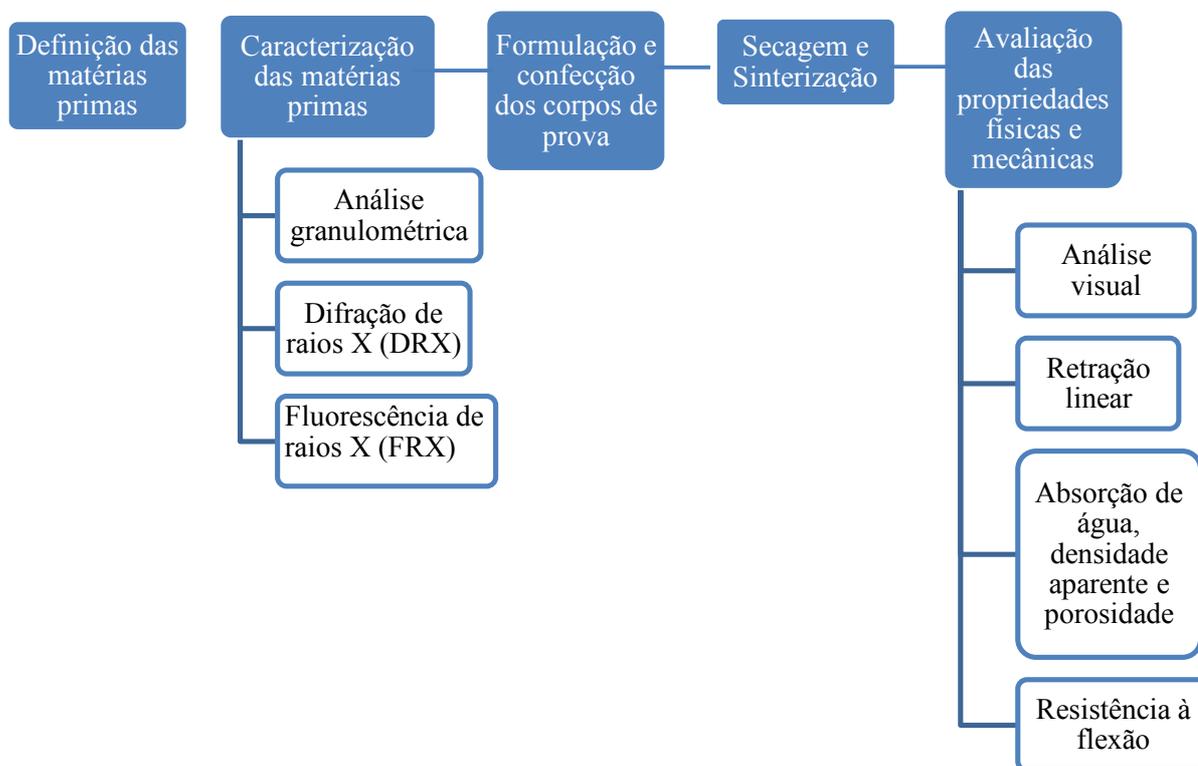
Segundo DOU *et al* (2017), as variações nas propriedades mecânicas dos compósitos hidroxiapatita/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  e hidroxiapatita/MgO estão diretamente associadas as mudanças de fase que ocorrem na hidroxiapatita quando sinterizada a temperaturas acima de 1150°C.

Além disso, segundo Gomide (2005) e Bonan (2014) a temperatura de sinterização é o fator limitante da aplicação de elementos como a alumina na matriz de hidroxiapatita, devido a grande diferença no coeficiente de dilatação térmica dos componentes, impossibilitando a sinterização completa do compósito.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

Na figura 6 é possível visualizar todas as etapas que foram realizadas no trabalho, desde a escolha das matérias-primas à caracterização dos corpos de prova.

Figura 6 - Fluxograma dos materiais e métodos utilizados no trabalho.



Fonte: Próprio autor, 2018.

### 4.1 Amostras

Neste trabalho foram utilizadas amostras de óxido de magnésio comercial, alumina calcinada comercial e hidroxiapatita fornecida pela Phosther Tecnologia de Aglomerações S/A.

### 4.2 Caracterizações das Amostras

#### 4.2.1 Análise granulométrica a laser

As análises de granulometria a laser foram realizadas no Laboratório de Cerâmicas Finas do DEMAT (CEFET-MG) utilizando a teoria de Fraunhofer. O

equipamento apresenta faixa analítica de 0,04  $\mu\text{m}$  a 500  $\mu\text{m}$ , 64 detectores, 100 classificações de tamanho de partículas e 2 emissores de laser para cobrir uma grande faixa analítica.

#### 4.2.2 Difração de raios X (DRX)

As análises no DRX, pelo método do pó, foram realizadas no Laboratório de Caracterização do DEMAT (CEFET-MG) utilizando o difratômetro Shimadzu XRD – 7000 nas seguintes condições de operação: radiação  $\text{CuK}\alpha$  (35KV/ 40mA), velocidade do goniômetro  $0,02^\circ$  em  $2\theta$  por passo, com tempo de contagem de 0,6 segundos por passo e coletados de  $5^\circ$  a  $80^\circ$  em  $2\theta$ . As interpretações dos espectros foram efetuadas por comparação com padrões contidos no banco de dados PDF 02 (ICDD, 2003).

#### 4.2.3 Fluorescência de raios X (FRX)

As análises de FRX foram realizadas no Laboratório de Caracterização do DEMAT (CEFET-MG) utilizando o equipamento Shimadzu EDX-720. As análises foram realizadas em pastilhas prensadas e sob vácuo e em termos de óxidos.

### 4.3 Formulação dos Corpos de Prova

As formulações usadas nesse estudo foram adaptadas de acordo com os estudos realizados por Gomide (2005) e Mendes Filho (2006). Na tabela 4 e na tabela 5 são mostradas as formulações utilizadas para as adições de óxido de magnésio e alumina nas matrizes de cerâmica a base de hidroxiapatita.

**Tabela 4 - Formulações utilizadas para a produção dos corpos de prova com adição de alumina.**

Massa	Hidroxiapatita	$\text{Al}_2\text{O}_3$
M1	100%	0%
M2	98 %	2%
M3	95%	5%
M4	90%	10%

Fonte: Próprio autor, 2018.

**Tabela 5 - Formulações utilizadas para a produção dos corpos de prova com adição de óxido de magnésio.**

Massa	Hidroxiapatita	MgO
M1	100%	0%
M2	98 %	2%
M3	95%	5%
M4	90%	10%

Fonte: Próprio autor, 2018.

#### 4.4 Fabricação dos corpos de prova

O processo de fabricação dos corpos de prova (hidroxiapatita/alumina, hidroxiapatita/óxido de magnésio e hidroxiapatita pura) foi realizado no Laboratório de Cerâmicas Finas do DEMAT (CEFET-MG) com o auxílio de uma prensa hidráulica SL12 MARCA SOLAB, com controle manual e um molde de aço (Figura 7). As dimensões dos corpos de prova são de aproximadamente 60,0 x 20,5 x 11,0mm (adaptado de CARVALHO, 2015). A carga utilizada foi de aproximadamente  $9 \pm 2$  Toneladas e a velocidade de prensagem foi controlada manualmente. Foram fabricados 5 corpos de prova para cada formulação e para cada uma das temperaturas de sinterização. Sendo 3 corpos de prova utilizados para os ensaios de flexão e 2 para o ensaio de Arquimedes.

**Figura 7 - Molde utilizado para confecção dos corpos de prova.**



Fonte: Próprio autor, 2018.

#### 4.5 Secagem e Sinterização

Antes da etapa de sinterização os corpos de prova foram secados em estufa a 100 °C, por 24 horas. A sinterização foi realizada no laboratório de cerâmicas Finas do DEMAT (CEFET-MG) utilizando o forno elétrico com rampas de aquecimento e temperatura máxima de queima de 1700 °C. Foram utilizadas duas temperaturas de queima: 1100 °C e 1300 °C. Após a sinterização foi realizada uma análise visual para identificar possíveis defeitos superficiais nos corpos de prova.

