



Universidade do Estado do Rio de Janeiro

Centro de Ciência e Tecnologia

Faculdade de Engenharia

Marcelo Vitor Ferreira Machado


Caracterização Mecânica e Microestrutural em Hidroxiapatita Comercial e Sintetizada pelo Método Sol-Gel Utilizando Casca de Ovo de Galinha Como Precursor

Rio de Janeiro

2018

Marcelo Vitor Ferreira Machado

**Caracterização Mecânica e Microestrutural em Hidroxiapatita Comercial e Sintetizada
pelo Método Sol-Gel Utilizando Casca de Ovo de Galinha Como Precursor**



Dissertação apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Mecânica dos Sólidos.

Orientador: Prof. Dr. José Brant de Campos
Coorientador: Prof. Dra. Marilza Sampaio Aguilar

Rio de Janeiro

2018

CATALOGAÇÃO NA FONTE
UERJ / REDE SIRIUS / BIBLIOTECA CTC/B

M149 Machado, Marcelo Vitor Ferreira.
Caracterização mecânica e microestrutural em hidroxiapatita comercial e sintetizada pelo método sol-gel utilizando casca de ovo de galinha como precursor / Marcelo Vitor Ferreira Machado. – 2018. 84f.

Orientador: José Brant de Campos.
Coorientador: Marilza Sampaio Aguilar.
Dissertação (Mestrado) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Faculdade de Engenharia.

1. Engenharia Mecânica - Teses. 2. Cerâmica - Teses. 3. Resistência de materiais - Teses. 4. Hidroxiapatita - Teses. 5. Microestrutura - Teses. I. Campos, José Brant de. II. Aguilar, Marilza Sampaio. III. Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Faculdade de Engenharia. IV. Título.

CDU 620,17

Bibliotecária: Júlia Vieira – CRB7/6022

Autorizo, apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta tese, desde que citada a fonte.

Assinatura

Data

Marcelo Vitor Ferreira Machado

**Caracterização Mecânica e Microestrutural em Hidroxiapatita Comercial e Sintetizada
pelo Método Sol-Gel Utilizando Casca de Ovo de Galinha Como Precursor**

Dissertação apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Mecânica dos Sólidos.

Aprovado em:

Banca Examinadora:

Prof. Dr. José Brant de Campos (Orientador)

Faculdade de Engenharia - UERJ

Prof. Dr. Marilza Sampaio Aguilar (Coorientador)

Faculdade de Engenharia - UNESA

Prof. Dr. Francisco José Moura

Departamento de Engenharia Química e Materiais – PUC-Rio

Prof, Dr. Suzana Bottega Peripolli

Faculdade de Engenharia - UERJ

Rio de Janeiro

2018

DEDICATÓRIA

Aos meus pais, meu irmão e minha noiva, pela compreensão, incentivo e apoio.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço aos meus familiares por entenderem muitas ausências minhas nos momentos em que estive envolvido com esta pesquisa. Em seguida, aos professores José Brant de Campos (orientador) e Marilza Sampaio Aguiar, ambos do grupo de pesquisa em hidroxiapatita, ao qual estive inserido durante a realização do mestrado, por todo apoio e ensinamentos. Agradeço também a todos os professores colaboradores de laboratórios parceiros que estiveram envolvidos com a execução de ensaios voltados para este trabalho científico, estes são: Laboratório de Tecnologia Mineral - Professor Roberto Borges Trajano, do Departamento de Engenharia de Materiais da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC - Rio) e professores Rogério Navarro e Rodrigo Souza, Laboratório de Análises Químicas e Processamentos Cerâmicos do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da COPPE/UFRJ com apoio do professor Célio Albano da Costa Neto, Laboratório de Difração de Raios X do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF). A todo auxílio prestado e colaboração do pós-doutorando deste grupo de pesquisas, Vitor Ramos. Por fim, gostaria de deixar um agradecimento a todos que de alguma forma se envolveram, nem que tenha sido por pouco tempo, com o desenvolvimento de quaisquer das atividades relacionadas a este estudo.

RESUMO

MACHADO, Marcelo Vitor Ferreira. **Caracterização mecânica e microestrutural em hidroxiapatita comercial e sintetizada pelo método sol-gel utilizando casca de ovo de galinha como precursor**. 2018. 84f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Faculdade de Engenharia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2018.

A proposta deste trabalho é determinar uma das mais importantes propriedades mecânicas dos materiais cerâmicos, a dureza. Nosso material de trabalho é uma cerâmica chamada de hidroxiapatita (HAP), neste caso, sintetizada usando cascas de ovos de galinha como precursor. Determinaram-se valores de microdureza Vickers preliminares para corpos de prova produzidos com HAP de cascas de ovos de galinha, afim de definir um importante parâmetro experimental para prosseguimento da pesquisa, a força de aplicação do indentador sobre a superfície dos corpos de prova. Outro importante parâmetro experimental, o tempo de aplicação do indentador, foi definido pela normalização pertinente. Uma vez considerando estes parâmetros experimentais, foram obtidas medidas de microdureza Vickers para novos corpos de prova, tanto para a HAP sintetizada a partir de cascas de ovos de galinha como para a hidroxiapatita comercial para fins comparação de resultados. Estas medidas de microdureza Vickers, fazem parte da caracterização mecânica proposta para estes materiais. A caracterização microestrutural dos materiais, bem como de seus corpos de prova, foi realizada pelos ensaios em microscópio eletrônico de varredura, onde obteve-se o tamanho médio das partículas das hidroxiapatitas (comercial e cascas de ovos de galinha), de difração de raio-X em conjunto com as análises termogravimétricas feitas para os pós e as imagens de microscopia para determinar tamanhos de partículas. Comparando-se os resultados de microdureza Vickers obtidos e levando em consideração os dados estatísticos calculados, percebe-se que os mesmos apresentaram uma razoável semelhança, com a média das medidas de dureza Vickers para os corpos de prova de HAP oriunda de cascas de ovos de galinha diferindo em cerca de 12,27% da média dos valores mensurados com HAP comercial.

Palavras-Chave: Hidroxiapatita; Cascas de Ovos de Galinha; Microdureza Vickers; Caracterização Mecânica e Microestrutural.

ABSTRACT

MACHADO, Marcelo Vitor Ferreira. **Mechanical and microstructural characterization on commercial and synthesized by sol-gel method using chicken eggs shell as precursor hydroxyapatite**. 2018. 84f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Faculdade de Engenharia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2018.

The proposal of this work is determine one of most important mechanical properties of brittle materials, the hardness. Our work brittle material are hydroxyapatite (HAP) synthesized using chicken eggs shells as precursors and commercial hydroxyapatite. We have been determined some preliminary Vickers microhardness measurements of this HAP sample, which were used to define an important experimental parameter, that is the indenter application force upon the sample surface. Another important experimental parameter, time of force application, have been determined by pertinent standards. Once assuming this experimental parameters, we have measured the Vickers microhardness to HAP synthesized from chicken eggs shell samples and have compared them with Vickers microhardness measures obtained to commercial HAP samples. These microhardness measures are part of mechanical characterization proposal in this research to these two types of hydroxyapatites. Microstructural characterization to these materials and to the samples produced from them, have been achieved using a field emission scanning electron microscope and have obtained the mean size of these HAP particles, using X-ray diffraction and thermogravimetric analysis too. Comparing the Vickers microhardness results obtained and analyzing the statistical values calculated, could be noted that these results have a reasonable similarity. The average to samples of hydroxiapatite using chicken eggs shells as precursor differing around 12,27% of the average to commercial hidroxiapatite samples.

Keywords: Hydroxiapatite; Chicken Eggs Shell; Vickers Microhardness; Mechanical and Microstructural Characterization.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura cristalina da Hidroxiapatita [30].....	16
Figura 2 – Ilustração da geometria do indentador Vickers [28]	34
Figura 3 – Indentador Vickers [29].	34
Figura 4 - Atuação do indentador Vickers [29].	34
Figura 5 – Comparação entre escalas de medida de dureza para os aços [27].....	36
Figura 6 – Difração de raios X em um cristal.....	38
Figura 7 – Plotagem típica de refinamento pelo método de Rietveld [32]	39
Figura 8 – Esquema de um equipamento de análises termogravimétricas [35].....	41
Figura 9 – Desenho esquemático comparativo entre MO e MEV.....	42
Figura 10 – Corpo de prova de HAP, vista superior.....	43
Figura 11 – Corpo de prova de HAP, vista lateral.....	43
Figura 12 – Forno Mufla da Quimis.	44
Figura 13 – Microdurômetro, marca Panambra modelo Pantec HDX-1000TM.....	44
Figura 14 – Modelo de lixa utilizada em todos os corpos de prova.....	46
Figura 15 - Prensa Hidráulica modelo EVA 6052 da COPPE/UFRJ.....	47
Figura 16 – Matriz de conformação dos corpos de prova.	48
Figura 17 – Paquímetro digital, modelo 684132.....	48
Figura 18 – Balança utilizada na COPPE/UFRJ.....	49
Figura 19 – Balança utilizada na UERJ.....	49
Figura 20 – Lixamento das superfícies dos corpos de prova.....	50
Figura 21 – SEM-FEG fabricante JEOL modelo JSM 7100F.....	51
Figura 22 – Equipamento de difração de raio X do CBPF.	52
Figura 23 – Termo-balança da PUC-Rio.....	53
Figura 24 - Representação das posições das indentações preliminares.....	54
Figura 25 - Imagem da indentação com 100 gf.....	55
Figura 26 – Posições das indentações.	57
Figura 27 - Histograma de medidas em hidroxiapatita de cascas de ovos de galinha.....	60
Figura 28 – Posições das indentações em hidroxiapatita comercial.....	60
Figura 29 – Histograma de medidas em hidroxiapatita comercial.....	62
Figura 30 – Gaussianas das estatísticas das medidas de microdureza Vickers	64
Figura 31 – Indentação sem trincas em corpo de prova de HAP comercial.....	68
Figura 32 – Indentação sem trincas em corpo de prova de HAP de cascas de ovos.....	69
Figura 33 – Tamanho de partícula do pó de HAP comercial.....	69

Figura 34 – Tamanho de partícula do pó de HAP de cascas de ovos.....	70
Figura 35 – Comparação entre os difratogramas dos pós de ambas as HAPs usadas	70
Figura 36 – Comparação entre os difratogramas de um corpo de prova de HAP de casca de ovo e um de HAP comercial, ambos não sinterizados.....	71
Figura 37 – Refinamento do difratograma do pó de HAP comercial com 100% de HAP.....	71
Figura 38 – Refinamento do difratograma de corpo de prova de HAP comercial não sinterizado com 100% de HAP.....	72
Figura 39 – Refinamento do difratograma do pó de HAP de casca de ovo de galinha mostrando 61,10% de HAP, 1,29% de beta TCP e 37,61% de Whitiloquita.....	72
Figura 40 – Refinamento do difratograma de corpo de prova de HAP de casca de ovo de galinha não sinterizado com 64,86% de HAP, 0,25% de beta TCP e 34,89% de Whitiloquita.....	72
Figura 41 – Refinamento do difratograma de corpo de prova sinterizado de HAP de casca de ovo de galinha com 11,38% de HAP, 5,15% de beta TCP, e 83,47% de Whitiloquita.....	73
Figura 42 – Refinamento do difratograma de corpo de prova sinterizado e ensaiado de HAP sintetizada a partir de cascas de ovos de galinha com 8,59% de HAP, 5,61% de beta TCP e 85,80% de Whitiloquita.....	73
Figura 43 – Refinamento de difratograma de corpo de prova sinterizado de HAP comercial com 45,11% de HAP, 3,12% de beta TCP e 51,77% de Whitiloquita.....	73
Figura 44 – Refinamento de difratograma de corpo de prova de sinterizado e ensaiado HAP comercial com 39,32% de HAP, 9,64% de beta TCP e 51,04% de Whitiloquita.....	74
Figura 45 – Comparação entre difratogramas de corpos de prova sinterizados de HAP de casca de ovo de galinha e comercial e corpos de prova sinterizados e ensaiados dos dois materiais.....	74
Figura 46 – Análise termogravimétrica do pó de HAP de casca de ovo de galinha.....	76
Figura 47 - Análise Termogravimétrica do Pó de HAP comercial.....	77

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Valores preliminares de microdureza Vickers medidos em função das forças aplicadas.....	55
Tabela 2 – Densidades dos corpos de prova de hidroxiapatita de cascas de ovo.....	56
Tabela 3 – Densidades dos corpos de prova de hidroxiapatita comercial.....	56
Tabela 4 - Corpo de Prova 1 (casca de ovo).....	57
Tabela 5 - Corpo de Prova 2 (casca de ovo).....	58
Tabela 6 - Corpo de Prova 3 (casca de ovo).....	58
Tabela 7 - Corpo de Prova 4 (casca de ovo).....	58
Tabela 8 - Corpo de Prova 5 (casca de ovo).....	59
Tabela 9 - Corpo de Prova 6 (casca de ovo).....	59
Tabela 10 – Corpo de Prova 1 (comercial).....	61
Tabela 11 – Corpo de Prova 2 (comercial).....	61
Tabela 12 – Corpo de Prova 3 (comercial).....	62
Tabela 13 – Diagonais Médias.....	66
Tabela 14 – Incertezas nas medidas de HV.....	67
Tabela 15 – Fases presentes nas amostras de HAP testadas na difração de raio-X.....	75

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

HAP	Hidroxiapatita
$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	Fórmula química da hidroxiapatita
Zn	Zinco
Ag	Prata
Nb	Nióbio
Al_2O_3	Alumina
TiO_2	Titânia
HV	Dureza Vickers
K_{Ic}	Coefficiente de tenacidade à fratura
E	Módulo de Elasticidade ou módulo de Young
HAP-91	Hidroxiapatita sintética comercializada
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MO	Microscópio Óptico
DRX	Difração de Raios X
°C	Escala Celsius de medida de temperatura
SEM-FEG	Scanning Electron Microscopy with Field Emission Gun
EDS	Espectroscopia por Dispersão de Energia
Ca	Cálcio
P	Fósforo
K	Potássio
M	Mol
KOH	Hidróxido de Potássio
ACP	Fosfato de Cálcio Amorfo
OCP	Fosfato de Octacálcio
TCP	Tricálcio Fosfato
β -TCP	Fase β de Tricálcio Fosfato
α -TCP	Fase α de Tricálcio Fosfato
α' -TCP	Fase α' de Tricálcio Fosfato
γ -TCP	Fase γ de Tricálcio Fosfato
β - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	β -Tricálcio Fosfato
$\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6$	Fosfato Octacálcico
HCl	Ácido Clorídrico
Na_2HPO_4	Fosfato Dissódico
β - $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$	Beta Pirofosfato de Cálcio

HNO ₃	Ácido Nítrico
pH	Escala de medida de acidez e basicidade
Ca(NO ₃) ₂	Nitrato de Cálcio
H ₀	Dureza para porosidade zero
p	Porosidade
b	Constante de ajuste da expressão exponencial de dureza
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
ρ ₀	Densidade teórica de hidroxiapatita
GPa	Giga Pascal
MPa	Mega Pascal
ν	Coefficiente de Poisson
CaCO ₃	Carbonato de Cálcio
Ca ²⁺ (aq)	Cátion 2+ de Cálcio aquoso
CO ₂ (g)	Dióxido de Carbono gasoso
H ₂ O(l)	Água no estado líquido
Cl ⁻	Ânion 1- de Cloro
NO ₃ ⁻	Ânion 1- de Nitrato
H ₂ SO ₄ (aq)	Ácido Sulfúrico aquoso
SO ₄ ²⁻ (aq)	Ânion 2- Sulfato
CH ₃ COOH(aq)	Ácido Etanóico aquoso
H ₃ PO ₄	Ácido Fosfórico
CaHPO ₄	Fosfato Monoácido de Cálcio
CaO	Óxido de Cálcio
Ca(OH) ₂	Hidróxido de Cálcio
CaCl ₂	Cloreto de Cálcio
NaCl	Cloreto de Sódio
Ca(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	Tetrahidrato Nitrato de Cálcio
(NH ₄) ₂ HPO ₄	Hidrogenofosfato de Amônio
NH ₄ OH	Hidróxido de Amônio
NH ₄ NO ₃ (aq)	Nitrato de Amônio aquoso
B.E.T.	Teoria de Adsorção Multimolecular
HR	Dureza Rockwell
HRB	Dureza Rockwell na escala B
60HR30W	Dureza Rockwell superficial de 60 na escala 30W
HK	Dureza Knoop
F'	Carga aplicada

A	Área superficial da impressão
L	Comprimento da impressão
d	Média aritmética das diagonais
σ_f	Incerteza na função f
σ_{x_n}	Incerteza na variável x_n
d'	Comprimento da fenda
Θ	Ângulo de Braag
λ	Comprimento de onda
S_y	Somatório das intensidades observadas
w_i	Peso de cada intensidade
y_i	Intensidade observada da i-ésima iteração
y_{ci}	Intensidade calculada da i-ésima iteração
I_{hkl}	Intensidade de Braag
h	Índice de Miller
k	Índice de Miller
l	Índice de Miller
ATG	Análise Termogravimétrica
TGD	Termogravimetria Diferencial
min	Minuto
mm	Milímetro
μm	Micrômetro
kgf	Quilograma força
gf	Grama força
s	Segundo
C_p	Fator de correção relacionado ao formato do penetrador
g/mm^3	Grama por milímetro cúbico
d_1	Medida de uma das diagonais da impressão
d_2	Medida da outra diagonal da impressão
δd	Incerteza na média das diagonais de uma impressão
ASTM	American Society for Testing and Materials
LACAM	Laboratório de Caracterização de Materiais
UERJ	Universidade do Estado do Rio de Janeiro
UNESA	Universidade Estácio de Sá
UFRJ	Universidade Federal do Rio de Janeiro
PUC-Rio	Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro
HPLC	High Performance Liquid Chromatography

NanoFab	Laboratório de Naonofabricação
CBPF	Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas
k	Fator associado à geometria do indentador
H	Medida de dureza
ϕ	Metade do ângulo entre as faces do indentador
ξ_0	Constante adimensional
c	Comprimento da trinca
P'	Carga de penetração
K _I	Fator de intensidade de tensão
COPPE	Coordenação dos Programas de Pós Graduação em Engenharia

SUMÁRIO

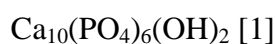
INTRODUÇÃO	16
1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
1.1. Hidroxiapatitas Sintéticas	20
1.2. Hidroxiapatitas Naturais	22
1.3. Síntese pelo Método Sol-Gel	26
1.4. Propriedades Mecânicas	28
1.4.1. Dureza.....	30
1.4.1.1. <i>Dureza Rockwell</i>	31
1.4.1.2. <i>Dureza Brinell</i>	32
1.4.1.3. <i>Microdureza Vickers e Knop</i>	32
1.4.2. Conversões entre escalas de dureza.....	35
1.5. Coefficiente de Tenacidade à Fratura	36
1.6. Difração de raios X	37
1.6.1. Método de Rietveld.....	38
1.7. Análise Termogravimétrica	40
1.8. Microscopia Eletrônica de Varredura	41
2. MATERIAIS E MÉTODOS	43
2.1. Prensagem dos corpos de prova para os testes preliminares	43
2.2. Sinterização dos corpos de prova para os testes preliminares	44
2.3. Microdurômetro	45
2.4. Lixamento para os testes preliminares	46
2.5. Procedimentos para as Medições de Microdureza Vickers	46
2.5.1. Prensagem dos Corpos de Prova.....	47
2.5.2. Medições Geométricas e de Massa.....	48
2.5.3. Sinterização e Lixamento dos Corpos de Prova.....	49
2.6. Coefficiente de Tenacidade à Fratura	50
2.7. Caracterização Microestrutural	50
2.7.1. Análise por Microscopia.....	50
2.7.2. Difração de Raio-X.....	51
2.7.3. Análise Termogravimétrica	52
3. RESULTADOS E DISCUSSÕES	54
3.1. Definição de Parâmetros Experimentais	54
3.2. Produção e Densidade dos Corpos de Prova	55
3.3. Medidas de Microdureza Vickers	57

3.4. Propagação de Erros nas Medidas de Microdureza Vickers.....	64
3.5. Coeficiente de Tenacidade à Fratura.....	68
3.6. Análise por Microscopia Eletrônica de Varredura.....	69
3.7. Difração de Raio-X.....	70
3.8. Análise Termogravimétrica.....	76
4. CONCLUSÃO.....	78
5. TRABALHOS FUTUROS.....	80
REFERÊNCIAS.....	81

INTRODUÇÃO

Com o avanço das pesquisas voltadas ao desenvolvimento de novos materiais biocompatíveis, isto é, materiais que não apresentam rejeições (reações adversas do sistema imunológico à tecidos implantados), os estudos com HAP (hidroxiapatita) tem recebido grande destaque nas últimas décadas, haja vista a similaridade que este material tem com a fase inorgânica dos tecidos ósseos e sua propriedade osteocondutora. Tais características biológicas conferem a mesma, uma qualidade diferenciada como biocerâmica bioativa capaz de ser amplamente utilizada em implantes ósseos [1].

É importante ressaltar, que a HAP é um composto bioquímico à base de fosfato de cálcio, cuja fórmula química geral é dada por:



Na figura 1, abaixo, temos uma ilustração que representa a estrutura cristalina da hidroxiapatita, com destaque para sua célula unitária.

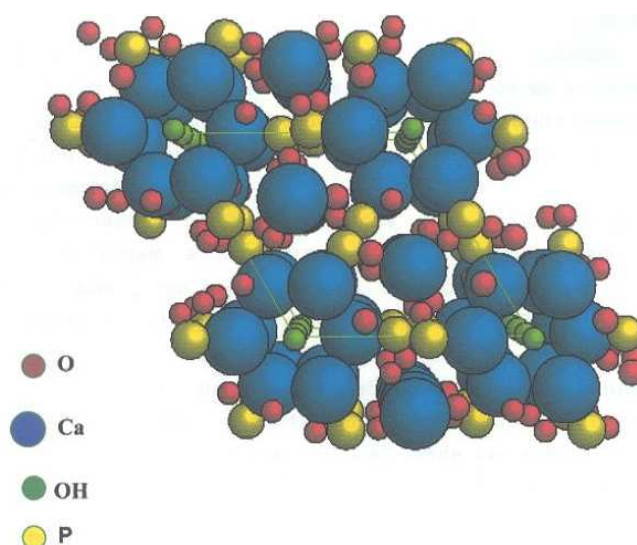


Figura 1 – Estrutura cristalina da Hidroxiapatita (Kay et al, 1964) [30].

Porém, desde que os implantes ósseos começaram a ser utilizados na medicina e odontologia, não havia tido a possibilidade das Engenharias Mecânica e de Materiais, em conjunto com as Ciências Médicas, de terem em mãos um material cerâmico que pudesse ser sintetizado para fins de pesquisas e aplicações de tão boa biocompatibilidade óssea quanto este, o que ressalta o caráter interdisciplinar das pesquisas envolvendo HAP, a qual passou a ser estudada e trabalhada apenas nas últimas décadas do século XX, como veremos a adiante.

Os primeiros relatos de implantes/enxertos ósseos que obtiveram sucesso são do ano de 1820, quando Walker, *apud* Shena (1985) [2], realizou o transplante de um osso autógeno (tecido pertencente ao próprio indivíduo) em um homem. No início do século XX, os transplantes ósseos obtiveram grande popularidade na medicina, porém com sucessos questionáveis [2].

Durante a segunda guerra mundial, estimularam-se os enxertos autógenos (aqueles em que o doador é o próprio receptor), alógenos (aqueles em que os doadores e receptores são da mesma espécie) e xenógenos (nos quais doadores e receptores são de espécies distintas). Desde as publicações dos primeiros sucessos com enxertos ósseos alógenos em humanos, no fim da década de 60, êxitos e também equívocos aconteceram na escolha de biomateriais nas técnicas de cirurgia e reabilitação protética, na análise mecânica de problemas e materiais e na terapia periodontal [2].

Desde então, novos materiais têm sido desenvolvidos e testados sob inúmeras e complexas formas, podemos citar: dura mater, cartilagem, dentina, ossos e biomateriais a base de fosfato de cálcio [2].

Enxertos autógenos são largamente utilizados em reparos de fraturas onde existem perdas de tecido ósseo, reconstrução após a retirada de tumores invasivos ou para acelerar a reconstituição de ossos fraturados em casos especiais. A vantagem óbvia da utilização de enxertos autógenos em cirurgia de reconstrução ortopédica está no fato de a matriz enxertada não ser imunogênica, ou seja, não provocar respostas imunológicas (reativas). Entre as desvantagens, podemos mencionar: complicações do sítio doador, disponibilidade limitada de tecido, incapacidade de substituir uma superfície articular do corpo e métodos de estocagem temporária não satisfatórios [2].

Quanto aos denominados enxertos alógenos e xenógenos, tem-se diversas dificuldades, entre as quais rejeição, risco forte de reação antigênica (reação capaz de ativar anticorpos), de transmissão de doenças infecciosas, e exigência de adequação entre doador e receptor do tecido ósseo [2].

Devido as grandes dificuldades e limitações listadas acima, as pesquisas na área de biomateriais têm visado a obtenção de materiais que satisfaçam os requisitos biomecânicos necessários a um implante e ao mesmo tempo, que sejam compatíveis com o meio bioquímico celular circundante. Devido a semelhança de composição química entre a hidroxiapatita (HAP) e os ossos e dentes dos vertebrados, ela tem sido o principal material pesquisado como biomaterial para implantes ósseos [2].

Quando a hidroxiapatita (HAP) é colocada em contato com o osso, atua inicialmente como uma prótese e, em seguida, como um suporte para regeneração dos tecidos [2]. Hidroxiapatitas (HAP) obtidas por diversos métodos e usando diferentes precursores (elementos a partir dos quais ocorre a síntese) têm sido avaliadas em animais e humanos. E em todos os casos documentados, esse material cerâmico a base de fosfato de cálcio tem demonstrado apresentar um alto grau de biocompatibilidade com tecidos duro e mole [2].

A hidroxiapatita é indicada para recuperação de perdas ósseas, em geral, deformidades ósseas, preenchimentos de alvéolos após extração, regularização de rebordo alveolar, como protetor do complexo dentino/pulpar direto, dentre outras aplicações clínicas na medicina humana e veterinária (inclusive em cirurgias de correção estática e funcional) e na odontologia, na qual é mais usada para evitar perda óssea após restauração ou extração de dentes. Pinos de titânio revestidos com hidroxiapatita são utilizados no implante para substituição da raiz [3].

Outras aplicações deste composto bioquímico têm sido no tratamento de tumores, ainda dentro da área de ciências da saúde, e no setor ambiental. Em tratamentos oncológicos, a hidroxiapatita é usada como suporte para ação prolongada de drogas anticancerígenas. Esses medicamentos são introduzidos no paciente em blocos de HAP porosa, o que permite um tratamento com liberação gradual da droga no organismo (Fulmer et al, 1992) [3].

Na linha de controle ambiental, o composto tem sido trabalhado como catalizador na decomposição de compostos orgânicos clorados poluentes provenientes da indústria metalúrgica e da incineração do lixo industrial (Nishikawa et al, 1992) [3]. Dentro deste ramo, a hidroxiapatita ainda se revela um catalizador efetivo para desidratação e desidrogenação de álcoois primários para aldeídos e cetonas, a altas temperaturas (Parris e Armor, 1991) [3].

E por fim, a área ambiental contempla mais uma aplicação da hidroxiapatita, pois este composto possui uma elevada capacidade de remover metais pesados, não só da água e solos contaminados, mas também de dejetos industriais (Ma et al, 1993) [3].

Por todas as características descritas anteriormente, que derivam de anos de pesquisas específicas com esse tipo de material, conclui-se que a HAP é um material cerâmico bioativo e que apresenta uma extraordinária biocompatibilidade [4]. Ou seja, todo o conhecimento gerado durante essas últimas décadas de trabalhos científicos com essa biocerâmica, vem sendo voltado para aplicações de interesse das ciências médicas e conseqüentemente, para nós seres humanos.

Tendo em vista a importância de suas aplicações, a síntese, a caracterização de sua microestrutura e a determinação das propriedades mecânicas de diferentes tipos de hidroxiapatita, de origens natural e sintética, têm sido determinadas ao longo dos últimos anos de pesquisas, para que uma completa caracterização e um domínio sobre o conhecimento de determinados comportamentos mecânicos deste material biocompatível seja alcançado.

Dentro de todo esse vasto contexto, o presente trabalho tem por finalidade imediata a determinação da microdureza Vickers (caracterização mecânica) em conjunto com a caracterização microestrutural (determinação das fases presentes) de uma hidroxiapatita produzida através do método sol-gel [17] e que utiliza a cascas de ovos brancos de galinha como precursor.

Fica evidente que, por ser um trabalho pioneiro com o precursor utilizado em conjunto com o próprio método de síntese, esta pesquisa é bastante relevante visando também a continuidade do processo de aquisição conhecimento sobre o material em questão, o que proporcionará uma completa caracterização do mesmo.

O conhecimento de algumas propriedades mecânicas desta biocerâmica, pode ser obtido a partir da determinação experimental de microdureza Vickers (HV), por exemplo, o coeficiente de tenacidade a fratura (K_{IC}) e o módulo de elasticidade (E) são outras propriedades que teoricamente podem ser determinadas partindo-se de medições de microdureza.

Sendo assim, medidas de microdureza em materiais, além de fornecer-nos a capacidade que o material terá de resistir a uma impressão mecânica, podem contribuir diretamente para a determinação de outras propriedades mecânicas dos mesmos, além dos efeitos do encruamento devido as deformações plásticas causadas no material [18].

Tendo sido exposto esse conteúdo introdutório, tem-se em sequência, uma revisão bibliográfica onde colocam-se pesquisas importantes e sintonizadas com este presente trabalho, as quais foram realizadas tanto com hidroxiapatitas de origem sintética, como hidroxiapatitas que foram sintetizadas a partir de sistemas biológicos (naturais), tal como é o caso do material em estudo.

1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Como exposto no capítulo anterior, as hidroxiapatitas podem ser classificadas em dois grandes grupos quanto à origem de seu material precursor. Com isso tem-se as hidroxiapatitas sintéticas, cujos precursores não são materiais biológicos que apresentam fosfatos de cálcio em sua composição bioquímica. E as hidroxiapatitas de origem biológica (naturais), sintetizadas a partir de materiais precursores obtidos diretamente de organismos naturais (cascas de ovos, cascas de crustáceos, ossos entre outros). A seguir, apresenta-se o detalhamento quanto à origem destes materiais.

1.1. Hidroxiapatitas Sintéticas

No que tange as hidroxiapatitas sintéticas, destaca-se, no Brasil, a dissertação de mestrado de A. L. Andrade [2] que teve por objetivo estudar a síntese, a caracterização e a realização de testes para o uso da chamada HAP-91, a qual demonstrou-se ser um tipo absorvível de hidroxiapatita, ou seja, quando implantada em um defeito ósseo, ela dá lugar a formação de um tecido ósseo novo, favorecendo o suporte nutricional dentro de seus poros e formando uma continuidade com o tecido ósseo ao redor. A avaliação histológica revela que o osso desenvolvido dentro do implante possui um aspecto normal, em todos os sentidos.

Todo o trabalho de pesquisa desenvolvido com a HAP-91, tem contribuído não só para comprovar o bom desempenho desta hidroxiapatita sintética na recuperação de defeitos ósseos, como também para desenvolver modificações de granulação, textura e combinação com outros materiais biológicos atendendo as demandas de problemas específicos de pesquisadores das áreas ortopédicas, neurocirúrgica, odontológica, buco-maxilo-facial etc.

Os resultados mostram que a HAP-91 é um compósito de hidroxiapatita porosa, cristalina, apresenta biocompatibilidade com o tecido ósseo, macia (por conta de sua semelhança com o osso medular) e é altamente hidrofílica, podendo ser utilizada não só diretamente, em forma de pó, com também agregada a gotas do sangue do próprio paciente.

As hidroxiapatitas cujos precursores não são materiais de origem biológica, têm sido estudadas nos últimos anos, inclusive, como sendo um elemento constituinte de compósitos que também são utilizados na área biomédica, conferindo a estes materiais compósitos, melhoras nas suas propriedades mecânicas, como é o caso do trabalho de Y.-Y. Jiang *et al* [12], onde um hidrogel híbrido de alginato de sódio é reforçado com nanofios ultralongos de hidroxiapatita.

Materiais compósitos consistem de uma matriz e materiais de reforço ou materiais funcionais, que podem ser preparados e projetados de acordo com os requerimentos de uma dada aplicação. As propriedades dos compósitos dependem das propriedades dos materiais constituintes e das interfaces entre eles [12].

Os materiais comumente usados como matrizes em aplicações biomédicas são: polímeros específicos, vidros bioativos, vitro ceram, materiais baseados em fosfato de cálcio, biocerâmicas, aços inoxidáveis e outros materiais metálicos apropriados. Entre os materiais de reforço mais utilizados estão as fibras de carbono, fibras metálicas, fibras de biovidro, fibras de cerâmica e etc [12].

A análise de resultados de Y.-Y. Jiang *et al* observou que para os ensaios de tração houve uma tendência de elevação gradativa, tanto no módulo de elasticidade à tração, como no limite de resistência à tração, conforme a proporção de hidroxiapatita no material composto se eleva. A tendência geral observada nos ensaios de tração, repete-se nos ensaios de compressão, ou seja, a medida que aumenta a quantidade de nanofios de hidroxiapatita no material composto, aumentam-se também o módulo de elasticidade à compressão e o limite de resistência a compressão.