#### 4.6 Determinações das Propriedades Físicas e Mecânicas

Após a sinterização os corpos de prova foram submetidos à determinação das propriedades físicas e mecânicas. Foi avaliada a retração linear, porosidade, absorção de água, densidade aparente e resistência a flexão.

##### 4.6.1 Retração linear (*R<sub>q</sub>*)

Para a determinação da retração os corpos de prova foram medidos antes e após a sinterização, utilizando-se um paquímetro digital (resolução ± 0,01mm). Para o cálculo da retração foi utilizada a Equação 1 (CARVALHO, 2015).

$$Rq = \frac{Ls - Lq}{Lq} \times 100 \quad (1)$$

Sendo:

Rq = Variação da retração linear após a queima, em porcentagem;

Ls = Comprimento do corpo de prova antes da queima, em milímetros;

Lq = Comprimento do corpo de prova após a queima, em milímetros;

##### 4.6.2 Absorção de água (*AA*), porosidade e densidade aparente

Estes ensaios foram realizados de acordo com a norma ASTM C373-18. Os corpos de prova foram pesados (*P<sub>s</sub>*) usando uma balança analítica de precisão, submersos em água a 100 °C por 3 horas e foram deixados dentro da água por 24 horas para resfriar. Posteriormente retirou-se a água em excesso da superficial de cada peça com o auxílio de

papel toalha e os pesos ( $P_u$ ) foram novamente registradas. Além disso, também foi determinado o peso imerso ( $P_i$ ).

Para calcular o índice de absorção de água (%AA) foi utilizada a equação 2, para a porosidade (P) a equação 3 e densidade aparente (DA em  $\text{g/cm}^3$ ) a equação 4.

$$AA(\%) = \frac{P_u - P_s}{P_s} \times 100 \quad (2)$$

$$\% P = \frac{P_u - P_s}{P_u - P_i} \quad (3)$$

$$DA = \frac{P_s}{P_u - P_i} \text{densidade}_{\text{água}} \quad (4)$$

Sendo:

$P_u$  = Peso da peça saturada em água; úmida (g);

$P_s$  = Peso da peça seca (g);

$P_i$  = Peso imerso (g)

#### 4.6.3 Ensaio de flexão

O ensaio de flexão foi realizado no Laboratório de Polímeros do DEMAT (CEFET-MG) utilizando-se a máquina universal para ensaios AG-X, da Shimadzu. A tensão de flexão final foi a média da tensão de flexão dos corpos de prova para cada composição. A distância entre os pontos foi de 40 mm e a velocidade do ensaio foi realizado a 5 mm/mim. A tensão de flexão é dada pela equação 5 abaixo:

$$\sigma_{\text{flexão}} = \frac{M_f \times C}{I_{CG}} \quad (5)$$

Onde:

$C$  = metade do valor da espessura, em milímetros;

$M_f$  = momento fletor;

$I_{CG}$  = é o momento de inércia em relação ao centro de gravidade

A fórmula matemática para calcular o momento fletor é dada pela equação 6:

$$M_f = \frac{F \times L}{4} \quad (6)$$

Onde:

$F$  = força atingida no ensaio, em Newton (N);

$L$  = distância entre os apoios, em milímetros (mm);

Para calcular o momento de inércia com relação ao centro de gravidade, utiliza-se a equação 7:

$$I_{CG} = \frac{b \times h^3}{12} \quad (7)$$

Onde:

b = espessura do corpo de prova em milímetros (mm);

h = altura do corpo de prova em milímetros (mm);

Após o cálculo do momento fletor e do momento de inércia utilizando as equações 6 e 7, respectivamente, pode-se assim obter a tensão de flexão, utilizando a equação 5.

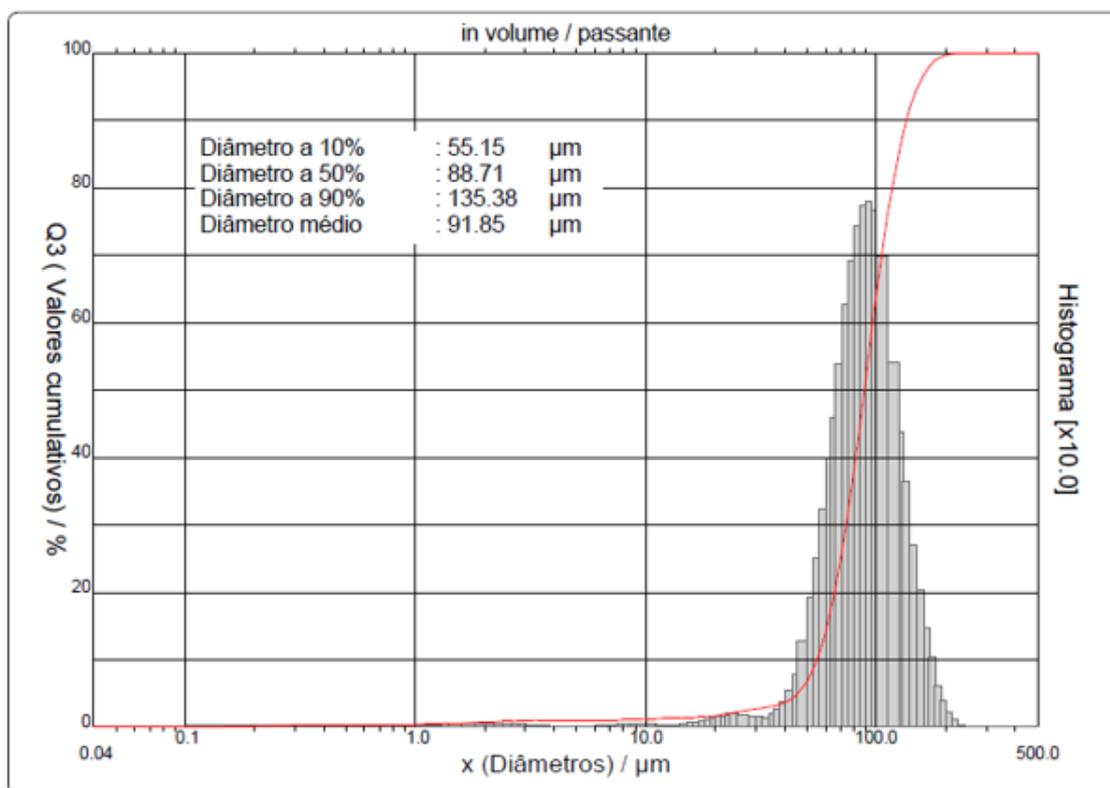
## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 Caracterização Física e Química das Matérias Primas