Considerando a melhora nas propriedades mecânicas e a alta biocompatibilidade do material composto produzido, os autores desta pesquisa concluem que os hidrogéis híbridos, com nanofios de hidroxiapatita, têm aplicações promissoras em diversos campos biomédicos, tal como o de reparos ósseos.

Explorando ainda as potencialidades das hidroxiapatitas sintéticas, deve-se ressaltar o trabalho de Joanna Kolmas *et al* [13], onde mais uma relevante aplicação na área de ciências da saúde, para esses biomateriais, é exibida: a aplicação farmacêutica.

Os autores evidenciam que as hidroxiapatitas sintéticas, devido a algumas propriedades biológicas que possuem, de serem não tóxicas e osteoindutivas, por exemplo, têm sido amplamente usadas em aplicações junto ao tecido ósseo. Porém, as aplicações destes biomateriais não são limitadas a reparos ósseos. Eles expõem e trabalham dentro de outro ramo do desenvolvimento da bioengenharia de apatitas. Este, é a produção de sistemas de entrega e liberação controlada de drogas, o que evidencia boas propriedades de absorção, devido a ambas potencialidades das apatitas, a biocompatibilidade e as várias formas de porosidades que possuem.

Estruturas porosas de hidroxiapatitas impregnadas com drogas apropriadas formam uns sistemas que entregam precisamente a droga à área afetada. Claramente, estes sistemas são empregados em terapias e profilaxias em desordens ósseas, tais como: osteoporose, tumores ósseos e metástases ósseas. A hidroxiapatita, nestes casos, funciona como carreadora de drogas para terapias de anti-absorção. Outras drogas para os carreadores de hidroxiapatita têm sido desenvolvidas, estas incluem alguns tipos de anti-inflamatórios.

Por fim, os autores concluem que a produção de carreadores efetivos para drogas é um dos desafios da química, da tecnologia de cerâmicos e da engenharia de materiais na atualidade. Assim, através da pesquisa com hidroxiapatitas como materiais multifuncionais para implantes e sistemas de controle de liberação de drogas, se justifica e envolve uma ótima chance de se chegar a aplicações práticas.

1.2. Hidroxiapatitas Naturais

Em paralelo aos estudos desenvolvidos com hidroxiapatita sintética, temos as pesquisas que são realizadas com as chamadas hidroxiapatitas naturais, ou seja, aquelas derivadas de sistemas biológicos. Sendo assim, analisa-se a seguir alguns trabalhos desenvolvidos no Brasil utilizando tais biomateriais.

Inicialmente, coloca-se em evidência as pesquisas de M. H. Prado da Silva, *et al* [19], que utilizam casca de ovo de avestruz como material precursor para a síntese de hidroxiapatita natural. Os pesquisadores usam cascas de ovos de avestruz como material precursor, fonte de cálcio, na síntese de HAP e HAP parcialmente substituída com Zinco [19]. Os pós de ambas foram analisados por microscópio eletrônico de varredura (MEV) e difração de raio-x (DRX) afim de identificar as fases presentes e, posteriormente, fez-se uma espectroscopia de fluorescência de raios-x para análise química quantitativa da síntese em si e dos tratamentos térmicos realizados.

A técnica de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier foi utilizada antes e após os tratamentos térmicos a 700 °C, 900°C e 1100 °C, como uma técnica complementar ao DRX, afim de identificar os grupos funcionais presentes nos pós sintetizados.

Os resultados obtidos nesta pesquisa, representam um modelo promissor para a síntese de hidroxiapatita e hidroxiapatita parcialmente substituída com Zinco, uma vez que os resultados não mostraram a presença de fases indesejáveis ou impurezas nos pós produzidos. Constatou-se ainda que as amostras parcialmente substituídas com Zinco apresentaram maior estabilidade térmica em relação as amostras de hidroxiapatita pura.

Em outro trabalho desenvolvido por M. H. Prado da Silva *et al*, com casca de ovos de avestruz como precursor, os pesquisadores utilizaram uma técnica de precipitação úmida para sintetizar a hidroxiapatita a partir da casca de ovo [8]. Em seguida, a análise de DRX identificou a fase de calcita ou carbonato de Cálcio como única fase presente confirmando que a casca do ovo pode ser uma fonte de íons de Cálcio para a síntese de hidroxiapatita.

O modelo de planos cristalográficos mostrado pela análise de DRX, confirmou a hidroxiapatita como única fase cristalina presente e esse modelo é muito similar àquele da

fase mineral do tecido ósseo humano. Uma análise morfológica também foi realizada em um SEM-FEG (Scanning Electron Microscopy with Field Emission Gun), revelando uma distribuição homogênea de pequenas partículas que podem ser conseguidas devido a utilização do método de precipitação úmida. Por fim, uma análise de EDS, identificou Ca e P como os principais elementos presentes nas amostras e uma pequena quantidade de K também foi encontrada.

Este estudo mostrou que a casca de ovo de avestruz pode ser uma fonte de carbonato de Cálcio para as sínteses de hidroxiapatita. Pode-se considerar ainda que, sendo essa fonte obtida de material descartado (casca de ovo), tem-se um método reciclável de produção, o qual assume compromisso com a sustentabilidade na síntese de HAP.

Explorando ainda mais os estudos realizados com hidroxiapatita derivada da casca de ovo de avestruz, analisemos o trabalho de M. H. Prado da Silva, *et al*, [5], no qual os pesquisadores realizaram uma deposição termoquímica em duas etapas de fosfato de Cálcio de casca de ovo de avestruz sobre a superfície do Titânio.

Após a deposição, as superfícies recobertas com hidroxiapatita foram imersas em uma solução de 0,1 mol de KOH afim de favorecer a precipitação da hidroxiapatita. As superfícies recobertas foram caracterizadas utilizando um SEM-FEG e difração de raio-x (DRX).

A avaliação da bioatividade do material produzido foi realizada em um meio de cultura celular, por 14 dias. O modelo de planos cristalográficos mostrado pela análise de DRX mostrou as bruxita/monetita como as fases presentes na primeira etapa de deposição. Já na segunda etapa de deposição, o modelo de planos cristalográficos revelado pelo DRX foi o de picos da fase de hidroxiapatita.

Após os 14 dias em meio de cultura, os recobrimentos de bruxita/monetita revelaram uma precipitação de apatita tal como os ossos, mostrando assim bioatividade e o recobrimentos de hidroxiapatita revelaram uma superfície modificada, porém não semelhante a anterior, mostrando com isso menor bioatividade.

Portanto, o estudo mostrou que o uso de casca de ovo de avestruz como uma fonte alternativa de se obter recobrimentos bioativos de fosfato de cálcio, é uma medida eficiente.

Ao contrário do que pode parecer para o leitor até o presente momento, não somente cascas de ovos de aves são utilizadas como materiais precursores para obtenção de hidroxiapatita natural.

A pesquisa de M. H. Prado da Silva, *et al*, [10], trabalha com hidroxiapatite de origem bovina, a qual tem sido também empregada em reparos ósseos devido a seu baixo custo e suas propriedades físico-químicas.

O tratamento térmico usado para remover a fração orgânica do osso resulta no aumento da cristalinidade e reduz a solubilidade da HAP bovina. A contribuição deste trabalho foi investigar, utilizando um microscópio eletrônico de varredura (MEV), a microestrutura de corpos de prova de HAP bovina sinterizados com vidro bioativo de fosfato de Nióbio a 1000 °C e a 1200 °C.

O resultado da análise microscópica mostrou que os corpos de prova sinterizados a temperatura de 1000 °C não obtiveram uma densificação eficiente, enquanto que aqueles corpos de prova que foram sinterizados a temperatura de 1200 °C, tiveram alta densificação, ocorrendo ainda crescimento de grãos.

Conclui-se ainda que a pouca adição de vidro bioativo não contribuiu para a densificação dos corpos de prova de hidroxiapatita bovina, já com uma alta adição de biovidro induziu transformações de fase, principalmente naqueles corpos sinterizados a temperatura mais elevada (1200 °C).

Retornando à utilização das cascas de ovos como precursores de fosfatos de cálcio, destacamos a pesquisa de J. B de Campos *et al* [11], sobre síntese e caracterização de fosfatos de cálcio a partir de casca de ovo de galinha. Neste trabalho, os pesquisadores colocam que além da hidroxiapatita, outros fosfatos de cálcio têm despertado interesse na área de biomateriais, tais como: fosfato de cálcio amorfo (ACP), o fosfato octacálcico (OCP) e os tricálcios fosfatos (TCP).

Com isso, além das hidroxiapatitas, os tricálcios fosfatos têm sido utilizados em aplicações como biomateriais. Os tricálcios fosfatos podem ocorrer em quatro formas cristalinas, estas são: β -TCP; α -TCP; α' -TCP e γ -TCP. A conversão de β -TCP em α -TCP ocorre a pressão ambiente entre as temperaturas absolutas de 1393 e 1453 K; a conversão de α -TCP em α' -TCP ocorre entre as temperaturas absolutas de 1703 e 1743 K. E ainda, sob condições de elevada pressão, pode-se ter o aparecimento da quarta fase de tricálcio fosfato, a γ -TCP.

Os autores colocam que a utilização da casca de ovo de galinha é sugerida como fonte alternativa para a obtenção de fosfatos de cálcio, até para que se possa valorizar os resíduos sólidos que, normalmente, essas cascas se tornam. Haja vista que as cascas de ovos de galinha representam cerca de 10% do peso dos ovos e geram uma quantidade de resíduo de 5,92 milhões de toneladas por ano em todo o mundo [20].

Quanto ao preparo da casca de ovo, os pesquisadores separaram o equivalente a 200 g de cascas de ovos de galinha oriundo da utilização doméstica. As cascas em sua totalidade se apresentavam devidamente limpas, com coloração branca e sem qualquer corpo estranho nas suas superfícies. Posteriormente à coleta de todo esse material, as cascas foram postas no triturador com 100 ml de água corrente para que o processamento de 30 s fosse iniciado. Após a trituração, as cascas de ovos foram devidamente peneiradas e levadas à fervura, com água destilada, durante um tempo de 15 minutos. Por fim, todo esse material precursor foi lavado com álcool 70 %, posto para secar em uma estufa durante 24 horas a temperatura de 50 °C e armazenado em recipiente plástico esterilizado.

Neste trabalho, foram desenvolvidas três rotas de síntese e as análises de DRX revelaram fases distintas entre a primeira e segunda rotas. A primeira, utilizando HCl como reagente indicou a presença das fases β - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ e de $\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6$ após tratamento térmico. A segunda rota de síntese, utilizando ataque de HCl à casca de ovo e reação do produto formado com Na_2HPO_4 , levou à formação de duas fases distintas que correspondem à formação do β -tricalcário fosfato ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) e do β -pirofosfato de cálcio (β - $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$).

E finalmente, para a terceira rota de síntese, a qual usou o ataque de HNO_3 sobre a casca do ovo, também foi analisada por DRX. O resultado do pó, após tratamento térmico, mostrou a presença somente da fase β - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$.

Sendo assim, os autores concluíram que a investigação de rotas químicas para a obtenção de fosfatos de cálcio a partir da casca de ovo de galinha mostrou a viabilidade dos processos para as vias reacionais (rotas de síntese) trabalhadas. A obtenção dos diferentes tipos de fosfatos no meio pode ser atribuída aos parâmetros reacionais como: tipo de reagentes, temperatura, pH do meio, tempo de reação e precipitação. A primeira e a segunda rotas investigadas resultaram na formação de diferentes fases de fosfatos de cálcio.

Enquanto a primeira rota de síntese indicou a presença de β -TCP juntamente com $\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6$, a segunda rota apresentou além da fase β -TCP, a formação de β - $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$. A terceira rota estudada, utiliza o sal $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, obtido da reação do ácido nítrico com a casca de ovo. Essa rota foi capaz de produzir apenas a fase β -TCP no meio reacional. Do ponto de vista de processo para a síntese de biomateriais, a terceira rota foi a mais adequada, pois permite a produção de uma fase única de fosfato de cálcio no meio (β -TCP).

Vale ressaltar que três dos quatro pesquisadores (José Brant de Campos, Marilza Sampaio e Bruno Cavalcante Di Lello) que desenvolveram o trabalho evidenciado acima [11], efetuaram junto ao Instituto Nacional da Propriedade Industrial (INPI), no ano de 2009,

o pedido de patente intitulado “*Síntese de Hidroxiapatita Utilizando como Precursor Carbonato de Cálcio de Origem Biológica (1,2,3)*” [21]. O processo encontra-se atualmente em fila de espera para a devida avaliação pelo órgão competente.

1.3.Síntese pelo Método Sol-Gel

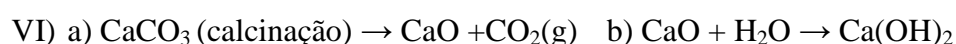
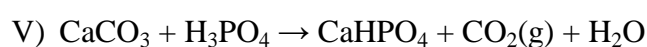
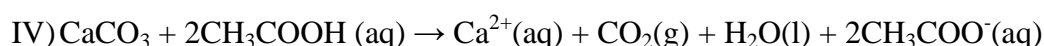
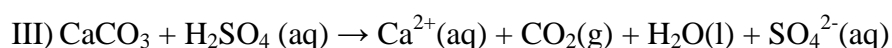
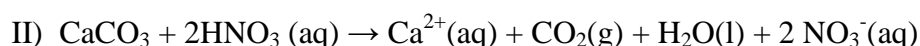
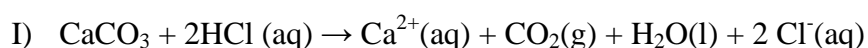
Nada mais correto do que encerrar esse capítulo, mostrando desde a produção do material com o qual se trabalha, ou seja, a partir da síntese de hidroxiapatita oriunda de cascas de ovos de galinha. Como descrito por Marilza Sampaio *et al* em [17], devido à grande aplicabilidade que possui, nosso material de estudo, tem sido objeto de várias pesquisas, tanto no campo de desenvolvimento de novos materiais, quanto na área de suas tecnologias de fabricação.

Sendo assim, diversos métodos de síntese de hidroxiapatita têm sido investigadas, dentre alguns podemos citar: a precipitação, método de fluxo, pirólise, técnica hidrotérmica, eletro-cristalização, liofilização, irradiação por micro-ondas e o método sol-gel [17].

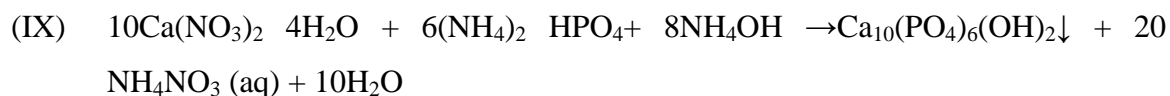
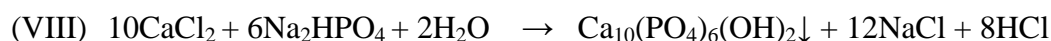
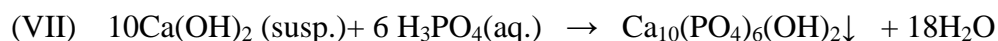
Na pesquisa citada acima, os autores aplicam o método sol-gel à síntese de hidroxiapatita, já que segundos os mesmos [17], este método apresenta algumas vantagens em relação aos outros métodos, como por exemplo: condições reacionais de baixas temperaturas sem utilização de vácuo e alta pureza dos produtos obtidos. Além disso, os produtos obtidos via a utilização do método sol-gel possuem uma granulometria de cristais cujo tamanho varia do submícron ao nanometro, o que favorece sua utilização como biomaterial e também como catalizador.

Os pesquisadores utilizaram uma reação sol-gel (com controle de pH, temperatura, tempo de envelhecimento das soluções, etc.), junto com o tratamento térmico dos produtos precipitados no meio aquoso.

As reações químicas usadas para a solubilização da casca de ovo no trabalho destes autores foram:



As reações para a síntese de hidroxiapatita (etapa 2) a partir dos precursores de íons cálcio, como as reações mostradas logo abaixo, também foram testadas ao longo do desenvolvimento do estudo [17]:



O método empregado nesta pesquisa foi uma continuação de um estudo desenvolvido anteriormente (2012), onde a metodologia de síntese foi modificada para o método sol-gel. De forma resumida, apresentaremos os procedimentos que foram realizados até o final do ano de 2012. Pesquisou-se diferentes rotas para a obtenção de um precursor contendo a espécie Ca^{2+} entre os anos de 2011 e 2012, a partir do aproveitamento da casca de ovo de galinha (reações I até IX, expostas acima). De início, verificou-se a viabilidade termodinâmica, cinética e técnica das reações envolvidas. O CaCO_3 em todas as reações é proveniente da moagem da casca de ovo [17].

Após o estudo detalhado das reações, verificou-se que a rota mais adequada é a que utiliza o $\text{Ca}(\text{OH})_2$ em presença de ácido fosfórico em meio amoniacal (ilustrada na equação VII). Foi observado que a reação em pH entre 10 e 11 e com relação $\text{Ca/P} = 1,67$ produziu os melhores resultados, com a identificação da fase hidroxiapatita pura no produto reacional.

Os pós produzidos pelos diferentes métodos foram tratados termicamente nas temperaturas de 600 °C, 800 °C, 1000 °C. Após o tratamento térmico, os pós foram analisados por técnica de difração de raios-X (DR-X), caracterizando a hidroxiapatita produzida.

A partir da melhor rota estabelecida, foi adotada, em 2014, a seguinte metodologia para a obtenção e posterior caracterização de hidroxiapatita oriunda da casca do ovo da galinha [17]:

- Síntese do composto hidroxiapatita pelo método sol-gel;
- Separação e secagem do precipitado do meio reacional;
- Tratamentos térmicos do precipitado a diferentes temperaturas, entre 600 °C e 1000 °C;
- Caracterização dos pós obtidos a partir de DR-X, MEV, B.E.T. e medição de tamanho de partícula;
- Análise do efeito da mudança da metodologia de síntese por precipitação, feita no estudo anterior, para a metodologia sol-gel, sobre a morfologia, cristalinidade e tamanho de partícula do produto.

Uma vez tendo obtido os pós provenientes da pesquisa acima, buscou-se produzir corpos de prova com esse material particulado de hidroxiapatita, afim de realizar-se as medições de microdureza Vickers sobre a superfície dos mesmos.

1.4. Propriedades Mecânicas

Afim de concluir este capítulo, destacam-se a seguir algumas pesquisas referentes a medição de propriedades mecânicas de hidroxiapatitas, o que mais uma vez, vem expor a relevância do presente trabalho.

Timothy P. Hoepfner e E. D. Case [15], estudam a influência da microestrutura da hidroxiapatita sinterizada nas suas medidas de dureza. Medidas de dureza Vickers foram realizadas pelos autores em corpos de prova de monofásicos de hidroxiapatita sinterizada contendo uma fração de volume de porosidade, p , na faixa de 0,02 a 0,31 e tamanho médio de grão entre 1,7 μm e 7,4 μm .

O comportamento da dureza Vickers contra a porosidade dos corpos de prova de hidroxiapatitasinterizada foi descrito com sucesso pela seguinte função exponencial da porosidade:

$$H_V = H_0 \exp(-bp)$$

(1)

Onde, o valor de ajuste por mínimos quadrados da dureza para porosidade zero H_0 e a constante b foram $6,00 \pm 0,7$ GPa e 6,03 respectivamente.

A equação (1) foi considerada, pelos autores, consistente com o modelo de área mínima de sólido proposto por Rice [22]. Em oposição a forte dependência da dureza em relação à porosidade, não se verificou uma evidente tendência da dureza como função do tamanho de grãos para a faixa de tamanho de grãos considerada no estudo destes pesquisadores.

Em seus estudos sobre síntese, sinterização e propriedades mecânicas em nanocompósitos de hidroxiapatita, M. Aminzare *et al* [16], analisaram duas hidroxiapatitas diferentes baseadas em compósitos reforçados com nanocristais de óxidos cerâmicos, onde nanopartículas de alumina (Al_2O_3) e titânia (TiO_2) como fases secundárias contribuíram para uma melhor densificação, um melhor comportamento mecânico das apatitas e, posteriormente, na decomposição das mesmas nas fases tricálcios fosfatos (TCP) em elevadas temperaturas.

Elevando-se a densidade relativa das apatitas usando nanopartículas contribuiu para aprimorar a resistência à flexão em mais de 40 % e 27 % em comparação com a hidroxiapatita pura e aumentou a dureza de 2,52 para 5,12 (compósito de Al_2O_3) e 4,21 (compósito de TiO_2) GPa, respectivamente.

Análises em microscópio eletrônico de transmissão (MET), microscópio eletrônico de varredura (MEV) e difração de raios-x (DRX) foram empregadas afim de se estudar as

morfologias, superfícies de fratura e composição de fases, respectivamente. Por fim, os autores concluem que o estudo morfológico a análise micro estrutural confirmam o que exposto na difração de raio-x em diagramas de densidade relativa.

Já os pesquisadores Oleg Prokopiev e Igor Sevostianov do departamento de engenharia mecânica da Universidade Estadual do Novo México, nos Estados Unidos, realizaram um estudo referente a dependência das propriedades mecânicas de hidroxiapatitas sinterizadas em relação à temperatura de síntese.

Neste estudo, hidroxiapatita pura foi obtida pelo método de precipitação mais comum, baseado na mistura de suspensão aquosa de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (hidróxido de cálcio) com a solução de fosfato de amônia $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$. A quantidade de reagentes (razão molar de hidróxido de cálcio para fosfato de amônia) foi de 1,67 de acordo com a razão estequiométrica Ca/P de hidroxiapatita.

Corpos de prova foram uniaxialmente compactados por uma prensa hidráulica usando 20 MPa dentro de uma matriz cilíndrica de 38 mm de diâmetro. A sinterização dos mesmos foi realizada em um forno programável em uma faixa de temperatura de 1140 °C a 1340 °C.

A análise de raio-x dos corpos de prova revelou a presença da fase α -TCP para toda a faixa de temperatura de sinterização. Já a densidade relativa dos mesmos (ρ/ρ_0) variou na faixa de 32-36 % baseada na densidade teórica de hidroxiapatita ($\rho_0 = 3,156 \text{ g/cm}^3$). O processo de sinterização revelou uma densificação significativa dos corpos de prova na faixa de temperatura de 1140 °C a 1220 °C, acima dessa faixa a densidade permaneceu praticamente a mesma.

No que tange às propriedades mecânicas, os módulos de Elasticidade ou Young e o módulo de cisalhamento foram experimentalmente medidos afim de correlacionar os resultados com temperatura de sinterização dos corpos de prova em termos das mudanças na microestrutura.

Foi observado que os módulos de Elasticidade ou Young e o módulo de cisalhamento (isotrópicos) aumentaram com a temperatura de sinterização e um tipo de patamar foi observado entre 1220 °C e 1280 °C. A temperatura de 1280 °C revelou-se como uma fronteira térmica, após a qual a microestrutura e as propriedades mecânicas sofreram alterações significantes.

O coeficiente de Poisson variou muito pouco em relação a temperatura de sinterização dentro da faixa de 1140 °C a 1280 °C. Após a temperatura de 1280 °C, o coeficiente de Poisson exibiu um forte decréscimo.

Pode ser concluído que as propriedades elásticas dos corpos de prova de hidroxiapatita formados por compressão a 20 MPa são próximas àquelas do osso cortical ($E = 18,6 - 20,7$ GPa, $\nu = 0,28$ [23-25]), considerando corpos de prova sinterizados dentro da faixa de 1140 °C a 1200 °C.

E finalmente, o teste de compressão revelou um salto na carga máxima para os corpos de prova sinterizados a temperatura igual ou maior do que os 1280 °C. Estando este fato relacionado ao tipo de variação que ocorre na microestrutura dos mesmos.

Esta relevante pesquisa nos mostra como as propriedades mecânicas de corpos de prova de hidroxiapatita são sensíveis às variáveis dos processos de desenvolvimento dos mesmos, e algumas conclusões específicas foram alcançadas. Por exemplo, a elevação da temperatura de síntese compreende também a um substancial crescimento de grão. O efeito desse fenômeno sobre as propriedades mecânicas dos corpos de prova é oposto ao de diminuição dos poros.

A partir dos dados experimentais conclui-se que entre as temperaturas de 1220-1280 °C esses processos se auto compensam, o que explica a existência dos patamares observados para os módulos de Young e cisalhamento, e para a carga máxima de compressão. Em temperaturas mais elevadas, os efeitos relacionados às mudanças na porosidade se sobrepõem àqueles causados pelo crescimento de grãos sobre as propriedades mecânicas da hidroxiapatita. Em sequência, destacam-se importantes características da principal propriedade mecânica trabalhada nesta pesquisa, a dureza.

1.4.1. Dureza

Segundo Willian D. Callister Jr. [27], dureza é uma propriedade mecânica que mede a resistência que um material oferece a sofrer uma deformação plástica localizada, por exemplo, uma pequena impressão ou um risco em sua superfície. No início, os ensaios de dureza eram baseados em minerais naturais, com uma escala construída unicamente na capacidade de um material riscar outro mais macio que ele. Sendo assim, foi desenvolvido um sistema qualitativo e de certa forma arbitrário de indexação de dureza, a chamada escala Mohls, a qual varia de 1 a 10, sendo 1 o índice associado à extremidade mais macia da escala (para o talco) e 10, o índice associado àquela extremidade mais dura (para o diamante).

Ao longo dos anos, foram desenvolvidas técnicas de medição de dureza, nas quais um pequeno penetrador ou indentador é forçado contra a superfície do material a ser ensaiado, sob condições de carga e taxa de aplicação. Faz-se em seguida, a medição da profundidade ou do tamanho da impressão final, e esta é relacionada a um número índice de dureza. Quanto mais macio é o material, maior e mais profunda é a impressão causada sobre sua superfície, e menor será o índice de dureza [27].

Os ensaios ou testes de dureza são mais utilizados do que qualquer outro ensaio mecânico, haja vista que são simples e baratos, normalmente não exigem maiores preparações para os corpos de prova e os equipamentos dos ensaios são relativamente baratos. O ensaio não é destrutivo, ou seja, o corpo de prova pode ser reutilizado após o teste, e ainda, pode-se frequentemente, estimar outras propriedades mecânicas a partir dos dados obtidos nos ensaios de dureza, tais como: limites de resistência a tração, coeficientes de tenacidade à fratura e módulos de elasticidade [27].

Em sequência, encontram-se as quatro escalas de medição de dureza e microdureza mais utilizadas dentro da engenharia como um todo:

1.4.1.1. Dureza Rockwell

Os ensaios de dureza Rockwell, constituem o método mais utilizado para medição de dureza, por serem os mais simples de se executar e não exigirem quaisquer habilidades especiais para sua realização. Diferentes escalas podem ser utilizadas a partir de combinações possíveis de penetradores com cargas distintas, as quais permitem o ensaio de praticamente todos os metais e ligas, dos mais duros aos mais macios. Os penetradores são esferas de aço endurecidas com diâmetros de 1/16, 1/8, 1/4 e 1/2 polegada, e um penetrador de cônico de diamante (Brale), que é utilizado para materiais mais duros [27].

Com esse sistema, um número de índice de dureza é determinado pela diferença de profundidade de aplicação que resulta da aplicação de uma carga inicial menor e em seguida por uma carga principal maior. A utilização dessa carga menor aumenta a precisão do ensaio e com base na magnitude de ambas as cargas, tem-se dois tipos de ensaios: Rockwell e Rockwell superficial. Para o Rockwell, a carga menor vale 10 kgf, enquanto que as cargas principais são de 60, 100 e 150 kgf. No caso do Rockwell superficial, a carga menor é de 3 kgf e as principais são de 15, 30, 45 kgf. Os ensaios superficiais são realizados frequentemente para corpos de prova que sejam mais finos e delgados [27].

Ao especificar durezas Rockwell e Rockwell superficial, tanto o número de índice de dureza, quanto os símbolos das escalas devem ser devidamente indicados. Designa-se a escala, de uma forma geral, por HR seguido pela identificação da escala apropriada. Por exemplo, 80 HRB indica uma dureza Rockwell de 80 na escala B e 60 HR30W, representa uma dureza superficial de 60 na escala 30W [27].

Em cada escala, a dureza pode variar até 130; contudo, a medida que os valores de dureza se encontram acima de 100 ou caem abaixo de 20 em qualquer escala, eles se tornam muito imprecisos, e uma vez que as escalas apresentam alguma superposição.

Em tais casos, é melhor utilizar a próxima escala mais dura ou mais macia, conforme seja mais adequado [27].

Imprecisões também são decorrentes do fato do corpo ensaiado ser muito fino em situações onde a impressão é feita muito próxima a aresta da mesma, ou no caso em que são realizadas duas impressões muito próximas uma da outra. A espessura do corpo de prova deve ser de pelo menos dez vezes a profundidade da impressão, enquanto deve ser feita a reserva de no mínimo três diâmetros da impressão entre o centro de uma impressão até a aresta do corpo de prova, ou até o centro de uma segunda impressão. Somando-se a isso, não é recomendado o ensaio com corpos de prova empilhados. Por fim, a precisão ainda é dependente do fato da impressão ser ou não ser realizada sobre uma superfície lisa e plana [27].

1.4.1.2. Dureza Brinell

Assim como nas medições de dureza rockwell, nos ensaios de dureza Brinell existem penetradores esféricos e duros que causam uma plastificação localizada (impressão) na superfície do metal a ser testado. O diâmetro do penetrador de aço endurecido ou carbeto de tungstênio é de 10,0 mm e os padrões de carga variam de 500 kgf a 3000 kgf, em incrementos de 500 kgf. Durante um ensaio, a carga é mantida invariável por um determinado tempo (entre 10 e 30 s). O índice de dureza Brinell (HB), é uma função tanto da intensidade da carga aplicada como do diâmetro da impressão resultante. Este diâmetro é medido com um microscópio especial de baixa potência, utilizando-se uma escala da própria ocular. Sendo assim, o diâmetro é então convertido ao número apropriado HB com auxílio de um gráfico. Com essa técnica de ensaio aplica-se apenas uma escala [27].

As exigências para a espessura máxima dos corpos de prova, como também das posições das impressões em relação às arestas dos mesmos e o espaçamento mínimo entre as impressões, são as mesmas da técnica Rockwell. Além disso, exige-se uma impressão bem definida, o que obriga a superfície de impressão estar lisa e plana para que o teste seja bem executado [27].

1.4.1.3. Microdurezas Vickers e Knoop

Duas outras técnicas de dureza também bastante utilizadas são as de microdureza (assim conhecidos por conta dos pequenos valores de cargas que são aplicadas pelos penetradores e também pelo pequeno tamanho que estes possuem) Knoop e Vickers. Para cada ensaio, um penetrador ou indentador muito pequeno de diamante, com uma geometria piramidal, é forçado contra a superfície do corpo de prova. As cargas aplicadas são muito menores que nas técnicas Rockwell e Brinell, variando de 1 a 1000 gf.

A impressão resultante é observada com auxílio de um microscópio, medida e então convertida em um dado índice. Pode ser requerida uma preparação cuidadosa da superfície do corpo de prova, sendo necessários lixamentos e/ou polimentos, para garantir uma impressão bem definida e conseqüentemente se tenha maior precisão na medida [27].

Os índices de dureza Knoop e Vickers são designados por HK e HV respectivamente, e as escalas para ambas as técnicas são aproximadamente equivalentes. Ambos os métodos são adequados para medição de dureza em pequenas regiões selecionadas dos corpos de prova [27]. A microdureza Knoop é mais utilizada para medição em cerâmicas com elevado grau de fragilidade, ou seja, tendência muito baixa a um comportamento plástico e a Vickers para cerâmicas com comportamento plástico maior, menos frágeis que as anteriormente citadas, como é o caso da hidroxiapatita.

Existem outras técnicas de medição de dureza, por exemplo, a microdureza ultrassônica, os ensaios de dureza dinâmica (Escleroscópio), com durômetro (para polímeros), e de dureza ao risco [27].

Porém, teve-se o cuidado de descrever neste trabalho, apenas as quatro técnicas que ainda são as mais utilizadas em engenharia convencional e científica, tendo em vista também, o fato de se aplicar no presente estudo, um destes métodos mais amplamente trabalhados, a microdureza Vickers, a qual será explorada um pouco mais a fundo no tópico abaixo.

Falando de forma mais específica e aprofundada da técnica Vickers de medição de dureza, pode-se destacar, primeiramente, a geometria piramidal do penetrador que possui uma base quadrática e ângulos entre suas faces de 136 ° (figuras 4, 5 e 6). O ensaio de microdureza Vickers deve ser aplicado em uma superfície devidamente polida e pode ser calculada através da equação abaixo [29]:

$$HV = \frac{F'}{A} = \frac{F'}{C_p L^2} \quad (2)$$

Onde, F' representa a carga aplicada em quilograma-força (kgf), A é a área superficial de impressão em mm^2 , L é o comprimento da impressão ao longo do maior eixo em mm e C_p é um fator de correção relacionado ao formato do penetrador (idealmente 0,539258) [29].

O penetrador Vickers cria uma impressão final quadrada, a partir da qual os comprimentos das duas diagonais projetados na superfície são medidos. O cálculo para dureza Vickers é feito a partir da carga aplicada à área de contato das quatro faces não deformadas do penetrador [29].

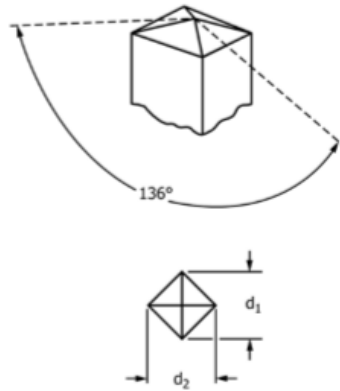


Figura 2 – Ilustração da geometria do indentedor Vickers [28].