#### 5.1.1 Análise granulométrica a laser

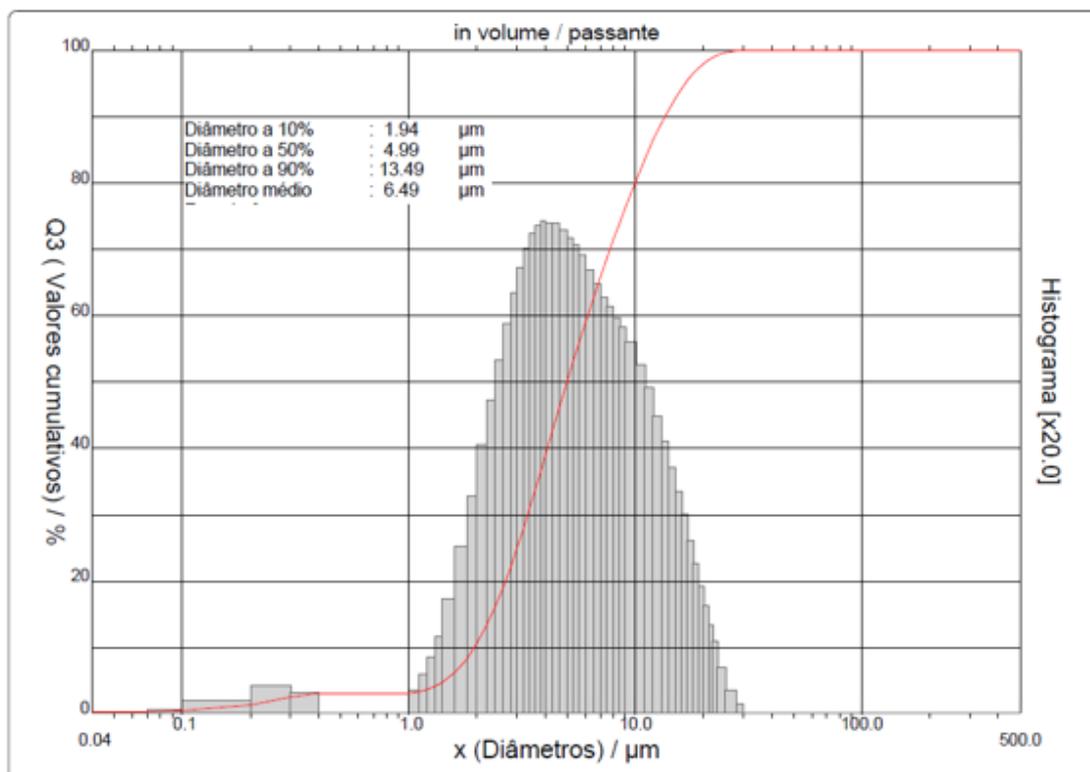
Nas figuras 19, 20 e 21 são mostrados os resultados das análises granulométricas. Pode-se observar que o diâmetro médio da alumina foi de 91,85  $\mu\text{m}$ , valor bem mais elevado que os observados para a hidroxiapatita e para o óxido de magnésio, 10,30  $\mu\text{m}$  e 6,49  $\mu\text{m}$  respectivamente.

Figura 8 - Análise granulométrica da alumina



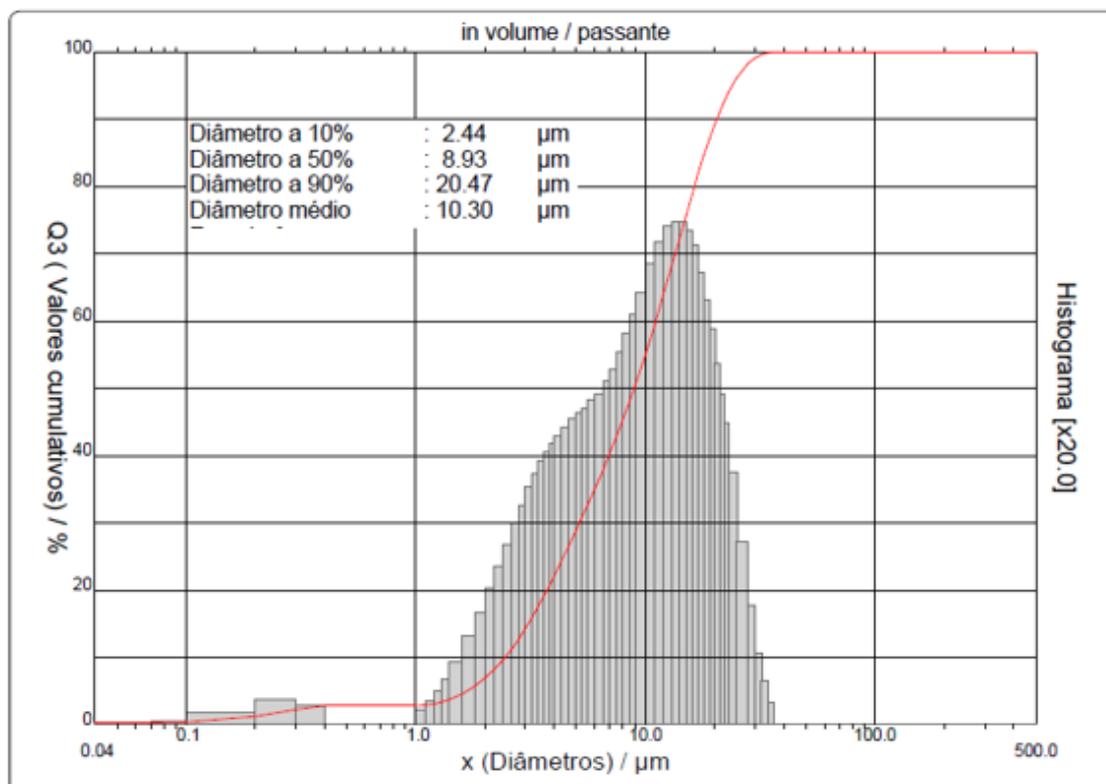
Fonte: Próprio autor, 2018.

**Figura 9 - Análise granulométrica do óxido de magnésio**



Fonte: Próprio autor, 2018

**Figura 10 - Análise granulométrica da Hidroxiapatita**



Fonte: Próprio autor, 2018.

É possível observar também que apesar da granulometria menor, as amostras de hidroxiapatita apresentam maior dispersão se comparados as amostras de alumina. Os resultados de grande variação granulométrica podem ocasionar corpos de prova com baixo empacotamento e conseqüentemente gerando corpos de prova muito porosos que podem ser utilizados na indústria médica. Vale ressaltar que a distribuição granulométrica e o tamanho das partículas influenciam diretamente no empacotamento das mesmas, e conseqüentemente, no volume de poros dos produtos (AIQING, *et al.*, 1999). Segundo Van Vlack (1973) para obter um fator de empacotamento elevado e uma baixa porosidade a mistura deve contar partículas finas o suficiente para preencher os espaços porosos entre as partículas mais grosseiras do agregado, conferindo ao compósito baixa permeabilidade e alta resistência mecânica. Os valores obtidos são satisfatórios e de acordo com trabalhos realizados anteriormente (MENDES FILHO, 2006).

### 5.1.2 Fluorescência de Raios X (FRX)

O resultado para a amostra de hidroxiapatita pode ser visto na tabela 6 e foi satisfatório, estando em conformidade com trabalhos anteriores (ABREU; GALDINO, 2016). Possíveis variações nos resultados em comparação com a literatura estão relacionadas as limitações nas curvas de calibração das máquinas disponíveis e do fato da hidroxiapatita utilizada não ser totalmente pura.

**Tabela 6 - Análise química semiquantitativa por FRX para a amostra de hidroxiapatita**

Óxidos	Porcentagem (%)
CaO	56,5
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	41,1
SiO <sub>2</sub>	2,4
Outros	0,4

Fonte: Próprio autor, 2018

Os resultados referentes aos pós de alumina podem ser observados na tabela 7 e apresentaram elevada pureza e quantidade de impurezas desprezíveis, estando de acordo segundo trabalhos anteriores (ABREU; GALDINO, 2016). Por fim, os valores observados para o MgO (Tabela 8) também apresentaram elevada pureza, com impurezas desprezíveis e valores aceitáveis de SiO<sub>2</sub>, CaO e SO<sub>3</sub> (MENDES FILHO, 2006).