Figura 3 – Indentedor Vickers [29].

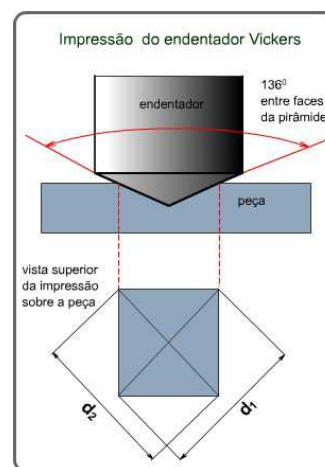


Figura 4 - Atuação do indentedor Vickers [29].

No que tange as medidas de microdureza Vickers realizadas, pode-se destacar a indicação da fórmula que o manual [30] do equipamento utilizado (descrito no próximo capítulo) nesta pesquisa para o cálculo da microdureza Vickers:

$$HV = \frac{1,8544 \times F \text{ kgf}}{d^2 \text{ mm}^2} \quad (3)$$

Onde, F é a força aplicada pelo indentedor em kgf e d é a média aritmética das diagonais d_1 e d_2 em mm. A fórmula acima será utilizada para o cálculo da propagação de erro associada à medição da microdureza Vickers, para isso, utilizaremos a metade da menor divisão da ocular de medição, ou seja, $\pm 0,0005$ mm, para os erros nas medidas das diagonais d_1 e d_2 e conseqüentemente, o erro na média destas diagonais (d) e das medidas de microdureza Vickers, serão calculadas pela expressão de propagação de erros dada a seguir [31]:

$$\sigma f = \sqrt{\left(\frac{\partial f}{\partial x_1}\right)^2 (\sigma x_1)^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial x_2}\right)^2 (\sigma x_2)^2 + \dots + \left(\frac{\partial f}{\partial x_n}\right)^2 (\sigma x_n)^2} \quad (4)$$

Onde, f é uma função de n variáveis, ou seja, $f(x_1, x_2, x_3, \dots, x_n)$, σ_x é o erro associado a cada variável a ser medida e σ_f é o erro da função f a ser calculada. Todos estes resultados estão expostos no capítulo seguinte.

1.4.2. Conversões entre Escalas de Dureza

Vale ressaltar ainda, a questão da conversão entre as escalas de medida de dureza. Pois bem, o leitor pode ter notado que já foi destacado o fato de que se deve ter cuidado ao se fazer estas tais conversões, visto que a dureza não é uma propriedade bem definida dos materiais, e devido as diferenças experimentais existentes entre as diversas técnicas, não foi desenvolvido um sistema abrangente de conversão entre as escalas [27].

Os dados de conversão de dureza foram determinados experimentalmente, e observou-se que eles são dependentes do tipo e das características dos materiais. Os dados de conversões mais confiáveis que existem são para os aços. Dessa forma, deve-se tomar muito cuidado ao tentar extrapolar dados de conversão de um material para outro qualquer [27].

Na figura 5, logo abaixo, está ilustrada a comparação entre as principais escalas de dureza mencionadas.

Os dados são referentes aos aços e mostram a confrontação que pode ser feita entre as diferentes escalas em que se medem, normalmente, as durezas destes materiais (aços).

O gráfico da figura 5, menciona ainda outras ligas e materiais, porém, não se consegue fazer uma comparação de valores mais adequada entre as escalas de dureza para estes materiais, somente consegue-se essas relações, de forma razoável, para os aços que estão indicados na própria figura.

Sendo assim, como já mencionado anteriormente, relacionar e/ou converter escalas de medida de dureza é algo que deve ser evitado. Ao invés disso, caso se queiram obter medidas de dureza/microdureza em mais de uma escala de medição, devem-se realizar os diferentes ensaios apropriados a cada uma destas escalas.

Do contrário, convertendo-se as medições, não haverá quaisquer garantias de exatidão nos dados de dureza/microdureza obtidos.

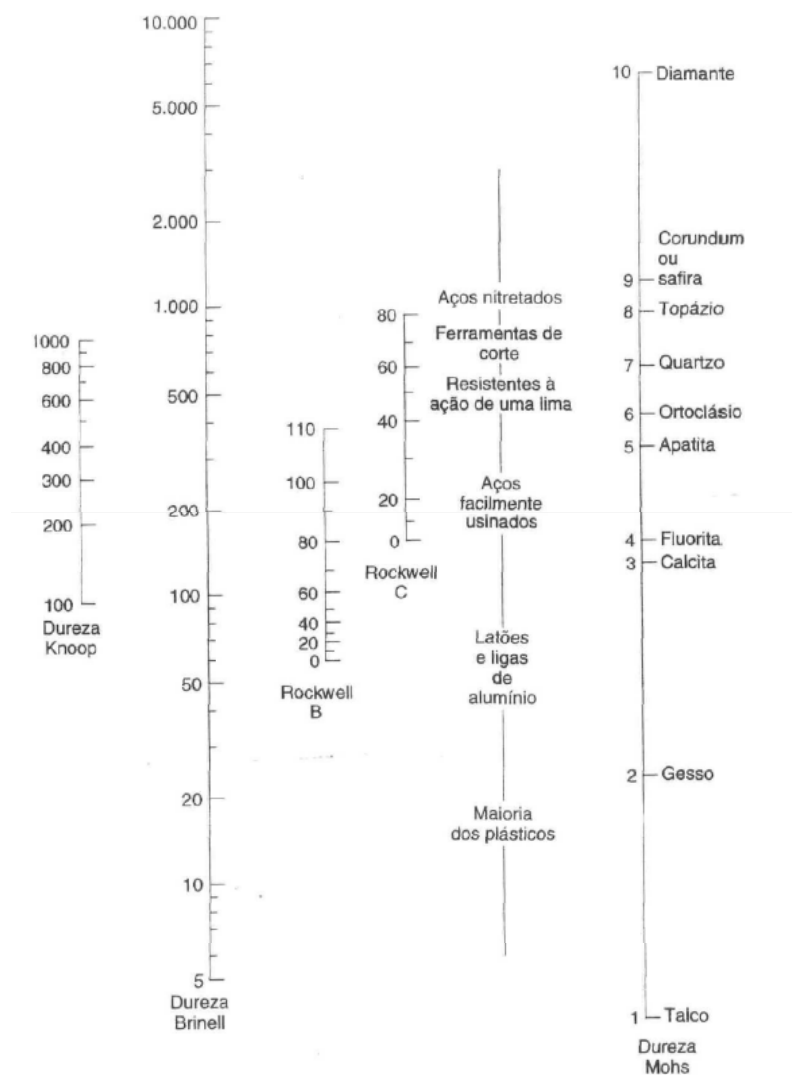


Figura 5 – Comparação entre escalas de medida de dureza para os aços [27].

1.5. Coeficiente de Tenacidade à Fratura

Os autores Anstis e Braun pesquisaram o cálculo do coeficiente de tenacidade à fratura (K_{IC}) através do ensaio de microdureza Vickers. Uma das técnicas que pode ser utilizada para determinar o K_{IC} é uso da medida do comprimento das trincas radiais produzidas pela penetração do indentador na amostra, onde o comprimento de trinca c pode ser relacionado com a carga de penetração P' [29].

O fator de intensidade de tensão K_I caracteriza a quantidade de tensão próximo da extremidade da trinca, que é a mesma para todos os comprimentos de trincas e é dado pela expressão:

$$K_I = k \frac{P'}{c^{3/2}} \quad (5)$$

Onde k é um fator associado à geometria do indentador e também ao termo $\left(\frac{E}{H}\right)^{1/2}$.

Sendo assim, é dado por:

$$k = \xi_0 \cdot \cotg(\phi) \cdot \left(\frac{E}{H}\right)^{1/2} \quad (6)$$

Onde E é o módulo de elasticidade do material, H é a medida de dureza, ϕ é a metade do ângulo entre as faces do indentador e ξ_0 é uma constante adimensional. Considerando um comprimento de tínica crítico, pode-se igualar o fator de intensidade de tensão a tenacidade à fratura, então substituindo (6) em (5) temos [29]:

$$\begin{aligned} K_I &= K_{Ic} \\ &= \xi_0 \cdot \cotg(\phi) \cdot \left(\frac{E}{H}\right)^{1/2} \frac{P_I}{c^{3/2}} \end{aligned}$$

(7)

ou:

$$K_I = K_{Ic} = \xi \left(\frac{E}{H}\right)^{1/2} \frac{P}{c^{3/2}}$$

(8)

Onde, $\xi = \xi_0 \cdot \cotg(\phi)$ é uma constante que depende da geometria do penetrador e vale $0,016 \pm 0,004$ para a ponta do indentador Vickers.

1.6. Difração de Raios X

Descoberto em 1912, a partir de experiências para investigar a estrutura dos cristais, o método de difração de raios X é um dos métodos mais clássicos utilizados na caracterização de materiais até os dias de hoje [32].

O fenômeno da difração ocorre, essencialmente, devido a certas relações de fase existentes duas ou mais ondas [33]. As diferenças no comprimento do trajeto percorrido levam à essas diferenças de fase, e essas diferenças produzem uma mudança na amplitude da onda resultante.

Esse efeito é o que ocorre no fenômeno da difração. As diferenças no comprimento do percurso de vários raios surgem naturalmente quando se considera um cristal que difrata raios X [33].

Em um dado cristal, os átomos estão dispostos em um conjunto de planos paralelos espaçados por uma distância d , formando um arranjo tridimensional de longo alcance atômico. Quando um feixe raios paralelos e de comprimento de onda λ incide sobre um cristal formando um ângulo θ com o plano cristalino em si, pode-se definir um feixe difratado, como sendo um feixe composto por um grande número de raios espalhados que sofreram interferência construtiva (figura 6) [33].

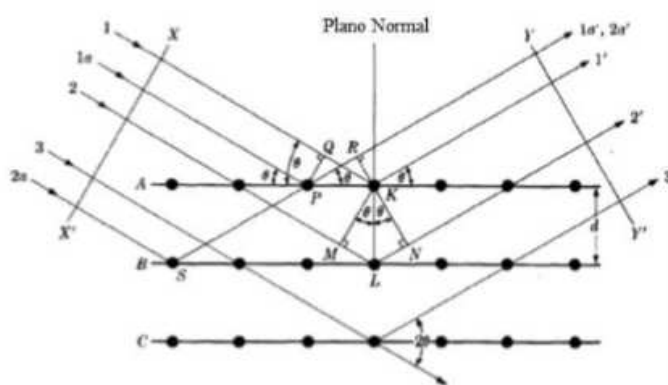


Figura 6– Difração de raios X em um cristal.

No ano de 1913, Willian Henry Bragg apresentou uma teoria para os feixes de raios X difratados por um cristal. Bragg relacionou o comprimento de onda, a distância entre os planos que contém os átomos e o ângulo de desvio do feixe incidente. Em um material cristalino, o fenômeno da difração de raios X, ocorre nas direções de espalhamento que satisfazem essa teoria, chamada “Lei de Bragg” [33].

Esta lei exhibe a condição essencial que deve ser cumprida para que ocorra difração de raios X, ou seja, a interferência construtiva da radiação proveniente de planos sucessivos separados pela distância d , ocorre quando a diferença de caminho para os feixes incidente e difratado é $2d\text{sen}\theta$, e igual a um número inteiro de comprimentos de onda (λ) [33]:

$$2d\text{sen}\theta = n \lambda \quad (9)$$

Onde, n é a chamada ordem de difração e igual a 1,2,3...; θ é o ângulo medido a partir do plano de átomos onde ocorre a difração, denominado de ângulo de Bragg.

1.6.1. Método de Rietveld

O método de Rietveld permite o ajuste de um difratograma a um padrão difratométrico, possibilitando assim a extração de informações da estrutura cristalina e também informações analíticas dos materiais. Ao contrário de outros métodos existentes na época (final da década de 70), baseados na integração da intensidade de picos característicos de fases, o método desenvolvido por Hugo Rietveld se baseia na simulação de todo o difratograma em si.

O procedimento permite refinar não só os parâmetros geométricos das fases presentes como nos métodos anteriormente existentes, mas também, consegue considerar as características cristalográficas e outros parâmetros dos materiais [32].

Ao analisar uma plotagem típica de um refinamento que usa o método de Rietveld, os dados de intensidade observados y_i são apresentados no campo superior, como apresentado na figura 9. A diferença entre as intensidades dos pontos observados e calculados é mostrada no campo médio.

As pequenas barras verticais no campo inferior indicam as posições das possíveis reflexões de Bragg de cada fase presente no material da amostra, como pode ser observado na figura 7, logo adiante [32].

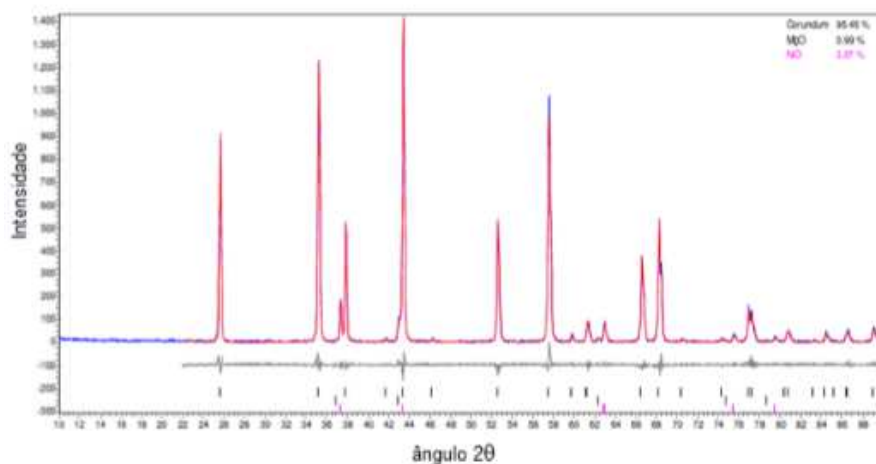


Figura 7 – Plotagem típica de refinamento pelo método de Rietveld [32].

Durante o refinamento pelo método de Rietveld, um conjunto de parâmetros variáveis é calculado e refinado em relação aos dados digitalizados do difratograma obtido experimentalmente [32]. Estes parâmetros são divididos em dois grupos, os que pertencem a cada fase e aqueles parâmetros que são globais.

Os pertencentes a cada fase são: fator de estrutura, fator de escala, parâmetros de espessura do padrão da amostra, parâmetros de rede, orientação preferencial, tamanho de cristalito e microtensão, e extinção. Já os parâmetros globais são os seguintes: 2θ-zero, perfil instrumental, assimetria de perfil, background, deslocamento da amostra, transparência da amostra e absorção [32].

Todos esses parâmetros permitem calcular, através de um algoritmo, um padrão difratométrico adequado à fase que se quer analisar, o qual será comparada com o difratograma experimental [32].

Sendo assim, o método de Rietveld consiste em um método iterativo que envolve o refinamento de um difratograma a partir do ajuste de um padrão difratométrico, registrado na forma digitalizada, de uma amostra experimental simples ou com várias fases. Neste ajuste do difratograma, o valor numérico da intensidade y_i é obtido a partir de milhares de passos angulares, e o ajuste é então realizado pelo método dos mínimos quadrados para todos os y_i simultaneamente, a partir da minimização da diferença entre as intensidades medidas e calculadas, S_y [32]:

$$S_y = \sum_{i=1}^n w_i (y_i - y_{ci})^2 \quad (10)$$

Onde, w_i é o peso de cada intensidade dado por $w_i = 1/y_i$; y_i é a intensidade observada na i -ésima iteração, e y_{ci} é a intensidade calculada na i -ésima iteração. Cada um dos picos presentes no padrão difratométrico possui características como altura, posição e área de integração proporcional à intensidade de Bragg, I_{hkl} , sendo h , k , l os índices de Miller (notação utilizada para identificar direções e planos cristalinos). A intensidade de Bragg, é a quantidade fundamental do refinamento microestrutural do difratograma [32].

Sobre o software TOPAS, utilizado para refinamento dos difratogramas, pode-se destacar que o mesmo usa o método de Rietveld citado acima, baseado nos chamados parâmetros fundamentais, que são: características cristalográficas do banco de dados do Instituto Fiz Karlsruhe da Alemanha, a geometria do goniômetro e a característica da fonte de raio-X.

1.7. Análise Termogravimétrica

A análise termogravimétrica (ATG) pode ser entendida como a técnica termoanalítica que acompanha a variação de massa da amostra em função do tempo ou da temperatura [34].

Já a termogravimetria diferencial (TGD) é a derivada da (ATG), ou seja, é análise onde a derivada da massa em relação ao tempo (dm/dt) é registrada em função do tempo ou da temperatura [34].

Pode-se dizer que o equipamento de análise termogravimétrica é composto, basicamente, pela chamada termo-balança em conjunto com outros equipamentos auxiliares.