**Tabela 7- Análise química semiquantitativa por FRX para a amostra alumina**

Óxidos	Porcentagem (%)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	99,6
Outros	0,4

Fonte: Próprio autor, 2018

**Table 8 - Análise química semiquantitativa por FRX para a amostra óxido de magnésio**

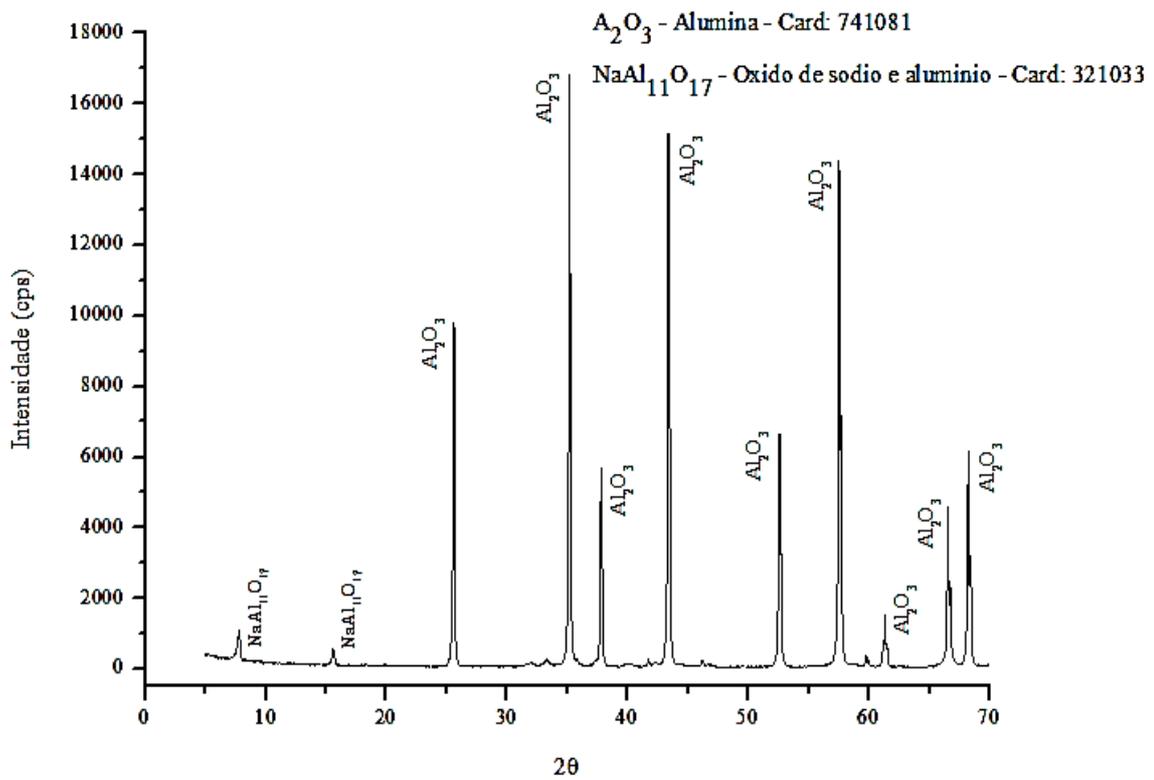
Óxidos	Porcentagem (%)
MgO	93,7
CaO	3,3
SO <sub>3</sub>	1,2
SiO <sub>2</sub>	1,1
Outros	0,7

Fonte: Próprio autor, 2018

### **5.1.2 Difração de Raios X (DRX)**

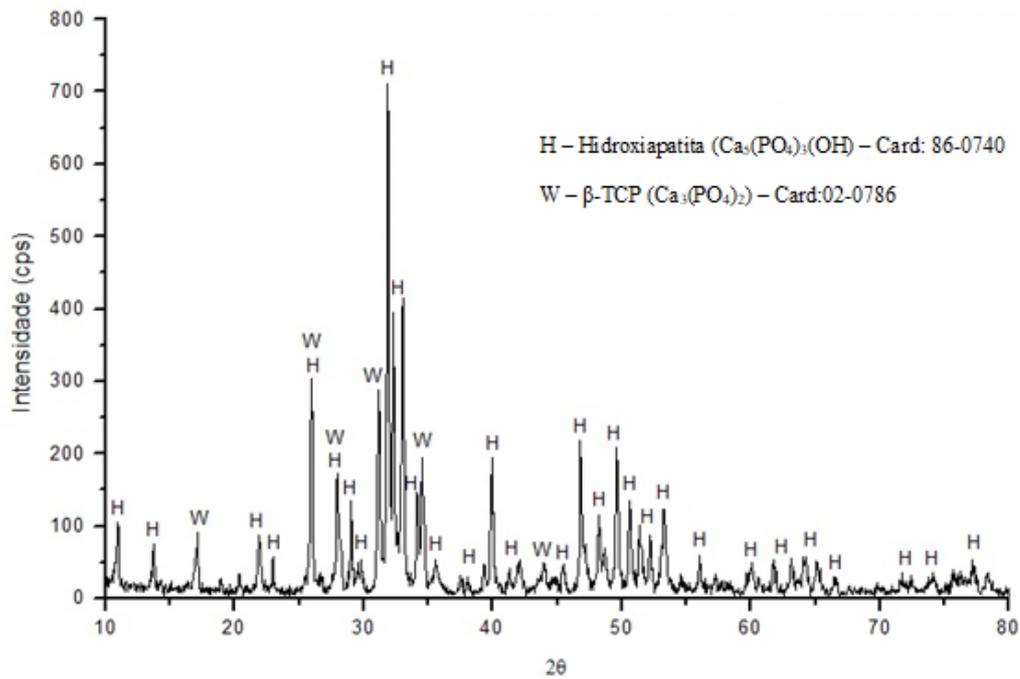
Os resultados do DRX para as amostras de alumina, hidroxiapatita e óxido de magnésio podem ser vistos nas figuras 11, 12 e 13 respectivamente.