É evidente que o equipamento pode mudar de configuração de um fabricante para outro, mas os fundamentos de funcionamento de todos eles são os mesmos. A termo-balança é um instrumento que permite a pesagem contínua de uma amostra em função da temperatura, ou seja, à medida que ela é aquecida ou resfriada [34].

Os principais componentes de uma termo-balança são: balança registradora, forno, suporte de amostra e sensor de temperatura, programador de temperatura do forno, sistema registrador e controle da atmosfera do forno [34].

A figura 8, apresenta um esquema de um equipamento de termogravimetria genérico, seus principais componentes e estrutura geral.

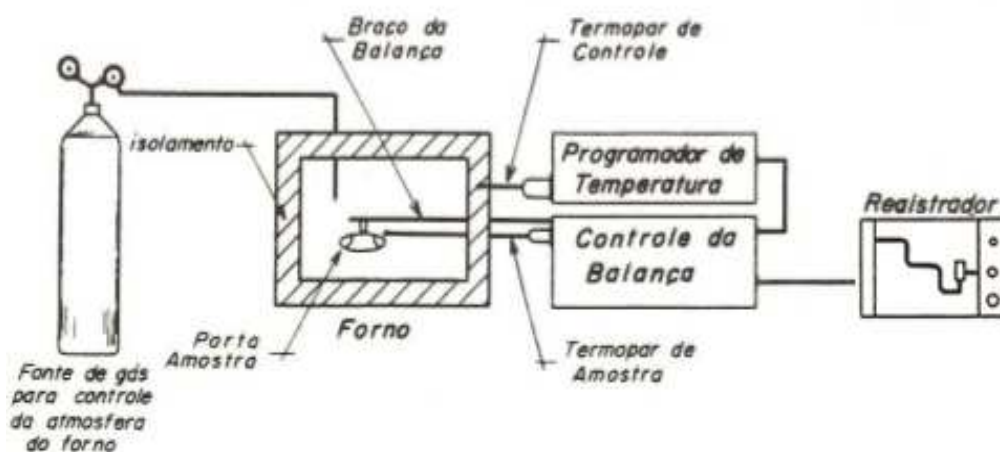


Figura 8 – Esquema de um equipamento de análises termogravimétricas [35].

Geralmente, a razão de aquecimento pode ir de $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ até $100^{\circ}\text{C}/\text{min}$, a depender do fabricante. A temperatura final vai depender do forno em si, podendo chegar a 2000°C e a sensibilidade da balança é de $1\mu\text{g}$, normalmente com capacidade de até 1g [34].

A seguir, faz-se uma breve apresentação sobre a técnica de microscopia eletrônica de varredura, já que este também foi um dos métodos utilizados para caracterizar micro estruturalmente os materiais trabalhados

1.8. Microscopia Eletrônica de Varredura

Um microscópio eletrônico de varredura (MEV) utiliza um feixe de elétrons no lugar de fótons utilizados em um microscópio óptico convencional, o que permite solucionar o problema de resolução relacionado com a fonte de luz branca [35]. Este detalhe quanto a fonte de emissão do equipamento, encontra-se ilustrado na figura 9, logo abaixo.

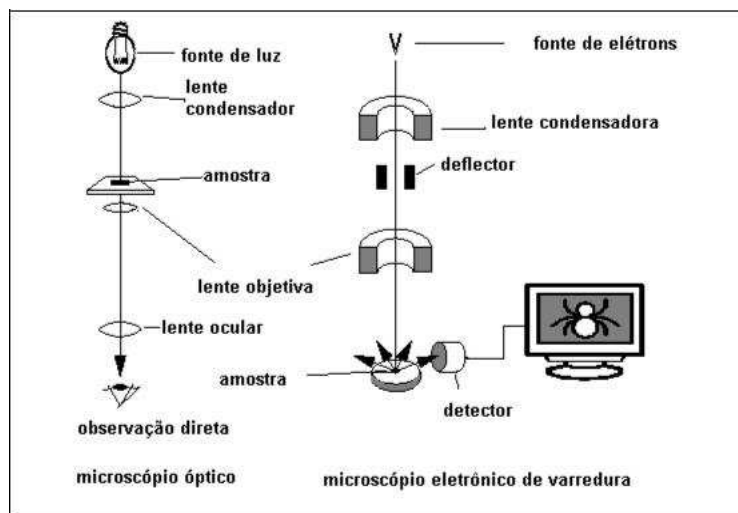


Figura 9 - Desenho esquemático comparativo entre MO e MEV [35].

Os equipamentos modernos permitem aumentos de 300.000 vezes ou mais, para a maior parte de materiais sólidos, conservando a profundidade de campo compatível com a observação de superfícies rugosas [35].

O MEV é um aparelho que pode fornecer rapidamente informações sobre a morfologia e identificação de elementos químicos de uma amostra sólida. Sua utilização é muito comum em biologia, odontologia, farmácia, engenharia, química, metalurgia, física, medicina e geologia. É um dos mais versáteis instrumentos disponíveis para a observação e análise de características microestruturais de objetos sólidos [35].

A principal razão de sua utilidade é a alta resolução que pode ser obtida quando as amostras são observadas; valores da ordem de 2 a 5 nanômetros são geralmente apresentados por instrumentos comerciais, enquanto instrumentos de pesquisa avançada são capazes de alcançar uma resolução menor do que 1 nm (Nagatani *et al*,1987) [35].

Outra característica importante do MEV é a aparência tridimensional da imagem das amostras, resultado direto da grande profundidade de campo. Permite, também, o exame em pequenos aumentos e com grande profundidade de foco, o que é extremamente útil, pois a imagem eletrônica complementa a informação dada pela imagem óptica [35].

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo, apresentam-se todos os métodos experimentais em conjunto com seus respectivos equipamentos utilizados, desde a produção dos corpos de provas usando as duas hidroxiapatitas em questão, até as medidas realizadas sobre as superfícies destes corpos de prova.

2.1. Prensagem dos Corpos de Prova para os Testes Preliminares

Com a finalidade de produzir os primeiros corpos de prova de hidroxiapatita sintetizada a partir de cascas de ovo de galinha, os quais foram destinados a testes preliminares (que serão expostos e discutidos no próximo capítulo) para determinação dos parâmetros experimentais que seriam usados na pesquisa, utilizou-se uma prensa hidráulica uniaxial modelo Contenco Pavitest. Nesta, foi aplicada uma força média de compressão de 4000 kgf durante 20 minutos, afim de formar os corpos de prova de hidroxiapatita que seriam utilizados na definição dos parâmetros experimentais.

Como o diâmetro da matriz cilíndrica de aço temperado 4340, era de 24 mm, pôde-se obter uma tensão média durante a prensagem de aproximadamente 86,8 MPa. Este primeiro processo de produção dos corpos de prova destinados aos testes preliminares de definição de parâmetros experimentais para determinação de microdureza Vickers da hidroxiapatita oriunda de cascas de ovos de galinha, forma realizados no Laboratório de Fabricação de Materiais Compósitos, do Departamento de Engenharia Química e Materiais da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC - Rio), em parceria como o professor Rogério Navarro.



Figura 10 – Corpo de prova de HAP, vista superior.



Figura 11 – Corpo de prova de HAP, vista lateral

2.2. Sinterização dos Corpos de Prova para os Testes Preliminares

Ainda durante essa fase inicial, os corpos de prova foram sinterizados durante duas horas à temperatura de 1000 °C, tendo sido aquecidos a partir da temperatura ambiente a uma taxa média de 10,7 °C por minuto, aproximadamente. O forno utilizado para sinterização dos corpos de prova foi um forno Mufla da marca Quimis do Laboratório HPLC da UNESA Campus João Uchôa, com auxílio da professora Marilza Sampaio (figura 12).

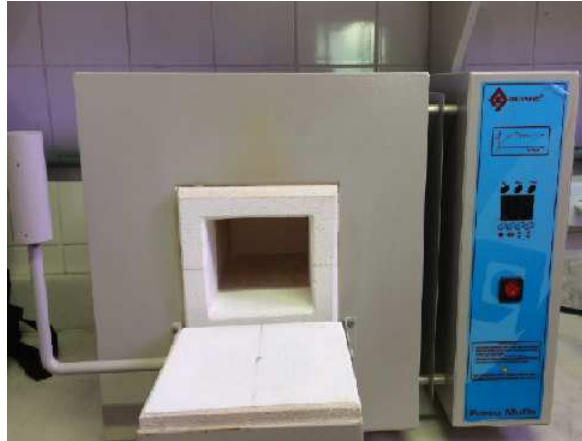


Figura 12 – Forno Mufla da Quimis.

Um destes dois corpos de prova produzidos (o que estava completamente íntegro após a sinterização) foi testado no microdurômetro da marca Panambra, modelo Pantec HDX-1000TM (figura 13), afim de definir o melhor (quanto à definição da impressão resultante deixada sobre a superfície do corpo) parâmetro de força a ser usado no penetrador/indentador.



Figura 13 – Microdurômetro, marca Panambra modelo Pantec HDX-1000TM.

2.3. Microdurômetro

Quanto ao microdurômetro utilizado para realizar as medições deste trabalho, segundo o manual do mesmo [30], temos as seguintes especificações técnicas:

1. Torre Motorizada Penetrador/Objetivas
2. Forças de Ensaio (gf): 10, 25, 50, 100, 200, 300, 500, 1000
3. Tempos de Estabilização (s): 5, 10, 15, 20, 25....60, em intervalos de 5 s

4. Ampliação

Objetiva	40 x	10 x
Ocular	15 x	15 x
Ampliação Total	600 x	150 x

5. Mínima Divisão

Ocular de Medição	0,001 mm
Mesa Coordenada	0,01 mm

6. Menor Divisão Real do Micrômetro: 0,025 μ m

7. Parâmetros do Penetrador

Penetrador	Vickers	Knoop
Ângulo entre as faces	136 ° \pm 15'	172° 30' C 15' e 130° \pm 30'

8. Range da Mesa de Coordenadas X: 15 mm e Y: 15 mm

9. Altura Máxima da Amostra: 80 mm

10. Alimentação: 220 AC \pm 10%, 60 Hz

11. Dimensões: 340x220x500 mm

12. Peso: 27 kg

O parâmetro de tempo de atuação do penetrador Vickers do microdurômetro foi de 15 segundos, já que a norma ASTM C1327 – 08 [28], indica que deve ser usado um intervalo de tempo de 10 a 15 segundos de atuação. Neste caso, decidimos por usar o tempo máximo de atuação do penetrador, afim de termos impressões definidas o máximo que pudéssemos, haja vista a falta de contraste que o material (hidroxiapatita) apresenta. Todo esse procedimento de determinação dos parâmetros experimentais a serem usados na pesquisa foram realizados no LACAM – Laboratório de Caracterização de Materiais, do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade do Estado do Rio de Janeiro (UERJ).

2.4. Lixamento para os Testes Preliminares

Antes de serem realizadas as medições de microdureza Vickers preliminares, a superfície do corpo de prova a ser testada, foi devidamente lixada com uma lixa Norton T223 granulometria 400 (figura 14).



Figura 14 – Modelo de lixa utilizada em todos os corpos de prova.

2.5. Procedimentos para as Medições de Microdureza Vickers

Tendo sido definido o parâmetro de 200 gf para a força aplicada pelo indentador, visto que foi o parâmetro que ocasionou uma impressão resultante mais bem definida dentre os testados (50 gf, 100 gf e 200 gf), e o tempo de aplicação da força tendo sido fixado em 15 segundos (com auxílio da norma já mencionada), novos corpos de prova de hidroxiapatita derivada de cascas de ovos de galinha e de hidroxiapatita comercial foram produzidos, afim de se ter dados para confrontação das medidas tomadas para o material produzido pelo grupo de pesquisa.

2.5.1. Prensagem dos Corpos de Prova

Dando continuidade à pesquisa com os parâmetros experimentais já definidos, produziu-se 6 (seis) corpos de prova de hidroxiapatita sintetizada a partir de cascas de ovos de galinha e 3 (três) corpos de prova de hidroxiapatita comercial. Para tanto, utilizou a prensa hidráulica uniaxial da fabricante M. Moutinho – Máquinas Operatrizes, Ferramentas em Geral e Abrasivos, modelo EVA 6052 (figura 15). A prensagens destes corpos de prova foram realizados no Laboratório de Análises Químicas e Processamentos Cerâmicos do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da COPPE/UFRJ com auxílio do professor Célso Albano da Costa Neto.



Figura 15 - Prensa Hidráulica modelo EVA 6052 da COPPE/UFRJ.

Para a conformação dos corpos de prova, utilizou-se uma matriz de aço 4340 com 15,20 mm de diâmetro (figura 16) e uma força de 4000 kgf durante 20 minutos, totalizando uma tensão média aplicada de aproximadamente 216,25 MPa. A elevação da tensão aplicada para a produção dos corpos de prova de HAP destinados a determinação da microdureza Vickers, em relação a tensão usada para os testes preliminares foi devida ao menor diâmetro da matriz utilizada nesta etapa (figura 16).



Figura 16 – Matriz de conformação dos corpos de prova.

2.5.2. Medições Geométricas e de Massa

Medidas das dimensões dos corpos de prova foram realizadas antes e depois do processo de sinterização dos mesmos, sendo utilizado para tanto, um paquímetro digital da marca LEE TOOLS, modelo 684132 (figura 17) e duas balanças conferiram as respectivas massas dos corpos de prova antes e pós sinterização, uma na COPPE/UFRJ, fabricante Shimadzu, modelo AUY 220 e outra da própria UERJ, marca Gehaka, modelo AG 200 (figuras 18 e 19) respectivamente.



Figura 17 – Paquímetro digital, modelo 684132.



Figura 18 – Balança utilizada na COPPE/UFRJ.



Figura 19 – Balança utilizada na UERJ.

2.5.3 Sinterização e Lixamento para Medições de Microdureza Vickers

A preparação dos corpos de prova envolveu novamente duas etapas: o procedimento de sinterização, o qual foi repetido, ou seja, realizado durante duas horas a temperatura de 1000 °C para todos os novos corpos de prova produzidos, com a mesma taxa média de aquecimento que o anterior, utilizando o mesmo forno Mufla já descrito e os lixamentos das superfícies dos corpos de prova antes dos ensaios de microdureza Vickers, que foram realizados com o mesmo modelo de lixa também mencionado anteriormente e ilustrada em conjunto com um dos corpos de prova na figura 20 a seguir.



Figura 20 – Lixamento das superfícies dos corpos de prova.

Em seguida os corpos de prova de hidroxiapatitas, oriunda das cascas de ovos de galinha e comercial, foram ensaiados no microdurômetro já descrito acima, no Laboratório de Caracterização de Materiais (LACAM) da UERJ. Os resultados experimentais obtidos, foram trabalhados estatisticamente, tal como serão apresentados no próximo capítulo.

2.6. Coeficiente de Tenacidade à Fratura

Foram utilizados para os ensaios de microdureza Vickers que podem proporcionar trincamento nas superfícies dos corpos de prova, dois corpos de prova. Um de cada tipo de hidroxiapatita (casca de ovo e comercial). Realizaram-se três indentações Vickers em cada um destes corpos de prova utilizando o microdurômetro do LACAM, já mencionado anteriormente. As indentações que buscaram causar trincas nas superfícies dos corpos de prova foram feitas com cargas de 300 gf, 500 gf e 1000 gf durante 30 s de aplicação do indentador em cada uma das superfícies [29]. As imagens de algumas destas indentações serão exibidas no capítulo seguinte.

2.7. Caracterização Microestrutural

Três procedimentos foram realizados afim de caracterizar estruturalmente os materiais e corpos de prova produzidos com os mesmos, foram realizadas as análises microscópicas com os pós das duas hidroxiapatitas utilizadas nesta pesquisa, difração de raio-X em corpos de prova e pós e a análise termogravimétricas de ambos os pós.

2.7.1. Análise por Microscopia

Para fazer uma complementação dos ensaios de caracterização microestrutural, o equipamento SEM-FEG, modelo JEOL JSM 7100F (figura 21), do NanoFab,

Laboratório de Nano Fabricação do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da UERJ, foi utilizado com fins de se obter o tamanho médio das partículas, as imagens referentes às análises microscópicas feitas nos pós de ambas as hidroxiapatitas trabalhadas, poderão ser observadas no capítulo referente aos resultados da pesquisa.

Vale expor ainda, que foram postas no microscópio eletrônico de varredura, duas amostras de pós das hidroxiapatitas, uma com o pó de hidroxiapatita de cascas de ovos de galinha e outra com o pó utilizado na produção dos corpos de prova de hidroxiapatita comercial.



Figura 21 – SEM-FEG fabricante JEOL modelo JSM 7100F.

2.7.2. Difração de Raios X

As difrações de raios X buscam evidenciar as fases presentes nas amostras ensaiadas. Os ensaios de difração de raio X realizados neste estudo foram para ambos os pós de hidroxiapatitas (a oriunda de casca de ovo de galinha e a comercial), para os corpos de prova não sinterizados das duas hidroxiapatitas, para os corpos de prova sinterizados e para os sinterizados e ensaiados também destes dois materiais a serem confrontados.

As configurações dos ensaios de difração de raios X, foram as seguintes:

- 2Theta variando entre 10-100
- Passo de cada análise: 0.05 grau
- Tempo por passo: 150 s
- Fenda incidente: 0.5 grau

- Fenda de anti-espalhamento incidente: 1 grau
- Mascara: 10 mm
- Fenda de anti-espalhamento de feixe difratado: 4.6 graus
- Detector linear de 128 canais com monocromador de grafite
- Tubo de raio-X: Cobre

Os equipamentos utilizados foram da fabricante PANalytical, modelo XPD X'Pert PRO (figura 22) do Laboratório de Difração de Raios X do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF).

Os refinamentos dos ensaios de difração de raio X foram realizados com o software da própria PANalytical e com auxílio do padrão difratométrico da fase hidroxiapatita. Este software, utiliza o chamado método de Rietveld em sua rotina de execução.



Figura 22 – Equipamento de difração de raio X do CBPF.

2.7.3. Análise Termogravimétrica

As análises termogravimétricas feitas para esta pesquisa, utilizaram amostras dos pós das hidroxiapatitas comercial e a derivada de cascas de ovo de galinha. As condições das análises foram as seguintes:

- Taxa de aquecimento em relação ao tempo: 10°C/min
- Variação de temperatura: da temperatura ambiente até 1200°C

Estes testes foram realizados no Laboratório de Análises Térmicas (LAT) do Departamento de Ciências dos Materiais e Metalúrgica da PUC-Rio com auxílio do Professor Rodrigo Souza.

O equipamento usado nestas análises foi a termo-balança da marca Netzsch, modelo STA 449 F3, figura 23 a seguir.



Figura 23 – Termo-balança da PUC-Rio.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo conclusivo sobre esta pesquisa, apresentam-se os todos os resultados obtidos durante a execução do trabalho, em conjunto com as discussões pertinentes aos mesmos.

3.1. Definição de Parâmetros Experimentais

Como já mencionado anteriormente, uma primeira (preliminar) fase do trabalho foi realizada afim de se definirem quais seriam os parâmetros experimentais de força e tempo de aplicação da mesma sobre as superfícies dos corpos de prova, que seriam usados no estudo, assim como o tamanho de partículas da hidroxiapatita sintetizada a partir de cascas de ovo de galinha, foi visto via MEV-FEG.

Sendo assim, após ensaios de microdureza Vickers realizados nos corpos de prova preliminares, definiu-se que o parâmetro de força a ser utilizado na pesquisa seria o de 200 gf, pois garantiria melhor nitidez, haja vista a falta de contraste que os corpos de prova de hidroxiapatita possuem, dentre os testados (50 gf, 100 gf, 200 gf). Valores mais elevados, 300 gf, 500 gf, 1000 gf não foram testados devido a propensão que eles já oferecem a formação de possíveis trincas, o que descartaria as indentações.

O parâmetro de tempo definido foi de 15 s, já que é o tempo mínimo estabelecido em norma para os testes de microdureza Vickers no tipo de material que temos. Abaixo, encontram-se ilustrações sobre essa fase preliminar da pesquisa.

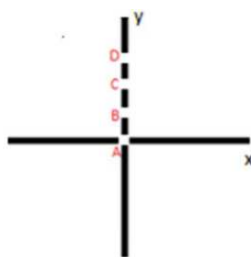


Figura 24 – Representação das posições das indentações preliminares.

Tabela 1 – Valores preliminares de microdureza Vickers medidos em função das forças aplicadas.

Ponto	Força (gf)	Microdureza Vickers (HV)
A	100	52,25
B	100	49,07
C	200	38,46
D	50	95,10

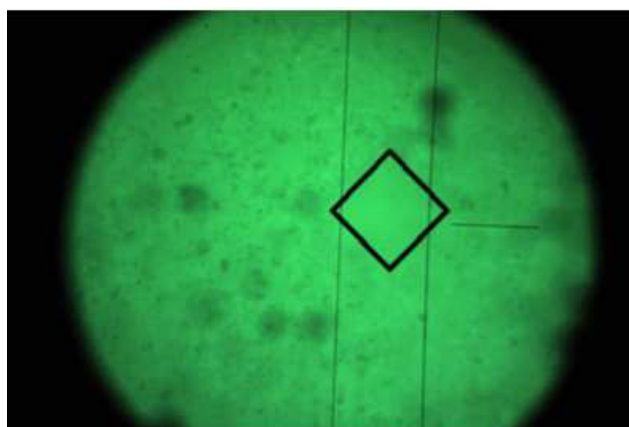


Figura 25 – Imagem da indentação com 100 gf.

3.2. Produção e Densidade dos Corpos de Prova

Para a determinação das medidas de microdureza Vickers, produziram-se 6 corpos de prova de hidroxiapatita oriunda da síntese de cascas de ovos de galinha e 3 corpos de prova de hidroxiapatita comercial, cujas respectivas densidades, antes e após os processos de sinterização, podem ser verificadas nas tabelas 2 e 3 a seguir. Observa-se que as densidades referentes aos corpos de prova de hidroxiapatita comercial são, em geral, maiores do que as densidades calculadas para os corpos de prova de hidroxiapatita oriunda de cascas de ovos de galinha, mostrando uma maior compactação, no geral, daqueles em relação a estes. Vale destacar ainda que durante a produção dos corpos de prova, os que eram produzidos com a hidroxiapatita comercial ficavam mais aderidos à matriz, o que nos leva a suspeitar que este material possa ser mais higroscópico do que a hidroxiapatita de cascas de ovos de galinha, e este, tenha formado corpos de prova com uma porosidade maior do que a hidroxiapatita comercial.

Tabela 2 – Densidades dos corpos de prova de hidroxiapatita de cascas de ovo.

	HAP (cascas de ovos de galinha) não sinterizados	HAP (cascas de ovos de galinha) sinterizados
Densidade (g/mm ³) Corpo de Prova 1	1,714.10 ⁻³	1,801.10 ⁻³
Densidade (g/mm ³) Corpo de Prova 2	1,705.10 ⁻³	1,772.10 ⁻³
Densidade (g/mm ³) Corpo de Prova 3	1,714.10 ⁻³	1,794.10 ⁻³
Densidade (g/mm ³) Corpo de Prova 4	1,704.10 ⁻³	1,857.10 ⁻³
Densidade (g/mm ³) Corpo de Prova 5	1,682.10 ⁻³	1,834.10 ⁻³
Densidade (g/mm ³) Corpo de Prova 6	1,707.10 ⁻³	1,846.10 ⁻³

	HAP (comercial) não sinterizados	HAP (comercial) sinterizados
Densidade (g/mm ³) Corpo de Prova 1	1,715.10 ⁻³	1,964.10 ⁻³
Densidade (g/mm ³) Corpo de Prova 2	1,704.10 ⁻³	1,999.10 ⁻³
Densidade (g/mm ³) Corpo de Prova 3	1.666.10 ⁻³	1.988.10 ⁻³

Tabela 3 – Densidades dos corpos de prova de hidroxiapatita comercial.

Deve-se ressaltar que estas densidades foram calculadas a partir das medidas geométricas e das respectivas massas dos corpos de provas medidos antes e depois do processo de sinterização, ou seja, não consideram as porosidades dos mesmos.

3.3. Medidas de Microdureza Vickers

A figura 26, mostra as posições em que as medidas foram realizadas. Nos 2º e 3º quadrantes, foram feitas as medidas dos corpos de prova 1, 2 e 3 de hidroxiapatita sintetizada a partir de cascas de ovos de galinha. Já nos 1º e 4º quadrantes, foram feitas as medidas dos corpos de prova 4, 5 e 6 do mesmo material. Os valores obtidos para os corpos de prova de hidroxiapatita sintetizada a partir de cascas de ovos de galinha e as respectivas posições das indentações encontram-se nas tabelas de 4 a 9.

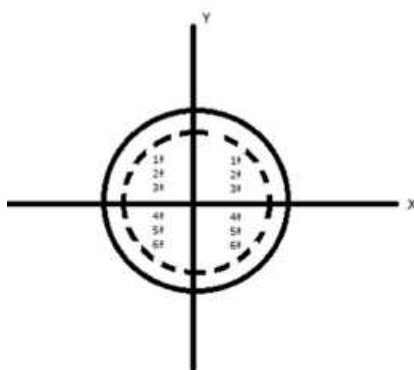


Figura 26 – Posições das indentações.

Medidas	Posição	Micordureza Vickers (HV)
1ª	(-3,3)	34,342
2ª	(-3,2)	31,251
3ª	(-3,1)	37,915
4ª	(-3,-1)	37,903
5ª	(-3,-2)	33,841
6ª	(-3,-3)	33,788

Tabela 4 - Corpo de Prova 1 (casca de ovo)

Tabela 5 - Corpo de Prova 2 (casca de ovo)

Medidas	Posição	Micordureza Vickers (HV)
1 ^a	(-3,3)	37,384
2 ^a	(-3,2)	48,330
3 ^a	(-3,1)	35,453
4 ^a	(-3,-1)	47,756
5 ^a	(-3,-2)	36,972
6 ^a	(-3,-3)	38,689

Tabela 6 - Corpo de Prova 3 (casca de ovo)

Medidas	Posição	Micordureza Vickers (HV)
1 ^a	(-3,3)	36,825
2 ^a	(-3,2)	38,584
3 ^a	(-3,1)	33,970
4 ^a	(-3,-1)	34,389
5 ^a	(-3,-2)	33,794
6 ^a	(-3,-3)	31,842

Tabela 7 - Corpo de Prova 4 (casca de ovo)

Medidas	Posição	Micordureza Vickers (HV)
1 ^a	(3,3)	36,614
2 ^a	(3,2)	31,347
3 ^a	(3,1)	35,363
4 ^a	(3,-1)	30,609
5 ^a	(3,-2)	28,983
6 ^a	(3,-3)	30,153

Tabela 8 - Corpo de Prova 5 (casca de ovo)

Medidas	Posição	Micordureza Vickers (HV)
1 ^a	(3,3)	36,754
2 ^a	(3,2)	37,832
3 ^a	(3,1)	40,227
4 ^a	(3,-1)	38,169
5 ^a	(3,-2)	32,729
6 ^a	(3,-3)	33,298

Tabela 9 - Corpo de Prova 6 (casca de ovo)

Medidas	Posição	Micordureza Vickers (HV)
1 ^a	(3,3)	40,709
2 ^a	(3,2)	38,196
3 ^a	(3,1)	36,654
4 ^a	(3,-1)	32,638
5 ^a	(3,-2)	31,58
6 ^a	(3,-3)	33,788

A figura 27, a seguir, ilustra um histograma das medidas de microdureza Vickers nos corpos de prova de hidroxiapatita sintetizada usando cascas de ovos de galinha como precursor.

Este histograma, assim como o histograma plotado para as medidas feitas nos corpos de prova de hidroxiapatita comercial, mostram no eixo das ordenadas o número de medidas e no eixo das abscissas o intervalo dentro do qual a referente quantidade de medidas foi observada.

Histograma de Microdureza Vickers dos Corpos de Prova de HAP de Cascas de Ovos de Galinha

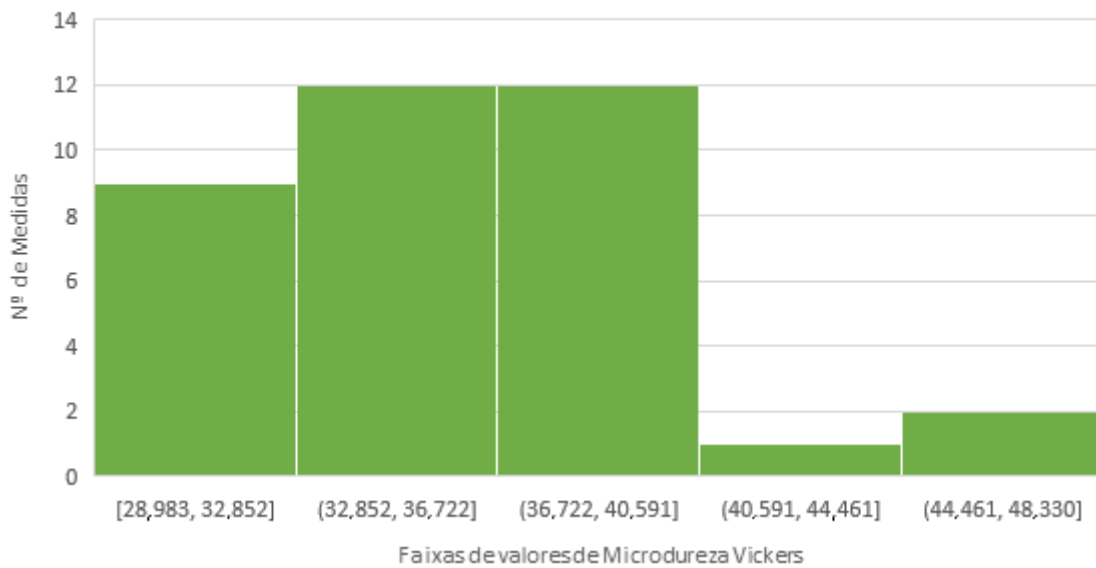


Figura 27 - Histograma de medidas em hidroxiapatita de cascas de ovos de galinha.

Estatística das Medições

- Média = 35,846 HV
- Desvio Padrão = 4,198
- Amplitude = 19,347 HV

A seguir, tem-se a figura 28, onde encontram-se ilustradas as posições das indentações que foram feitas nas superfícies dos corpos de prova de hidroxiapatita comercial e nas tabelas de 10 a 12, tem-se os resultados destas medições.

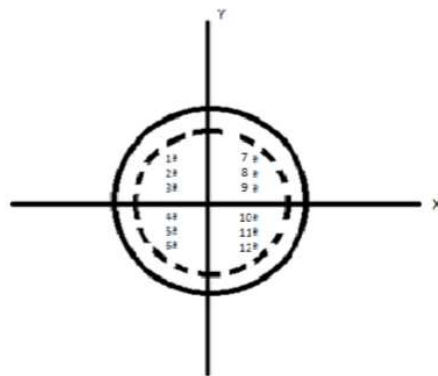


Figura 28 – Posições das indentações nos corpos de prova de hidroxiapatita comercial.

Tabela 10 – Corpo de Prova 1 (comercial)

Medidas	Posições	Microdureza Vickers (HV)
1 ^a	(-3,3)	30,456
2 ^a	(-3,2)	32,250
3 ^a	(-3,1)	32,034
4 ^a	(-3,-1)	33,180
5 ^a	(-3,-2)	35,182
6 ^a	(-3,-3)	36,611
7 ^a	(3,3)	36,727
8 ^a	(3,2)	40,002
9 ^a	(3,1)	37,689
10 ^a	(3,-1)	41,848
11 ^a	(3,-2)	33,144
12 ^a	(3,-3)	32,362

Tabela 11 – Corpo de Prova 2 (comercial)

Medidas	Posições	Microdureza Vickers (HV)
1 ^a	(-3,3)	44,627
2 ^a	(-3,2)	41,522
3 ^a	(-3,1)	36,276
4 ^a	(-3,-1)	47,053
5 ^a	(-3,-2)	51,959
6 ^a	(-3,-3)	47,019
7 ^a	(3,3)	48,719
8 ^a	(3,2)	39,692
9 ^a	(3,1)	47,866
10 ^a	(3,-1)	40,708
11 ^a	(3,-2)	46,018
12 ^a	(3,-3)	50,781

Tabela 12 – Corpo de Prova 3 (comercial)

Medidas	Posições	Microdureza Vickers (HV)
1 ^a	(-3,3)	39,633
2 ^a	(-3,2)	43,218
3 ^a	(-3,1)	43,403
4 ^a	(-3,-1)	40,532
5 ^a	(-3,-2)	34,985
6 ^a	(-3,-3)	36,267
7 ^a	(3,3)	40,594
8 ^a	(3,2)	43,772
9 ^a	(3,1)	48,930
10 ^a	(3,-1)	50,143
11 ^a	(3,-2)	43,286
12 ^a	(3,-3)	42,468

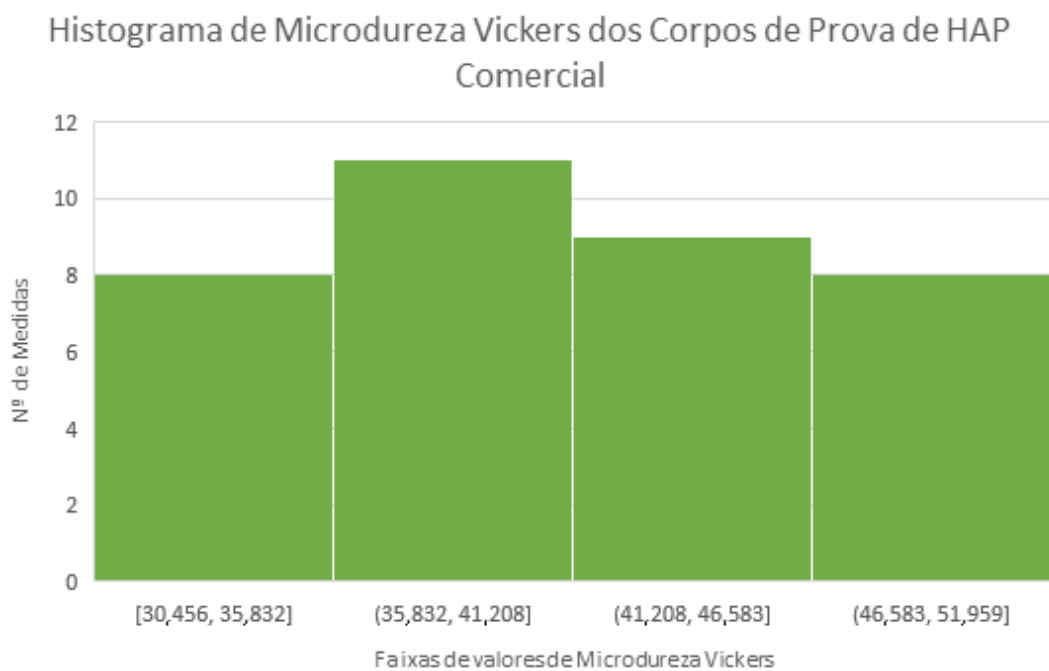


Figura 29 – Histograma de medidas em hidroxiapatita comercial.