Figura 11 - DRX obtido para a amostra de alumina



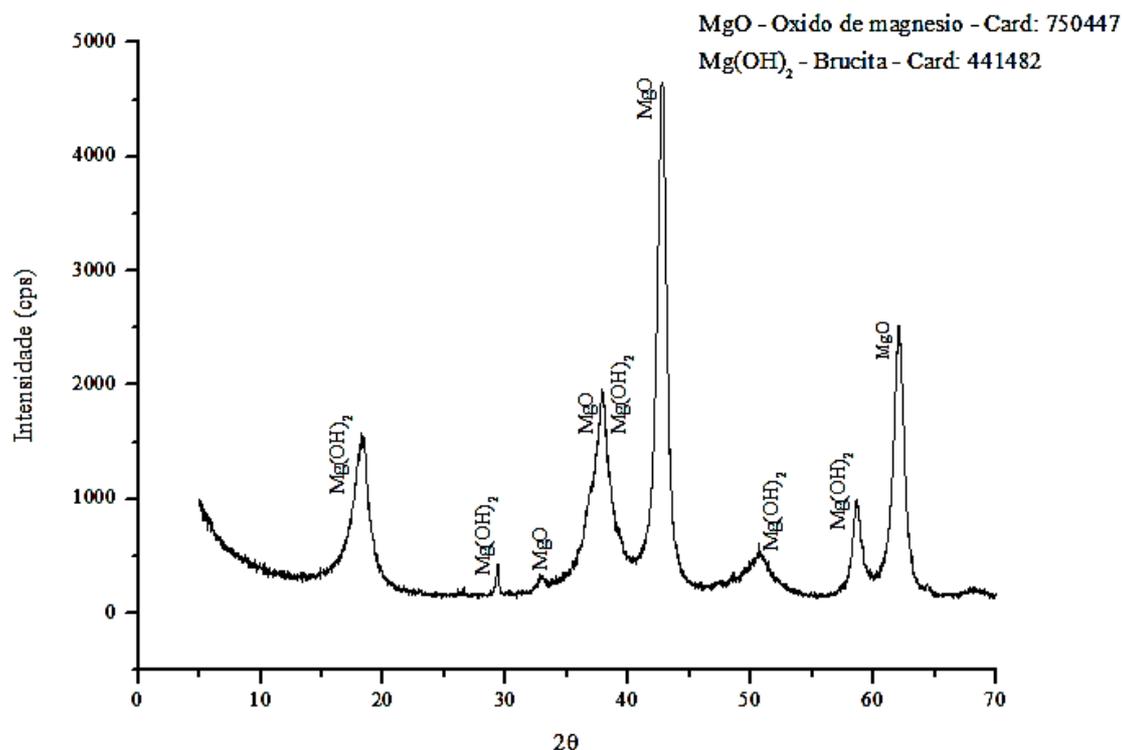
Fonte: Próprio autor, 2018

Figura 12 - DRX obtido para a amostra de hidroxiapatita



Fonte: Próprio autor, 2018

Figura 13 - DRX obtido para amostra de óxido de magnésio



Fonte: Próprio autor, 2018

Os resultados para a alumina (figura 11) se mostraram satisfatórios pois observa-se que a amostra é constituída basicamente por alumina, apresentando uma pequena impureza de óxido de sódio e alumínio que podem estar associados ao processo de produção da alumina. Os resultados observados para a hidroxiapatita (figura 12) estão de acordo com a literatura (KALITA; BHATT, 2006). A amostra de MgO (figura 13) segue o mesmo padrão, sendo composta basicamente pelas fases de MgO e Brucita (KALITA; BHATT, 2006). Vale ressaltar, que os resultados obtidos por DRX corroboraram com os resultados obtidos por FRX, confirmando o baixo percentual de impureza das matérias primas utilizadas.

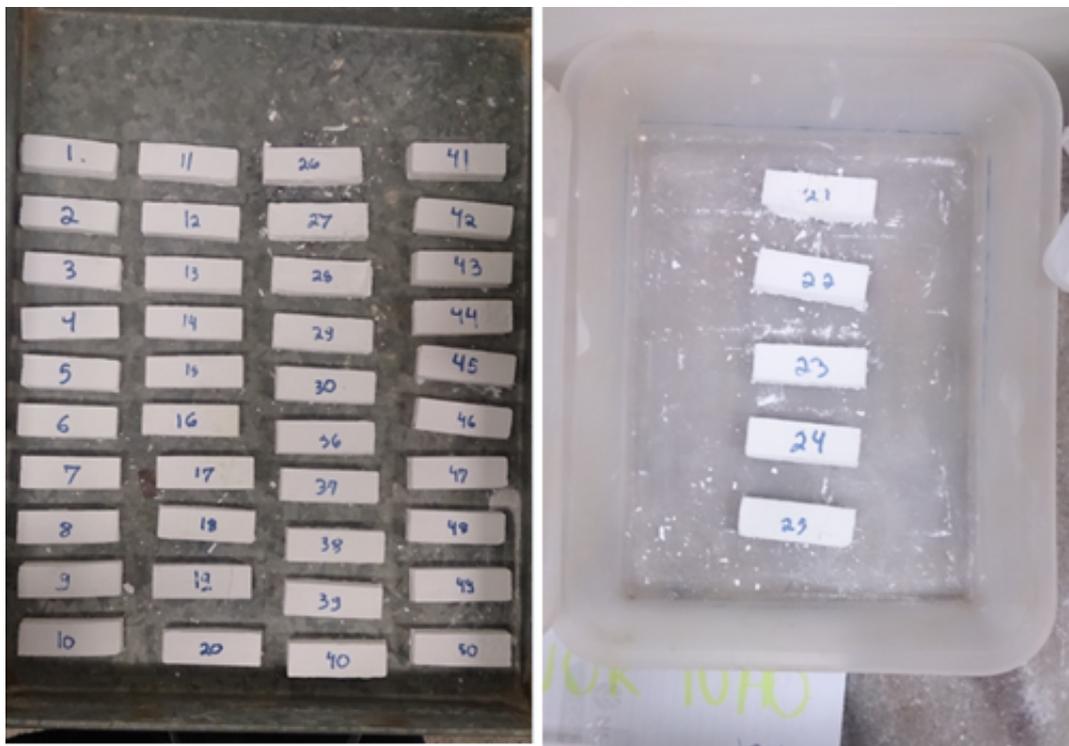
## 5.2 Caracterização Física dos Corpos de Prova

### 5.2.1 Análise visual

A análise visual (figura 14) mostrou que os corpos de provas apresentaram um aspecto homogêneo, arestas regulares, com poucas rebarbas e livre de defeitos, como por

exemplo, trincas visíveis. Portanto, não foi necessário realizar um lixamento para retiradas de rebarbas e para melhor adequação dos testes mecânicos,

**Figura 14 - Corpos de prova confeccionados.**



Fonte: Próprio autor, 2018

### 5.2.2 Porosidade, absorção de água e densidade aparente

Nas tabelas 9 e 10 são mostrados os resultados obtidos para a porosidade, absorção de água e densidade aparente para os corpos de prova de hidroxiapatita pura (HP), hidroxiapatita com adição de MgO e hidroxiapatita com adição de  $Al_2O_3$ , utilizando as temperaturas de sinterização de 1100 °C e 1300 °C.

**Tabela 9 - Resultados para corpos de prova sinterizados a 1100 °C**

Composição do Corpo de Prova	Absorção de Água (%)	Porosidade Aparente (%)	Densidade Aparente ( $g/cm^3$ )
HP	17,53 ± 0,13%	35,29 ± 0,17%	2,01 ± 0,005
HP + $Al_2O_3$ -2%	22,77 ± 0,22%	41,37 ± 0,25%	1,82 ± 0,006
HP + $Al_2O_3$ -5%	24,57 ± 2,63%	43,24 ± 2,65%	1,76 ± 0,081
HP + $Al_2O_3$ -10%	21,25 ± 1,75%	39,79 ± 2,23%	1,87 ± 0,049
HP + MgO - 2%	25,81 ± 0,56%	44,59 ± 0,28%	1,73 ± 0,027
HP + MgO - 5%	28,06 ± 0,74%	46,93 ± 0,68%	1,67 ± 0,020
HP + MgO - 10%	28,21 ± 0,25%	47,37 ± 0,19%	1,68 ± 0,008

Fonte: Próprio autor, 2018

**Tabela 10 - Resultados para corpos de prova sinterizados a 1300°C**

Composição do Corpo de Prova	Absorção de Água (A.A) (%)	Porosidade Aparente (P.A) (%)	Densidade Aparente (D.A) (g/cm <sup>3</sup> )
HP	3,56 ± 0,02%	9,85 ± 0,06%	7,76 ± 0,004
HP + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -2%	4,52 ± 0,28%	11,90 ± 0,64%	2,63 ± 0,022
HP + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -5%	6,43 ± 0,42%	16,23 ± 0,88%	2,52 ± 0,029
HP + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -10%	9,33 ± 0,33%	2,40 ± 0,65%	2,40 ± 0,015
HP + MgO – 2%	1,57 ± 0,07%	4,65 ± 0,19%	2,95 ± 0,014
HP + MgO – 5%	2,27 ± 0,49%	6,53 ± 1,29%	2,88 ± 0,047
HP + MgO – 10%	2,96 ± 0,54%	8,38 ± 1,43%	2,83 ± 0,039

Fonte: Próprio autor, 2018

Os corpos de prova com adição de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sinterizados a 1300 °C apresentaram menor absorção de água, menor porosidade aparente e maior densidade se comparados aos corpos de provas com adição de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sinterizados a temperatura de 1100 °C, sendo os melhores resultados observados para a formulação HP + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> -2%, apresentando A.A 4,52 %, P.A 11,90 % e D.A 2,63 %. Isso ocorre pois, segundo Malina *et al.* (2013) com o aumento da temperatura ocorre o aumento no tamanho de grão e uma redução numérica dos mesmos, além de ocorrer o processo de empacotamento de forma mais eficiente. Segundo Gomide (2005), a temperaturas inferiores a 1100 °C o processo de sinterização não ocorre completamente, conseqüentemente acarretando uma menor densificação dos materiais.

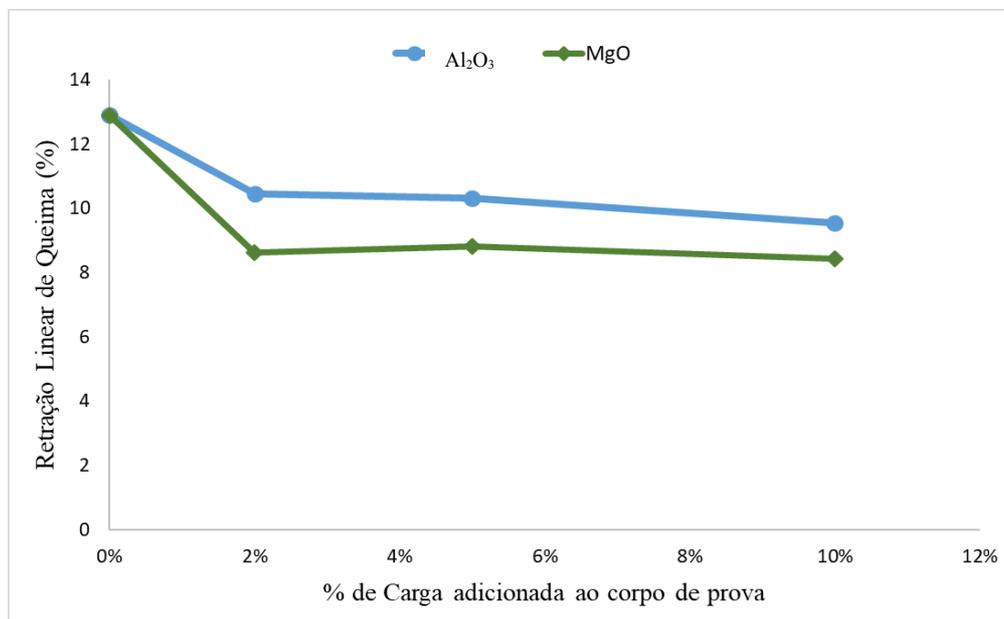
Os resultados observados para os corpos de prova com adição de MgO e sinterizados a 1300 °C foram os que apresentaram os melhores valores gerais, sendo os mais baixos de absorção de água e porosidade aparente, atingindo valores de A.A igual 1,57% e P.A de 4,65 % para a formulação de HP + MgO – 2%. Esse comportamento era esperado, pois, segundo Bonan *et al.* (2014) a adição de íons de magnésio quando sinterizados a temperaturas superiores a 1250 °C propiciam maior densificação quando comparada a adição de alumina. Além disso, segundo Kalita e Bhatt (2006), o processo de densificação pode ser favorecido com a redução do tamanho das partículas.

### 5.2.3 Retração Linear

Nas figuras 15 e 16 são mostrados os resultados obtidos para a retração linear para os corpos de prova de hidroxiapatita puro (HP), hidroxiapatita com adição de MgO e

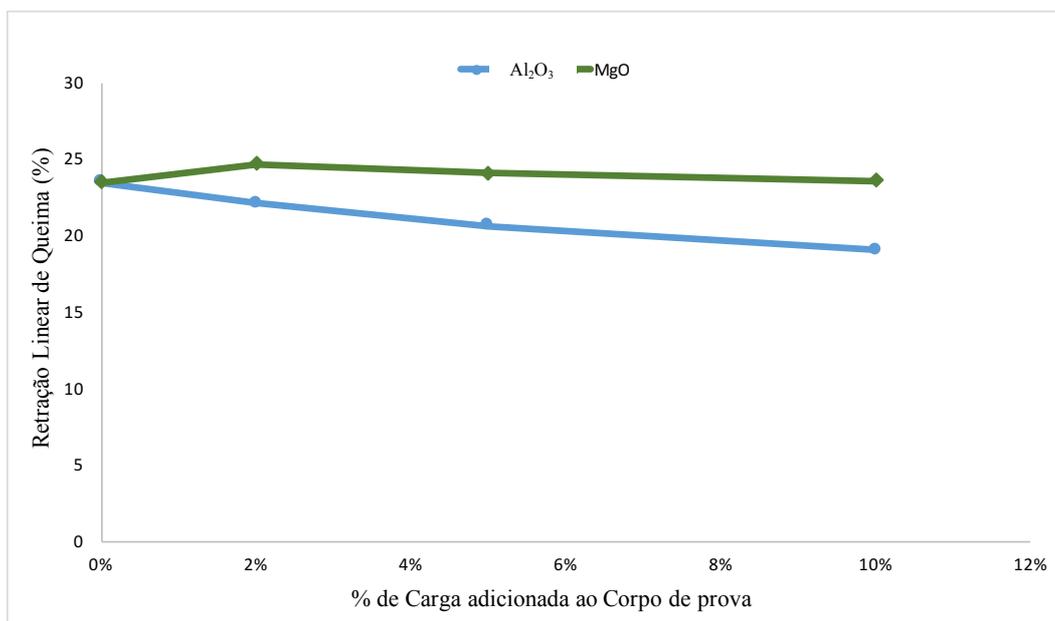
hidroxiapatita com adição de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , quando os mesmos foram sinterizados a  $1100\text{ }^\circ\text{C}$  e  $1300\text{ }^\circ\text{C}$ .

**Figure 15 - Retração linear dos corpos de prova com diferentes teores de alumina e óxido de magnésio  $1100\text{ }^\circ\text{C}$ .**



Fonte: Próprio autor, 2018

**Figure 16 - Retração Linear dos corpos de prova com diferentes teores de alumina e óxido de magnésio sinterizados a  $1300\text{ }^\circ\text{C}$ .**



Fonte: Próprio autor, 2018

Considerando os resultados obtidos, observa-se uma redução da retração linear com o aumento da porcentagem de adição de  $\text{MgO}$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  quando submetido a uma

queima à temperatura de 1100 °C, variando de 13% para a Hidroxiapatita pura até 10% para a formulação HP + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> -10% e 8% para HP+ MgO – 10%. O comportamento era esperado visto que a diminuição da retração linear está relacionada com a composição da massa cerâmica, e o aumento na quantidade de partículas não plásticas no corpo de prova. Esses elementos não sofrem as mesmas reações físico-químicas e transformações durante a queima, visto que suas temperaturas de fusão, propriedade fundamental para o processo de sinterização, são significativamente maiores que a temperatura de fusão da hidroxiapatita e, portanto, durante a sinterização leva-se a uma diminuição global da retração dos corpos (SOUZA; HOLANDA, 2003). Ressalta-se que, de acordo com Carvalho (2015), essa redução da retração pode contribuir para a diminuição dos defeitos dimensionais nas peças e diminuição do aparecimento de trincas.

Os corpos de prova sinterizados a 1300 °C (figura 16) apresentaram o mesmo padrão, observa-se uma redução da retração linear com o aumento da porcentagem de de adição de MgO e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Entretanto, as amostras submetidas a essa temperatura obtiveram maior retração se comparados as amostras sinterizadas a baixa temperatura, apresentando valores de 24% para a hidroxiapatita pura, 18% para a formulação HP + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> -10% e 23% para HP + MgO -10%. Esse fenômeno pode ser explicado devido a melhor densificação dos corpos de prova, como confirmado pelos ensaios de porosidade, absorção de água e densidade aparente. Além disso, a temperaturas acima de 1250 °C, podem ocorrer degradações na Hidroxiapatita ou mesmo transformação de fase da mesma em β-TCP (ROSA, 2000), o que contribui para um aumento da retração.

### **5.3 Caracterização Mecânica dos Corpos de Prova**

#### **5.3.1 Ensaio de Flexão**

A tabela 11 e 12 mostram os resultados obtidos no ensaio de flexão para os corpos de prova de hidroxiapatita puro (HP), hidroxiapatita com adição de MgO e hidroxiapatita com adição de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, quando os mesmos foram sinterizados a 1100 °C e 1300 °C.

**Tabela 11 - Valores médios de resistência a flexão para corpos de prova sinterizados a 1100 °C.**

% Adição	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (MPa)	MgO (MPa)
0%	9,7 ± 4,4	9,7 ± 4,4
2%	5,3 ± 2,3	4,0 ± 1,3
5%	7,1 ± 0,5	5,9 ± 2,9
10%	4,1 ± 1,1	4,2 ± 2,2

Fonte: Próprio autor, 2018.

A tabela 11 mostra os valores de resistência a flexão obtidos para corpos de prova com diferentes porcentagens de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e MgO, sinterizados a 1100 °C, observa-se que ocorreram poucas variações dos valores de resistência a flexão com a variação da % de carga adicionada, apresentando em ambos os casos uma maior resistência a flexão na formulação com 5% de adição, sendo 7,1 MPa para a amostras com alumina e 5,9 MPa para o MgO. Verifica-se também que ocorreu uma diminuição da resistência a flexão quando comparado a hidroxiapatita pura, caindo de 9,7 MPa da HP pura para valores mínimos de 4,1 MPa para a formulação com 10% de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e 4,0 MPa para a formulação com 2% de MgO. Esse fenômeno pode ocorrer devido a grande diferença na temperatura de fusão da hidroxiapatita quando comparada a alumina e ao óxido de magnésio, ocasionando a sinterização incompleta da carga adicionada (MgO e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), influenciando diretamente nos valores de resistência mecânica (GOMIDE, 2005).

**Tabela 12 - Valores médios de resistência a flexão para corpos de prova sinterizados a 1300 °C.**

% Adição	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (MPa)	MgO (MPa)
0%	12,1 ± 3,0	12,1 ± 3,0
2%	8,5 ± 1,2	15,1 ± 5,4
5%	7,8 ± 4,4	20,7 ± 12,9
10%	8,7 ± 3,2	13,5 ± 3,2

Fonte: Próprio autor, 2018.

Na Tabela 12 observa-se que os resultados para as amostras sinterizadas a 1300 °C apresentaram aumento considerável, quando comparado as sinterizados a 1100 °C, destacando-se a formulação com 5% MgO que aumentou sua resistência de 5,9 MPa para 20,7 MPa com a alteração da temperatura de sinterização. O valor da hidroxiapatita pura

foi o que mostrou menor mudança, variando de 9,7 MPa para 12,3 MPa, corroborando diretamente com a hipótese de sinterização incompleta para os corpos de prova termicamente tratados a temperaturas mais baixas.

Os aumentos significativos observados com a adição de MgO aos corpos de prova de hidroxiapatita possivelmente ocorreram devido a transformação da HP em  $\beta$ -TCP. De acordo com Dadeev *et al* (2003) e Bertonini *et al* (1998) o íon magnésio é um dos principais íons associados as apatitas biológicas, sendo importante para os processos de mineralização. O  $Mg^{2+}$  apresenta um raio iônico menor que o  $Ca^{2+}$  e a substituição do íon com maior raio atômico pelo menor ocasiona uma distorção da rede cristalina que por consequência proporciona a transformação da Hidroxiapatita em  $\beta$ -TCP, propiciando uma maior densificação durante a sinterização, melhorando as propriedades mecânicas da amostra (DADEEV *et al*, 2003; BERTONINI *et al*, 1998). Segundo Tan *et al* (2013), os íons  $Mg^{2+}$  impedem o crescimento do grão do material durante o processo de sinterização, melhorando as propriedades mecânicas do mesmo. A granulometria mais baixa do óxido de magnésio também pode ter influenciado diretamente nos resultados, já que as partículas com granulometria mais baixas apresentam uma maior dispersão e um preenchimento mais efetivo das lacunas da matriz, proporcionando um empacotamento mais elevado. Os resultados apresentaram valores menores, quanto comparado a literatura e isso pode estar diretamente associado a diferença granulométrica das partículas utilizadas, bem como a diferença no modo de preparação dos corpos de prova e da pureza da hidroxiapatita utilizada.

## 6 CONCLUSÃO

A Análise granulométrica mostrou que os pós de alumina utilizados apresentaram diâmetro médio de 91,85  $\mu\text{m}$ , um valor elevado se comparado aos valores médios observados para a hidroxiapatita, 10,30  $\mu\text{m}$  e para o óxido de magnésio, 6,49  $\mu\text{m}$ .

O FRX mostrou que a composição das amostras está em conformidade com a literatura. As amostras de alumina e óxido de magnésio são compostas quase que integralmente de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{MgO}$  respectivamente. Já a amostra de hidroxiapatita é composta de  $\text{CaO}$  56,5% de 41,1% de  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

O DRX corroborou com os resultados obtidos por FRX. A amostra de alumina é constituída basicamente por alumina, apresentando pequenas impurezas de óxido de sódio e alumínio. Os resultados observados para a hidroxiapatita estão de acordo com a literatura e a amostra de  $\text{MgO}$  segue o mesmo padrão, sendo composta basicamente pelas fases de  $\text{MgO}$  e Brucita.

As formulações escolhidas não apresentaram formação de trincas nos corpos de prova antes e nem depois da queima.

Os ensaios de absorção de água, porosidade aparente e densidade aparente foram realizados por meio do método de Arquimedes e apresentaram os melhores valores para as formulações sinterizadas a 1300°C. Os corpos de prova com formulação HP+ $\text{MgO}$  - 2% apresentaram os melhores resultados gerais, apresentando absorção de água de 1,57%, 4,65% de porosidade aparente e 2,95  $\text{g/cm}^3$  de densidade aparente. Os corpos de prova reforçados com alumina apresentaram resultados inferiores para todas as formulações em ambas as temperaturas de sinterização.

Os menores valores obtidos de retração linear de queima foram referentes aos corpos de prova sinterizados a temperatura de 1100 °C e com a maior quantidade de adição de alumina e óxido de magnésio, sendo os valores mínimos observados de 10% para a Alumina e 8% para o  $\text{MgO}$ . Quando não há uma variação significativa da retração linear, pode-se concluir que há um maior controle das dimensões do material, diminuindo assim os defeitos dimensionais e a possível formação de trincas.

Com relação as propriedades mecânicas, observou-se a influência da temperatura de sinterização e da incorporação de alumina e  $\text{MgO}$  nos valores de resistência a flexão. Os corpos de prova contendo alumina apresentaram queda no valor da resistência a flexão se comparado a hidroxiapatita pura, apresentando para todas as formulações valores inferiores a 9,0 MPa. Os corpos de prova com adição de  $\text{MgO}$ , apresentaram valores de

resistência elevados se comparados a hidroxiapatita pura e aos corpos de prova reforçados com alumina, atingindo valor máximo de 20,7 MPa para a formulação contendo 5% MgO e sinterizado a 1300°C.

Portanto, com base nos resultados obtidos, conclui-se que a alumina, apesar das características bioinertes e suas boas propriedades mecânicas, não contribuiu com o aumento da resistência da hidroxiapatita, pois limita sua processabilidade, gerando corpos de prova muito porosos e de baixa resistência mecânica. Entretanto, os corpos de provas adicionados com MgO apresentaram valores mais elevados de resistência a flexão quando na formulação de 5% e sinterizado a temperatura de 1300 °C se comparados a hidroxiapatita.

## **7 TRABALHOS FUTUROS**

Para a realização de trabalhos futuros é recomendado a realização de novas análises de DRX após a queima, para confirmar as mudanças de fases ocorridas durante os processos citados. Por fim, testes de biocompatibilidade e análise citotóxica seriam de interesse para avaliar as reações de compósitos Hp-MgO e suas fases em contato com meio biológico.

## REFERÊNCIAS

ABREU, M.S; GALDINO, A.G.S. **Caracterização microestrutural de compósitos de hidroxiapatita-alumina confeccionados pelo método da esponja polimérica.** *Cerâmica*, São Paulo, 13 jul. 2016. 63, p. 365. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1590/0366-69132017633652027>>. Acesso em: 08 ago. 2018.

AIQING, W., CHENGZHI, Z., NINGSHENG, Z. The theoretic analysis of the influence of the particle size distribution of cement system on the property of cement, **Cement Concrete Research.** 29, 11, 1999. P.1721-1726.

ALMQVIST, N.; THONSON, N.H.; Smith, B.L. **Methods for fabricating and characterizing a new generation of biomimetic materials.** *Materials Science & Engineering*. v. 7; p. 34- 43, 1999.

AMATEAU, M. F., 1998. Ceramic Composites. In: PETERS, S. T.,ed., **Handbook of Composites**: London, Chapman & Hall, p. p.306332.

AOKI, H. **Science and medical applications of hydroxyapatite.** Japanese Association of Apatite Science, 1991.

ASTM C373-18, **Standard Test Methods for Determination of Water Absorption and Associated Properties by Vacuum Method for Pressed Ceramic Tiles and Glass Tiles and Boil Method for Extruded Ceramic Tiles and Non-tile Fired Ceramic Whiteware Products**, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2018

BERTONI, E., *et al.*, **Nanocrystals of magnesium and Fluoride substituted hydroxyapatite**, 1998, p. 29-35.

BONAN, R. F. et al. Métodos de reforço microestrutural da hidroxiapatita. *Cerâmica*, Brasil, 15 nov. 2014. 60, p. 402-410. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/ce/v60n355/12.pdf>>. Acesso em: 01 out. 2018.

CACCIOTTI, I, et al., **Mg-substituted hydroxyapatite nanopowders: Synthesis, thermal stability and sintering behaviour**, *J. Euro. Cer. Soc.* 29 (2009) 969-2978

CARVALHO, J. P. R. G. **Estudo dos parâmetros técnicos do adoquim cerâmico com incorporação de resíduo de rocha ornamental**. 2015. 126f. Tese (Mestrado) - Engenharia e Ciência dos Materiais, Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Campos dos Goytacazes.

CHOI, J., *et al.* Reinforcement of hydroxyapatite bioceramic by addition of Ni<sub>3</sub>Al and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. **Ceram. Soc.** 81 (1998) 1743-1748.

DOU, J., *et al.*, **Effects of sintering temperature on the properties of alumina/hydroxyapatite composites**. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 84. 2017

EANES, E. D, **Program Crystal Growth Characteristics**. v. 3, p. 3-15, 1980.

FADEEV, I.V., SHVORNEVA, L.I., BARINOV, S.M., ORLOVSKII, V.P., **Synthesis and structure of magnesium-substituted hydroxyapatite**. *Inorg. Mater.*, 2003, vol. 39, p. 947-950.

FORTULAN, A.C, **Compósito alumina-zircônia: obtenção através de conformação coloidal e caracterização microestrutural**- universidade federal de São Carlos, São Paulo, 1999- p.5-7.

FULMER, M. T.; MARTIN, R. I.; BROWN, P. W. **Formation of Calcium deficient Hydroxyapatite at near-physiological temperature**. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, v. 3, p. 299-305, 1992.

GOMIDE, Viviane Silva. **Desenvolvimento e caracterização mecânica de compósitos hidroxiapatita-zircônia, hidroxiapatita-alumina e hidroxiapatita-titânia para fins biomédicos**. 205. 120 p. Dissertação (Engenharia de Materiais)- Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2005.

KALITA, Samar; BHATT, Himesh. Nanocrystalline hydroxyapatite doped with magnesium and zinc: Synthesis and characterization. **Materials Science and Engineering**, Estados Unidos, 28 nov. 2006. 27, p. 837–848. Disponível em:

<<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0928493106003420?via%3Dihub>>.

Acesso em: 13 set. 2018.

KAWACHI, L; BERKMAN, L.F. **Social epidemiology**. Oxford University Press, Oxford.2000.

LANDI, E., *et al.*, **Biomimetic Mg-substituted hydroxyapatite: from synthesis to in vivo behavior**. *J. Mater. Sci.: Mater. Med.*, 2008, vol. 19, pp. 239-247.

MA, Q.Y.; TRAINA, S.J.; LOGAN, T. J. **Lead immobilization from Aqueous Solutions and Contaminated Soils Using Phosphate Rocks**. *Environ. Sci. Technol.*, v. 29, p. 1118-1126, 1995.

MALINA, Dagmara; BIERNAT, Kamila; SOBCZAK-KUPIEC, Agnieszka. Studies on sintering process of synthetic hydroxyapatite. **The Journal of the Polish Biochemical Society and of the Committee of Biochemistry and Biophysics Polish Academy of Sciences**, Kraków, Poland, v. 60, n. 4, p. 851-855, dez. 2013. Disponível em: <<http://www.actabp.pl/>>. Acesso em: 09 nov. 2018.

MARCHI, J. **Estudo de sinterização de cerâmicas à base de nitreto de silício utilizando como aditivos óxidos de cério e alumínio**. IPEN, São Paulo, Brasil, 1999. Tese de mestrado.

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

MENDES FILHO, Antonio Alves. **Síntese e caracterização de hidroxiapatita e compósitos a partir de matéria-prima reciclada**.2006. 181 p. Tese de Doutorado (Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2006.

MIRACLE, D. B.; DONALDSON, S.L., 2001. Composites. In: ASM INTERNATIONAL HANDBOOK COMMITTEE, ed., **ASM Handbook**: ASM Handbook, v. 21 p2605

ORÉFCICE, R.L.; LATORRE, G.P., WEST, J.K.; HEMCH, L.L. – **Processing and Characterization of Bioactive Polysulfone-Bioglass Composites**, *Bioceramics* 8, p.400-414, (1995).

PARIS, G. E.; Armor, J. N. **Catalytic cracking of organic amides: I. Production of N-vinylformamide**, v. 78(1), p. 45-64, 1991.

PROKOPIEV, Oleg; SEVOSTIANOV, Igor. Dependence of the mechanical properties of sintered hydroxyapatite on the sintering temperature. **Materials Science and Engineering**, Estados Unidos, 31 maio 2018. 431, p. 218–227. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0921509306010252?via%3Dihub>>. Acesso em: 23 ago. 2018.

REN, F.; LENG, Y.; XIN, R.; GE, X., **Synthesis, characterization and ab initio simulation of magnesium-substituted hydroxyapatite**. *Acta Biomater.*, 2010, vol. 6, p. 2787-2796.

ROSA, A. L.; SHAREEF, M. Y.; NOORT, R. **Efeito das condições de preparação e sinterização sobre a porosidade da hidroxiapatita**. *Pesqui Odontol Bras*, v. 14, n. 3, p. 273-277, jul./set. 2000.

SOUZA, G. P.; HOLANDA, J. N. F. Comportamento de sinterização de massas argilosas contendo resíduo proveniente do setor petrolífero. **Cerâmica**, v.49, p.128-132, 2003.

TAN, C. Y, *et al.*, **Sintering and mechanical properties of MgO-doped nanocrystalline hydroxyapatite**. *Ceramics International*. 39. P.8979-8983, 2013

TRAVTZKY, N. A. **Mechanical properties and microstructure os mullite whisker reinforcement magnesium aluminosilicate glass with cordierite composition**. *Journal of Materials Science Letters*, v. 17, p. 1609-1611, 1998.

VAN VLACK, L. H, **Propriedades dos materiais cerâmicos**. São Paulo, Edgard Blücher, Ed. da Universidade de São Paulo, p. 218-239, 1973.

WebElements, <https://www.webelements.com>, accesso em: 17 set.2018.