Estatística das Medições

- Média = 40,860 HV
- Desvio Padrão = 5,952
- Amplitude = 21,503 HV

Apenas para efeitos de comparação, se ambas as distribuições de medidas de microdureza Vickers fossem assumidas como sendo distribuições normais, a gaussiana considerando média e desvio padrão das medidas feitas nos corpos de prova de hidroxiapatita sintetizada usando cascas de ovos de galinha como precursor e a gaussiana para a média e desvio padrão das medidas realizadas nos corpos de prova de hidroxiapatita comercial, se apresentariam com ilustra a figura 30.

Pode-se notar, que devido a dispersão dos valores em torno da média das medidas realizadas nos corpos de prova de hidroxiapatita comercial conter a média dos valores mensurados para os corpos de prova de hidroxiapatita de cascas de ovos de galinha, tem-se uma significativa interseção entre as duas gaussianas, deixando claro uma razoável congruência entre as medidas de microdureza Vickers para os dois tipos de corpos de prova. O gráfico da figura 30, que considera as distribuições como sendo normais, foi plotado on line no seguinte site: http://www.walterzorn.de/en/grapher/grapher_e.htm.

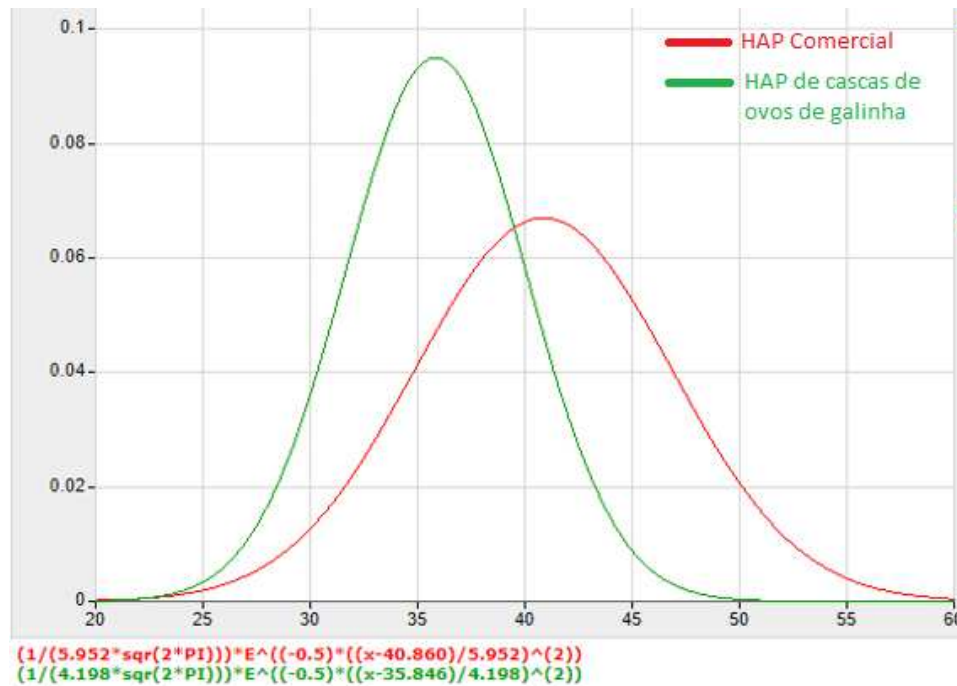


Figura 30 – Gaussianas considerando as estatísticas das medidas de microdureza Vickers.

3.4. Propagação de Erros nas Medidas de Microdureza Vickers

Tendo em vista que as medidas experimentais de microdureza Vickers determinadas para os corpos de prova, tanto da hidroxiapatita produzida a partir de cascas de ovos de galinha como da hidroxiapatita comercial, são os principais valores experimentais obtidos por esta pesquisa, viu-se a necessidade de se indicar os erros que estão associados aos mesmos.

Como d , na equação (3), é definida como a média aritmética das diagonais d_1 e d_2 da impressão deixada pelo indentador Vickers sobre a superfície do corpo de prova, ou seja:

$$d = \frac{1}{2}(d_1 + d_2)$$

(11)

Aplicando-se a função da equação (7) na equação (4), tem-se o seguinte resultado (lembrando que foi usado o valor de 0,0005 mm para a incerteza de medida em cada diagonal da impressão, tal como descrito no capítulo anterior) para a incerteza nas diagonais médias calculadas em cada medida:

$$\delta d = 3,535 \cdot 10^{-4}$$

(12)

e da mesma equação (3), ainda pode-se obter:

$$d = \sqrt{\frac{1,8544 \cdot F}{HV}}$$

(13)

Sendo assim, calculando cada diagonal média, para as medidas de microdureza Vickers (HV) dos corpos de prova das duas hidroxiapatitas utilizadas, tem-se estes resultados na tabela 13. E na tabela 14, também abaixo, encontram-se os resultados das incertezas nas medidas de microdureza Vickers (δHV), calculadas aplicando-se a função da equação (3) na equação (4) de propagação de erros.

Tabela 13 – Diagonais Médias

d (ovo) em mm	d (comercial) em mm
3,286275092	3,489637179
3,444964475	3,391187851
3,127599802	3,402601754
3,128094858	3,343324388
3,310511594	3,246806786
3,313107018	3,182811448
3,149733599	3,177781114
2,770182042	3,044919773
3,234373811	3,136963026
2,786780323	2,977003558
3,167234613	3,345139604
3,096156858	3,38531457
3,173549885	2,882822219
3,100366836	2,988667322
3,304219833	3,197473917
3,284028622	2,807521223
3,31281289	2,671691539
3,412844793	2,808536116
3,182681052	2,759100529
3,439685338	3,056787268
3,238486989	2,783576356
3,480904725	3,018400223
3,577214963	2,838917927
3,5071266	2,702502365
3,176613679	3,059061678
3,131028759	2,92943843
3,036392321	2,923188576
3,117175945	3,024946445
3,366280793	3,255935313
3,337395167	3,197870635
3,015364756	3,022635533
3,116074015	2,91084119
3,18094397	2,75314509
3,370970393	2,719640815
3,426701436	2,92713653
3,232641835	2,955192683

Tabela 14 - Incertezas nas medições de HV

δHV (ovo)	δHV (comercial)
6,47503E-06	9,28325E-06
8,59264E-06	7,8186E-06
4,81155E-06	7,97783E-06
4,82E-06	7,17942E-06
6,76689E-06	6,02222E-06
6,79878E-06	5,34421E-06
5,01951E-06	5,29373E-06
2,3231E-06	4,09707E-06
5,88518E-06	4,89863E-06
2,40788E-06	3,57844E-06
5,18919E-06	7,20284E-06
4,52852E-06	7,73771E-06
5,25158E-06	2,9507E-06
4,56559E-06	3,66339E-06
6,69009E-06	5,49364E-06
6,44852E-06	2,51742E-06
6,79516E-06	1,86955E-06
8,12302E-06	2,52289E-06
5,3429E-06	2,2679E-06
8,51394E-06	4,19382E-06
5,93022E-06	2,39132E-06
9,14473E-06	3,88758E-06
1,07718E-05	2,69113E-06
9,56592E-06	2,00269E-06
5,28208E-06	4,21257E-06
4,84329E-06	3,24881E-06
4,02871E-06	3,20744E-06
4,71613E-06	3,93844E-06
7,48032E-06	6,12453E-06
7,10336E-06	5,49773E-06
3,86418E-06	3,92042E-06
4,70614E-06	3,12701E-06
5,32543E-06	2,23868E-06
7,54306E-06	2,08012E-06
8,32292E-06	3,23352E-06
5,86629E-06	3,42399E-06

Observando os valores calculados para as incertezas na tabela 14 acima, nota-se que são da ordem de 10^{-5} e 10^{-6} , ou seja, muito pequenos em comparação aos próprios valores de microdureza mensurados, o que leva a crer que esta seja uma razão pela qual

as incertezas não aparecem em outras pesquisas que envolvem medições de microdureza.

3.5. Coeficiente de Tenacidade à Fratura

As indentações realizadas na tentativa de trincar os corpos de prova, tanto da HAP comercial quanto da HAP sintetizada a partir de cascas de ovos de galinha, não foram eficientes nesse sentido, haja vista que estas indentações apenas produziram impressões nos corpos de prova sem trincar-los. As figuras a seguir ilustram isso.

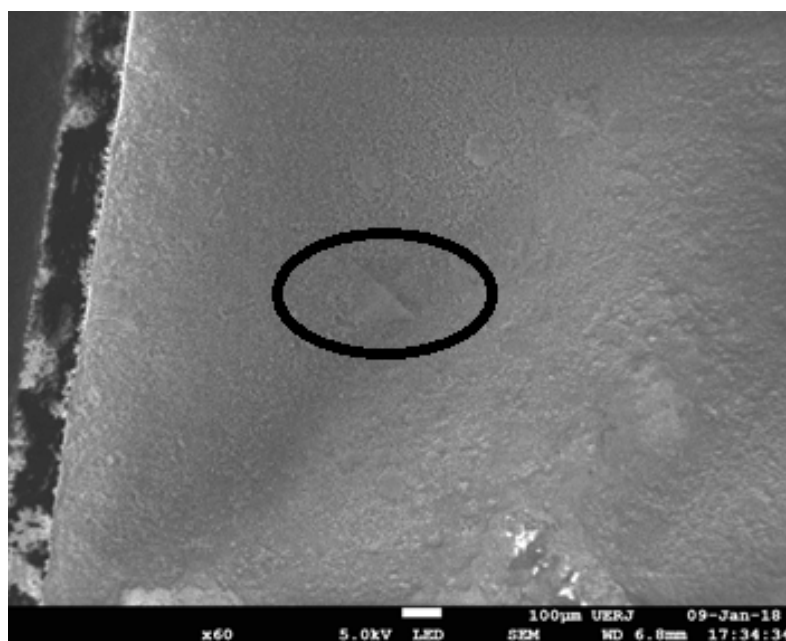


Figura 31 – Indentação sem trincas em corpo de prova de HAP comercial.

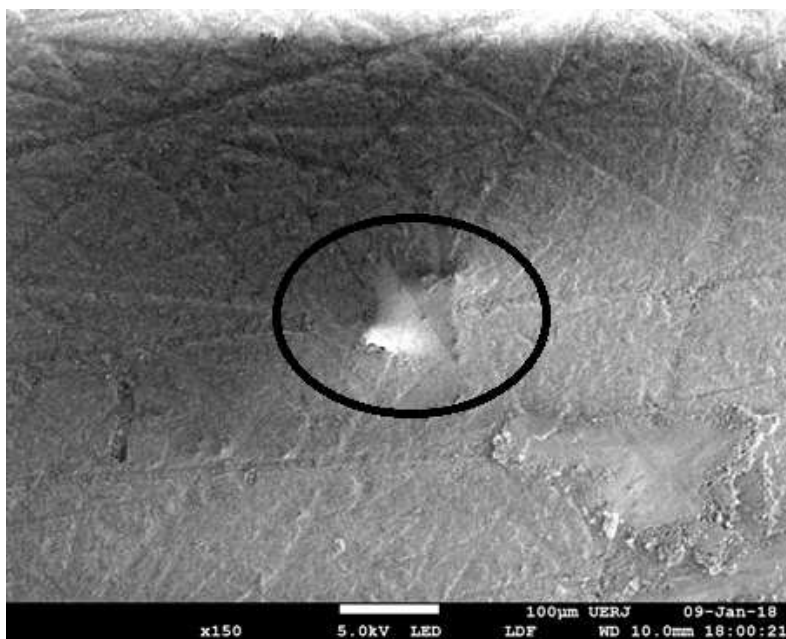


Figura 32 - Indentação sem trincas em corpo de prova de HAP de cascas de ovos.

3.6. Análise por Microscopia Eletrônica de Varredura

Em seguida, vê-se a determinação dos tamanhos de partículas dos pós das hidroxiapatitas comercial e oriunda de cascas de ovos de galinha. Nota-se que as partículas do pó de HAP de cascas de ovos de galinha são maiores do que as partículas do pó comercial, o que explica um maior grau de compactação alcançado na produção dos corpos de prova de hidroxiapatita comercial, ou seja, ajuda a entender as maiores densidades, no geral, observadas para os corpos de prova deste material.

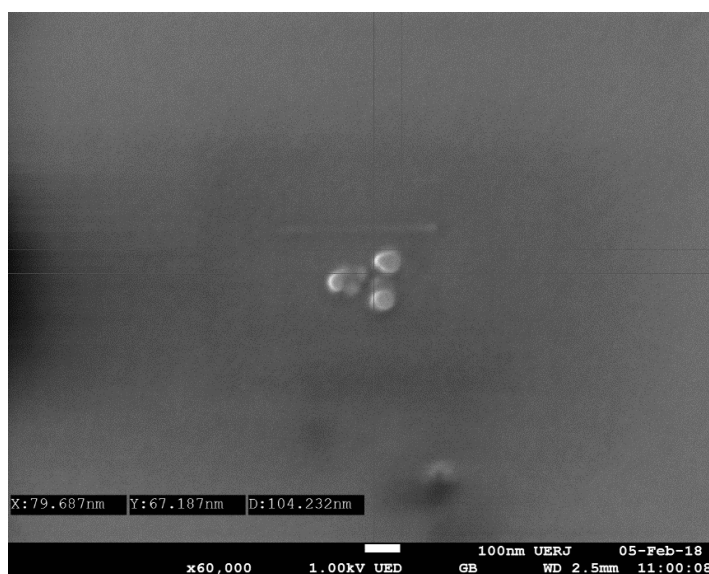


Figura 33 – Tamanho de partícula do pó de HAP comercial.

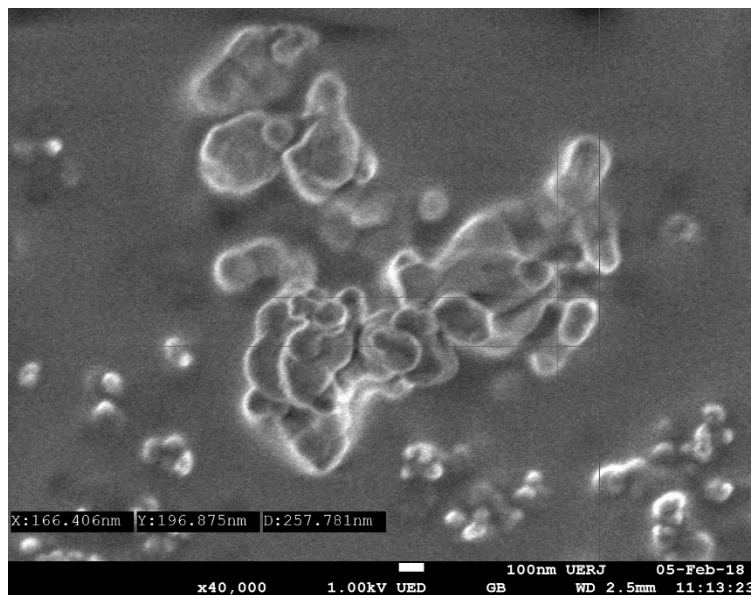


Figura 34 – Tamanho de partícula do pó de HAP de cascas de ovos.

3.7 Difração de Raio-X

Os refinamentos obtidos a partir das difrações de raio-X para os pós das hidroxiapatitas utilizadas nesta pesquisa, para os corpos de provas produzidos com os dois materiais, bem como comparações executadas entre os refinamentos dos pós e dos corpos de prova, encontram-se ilustrados nas figuras a seguir:

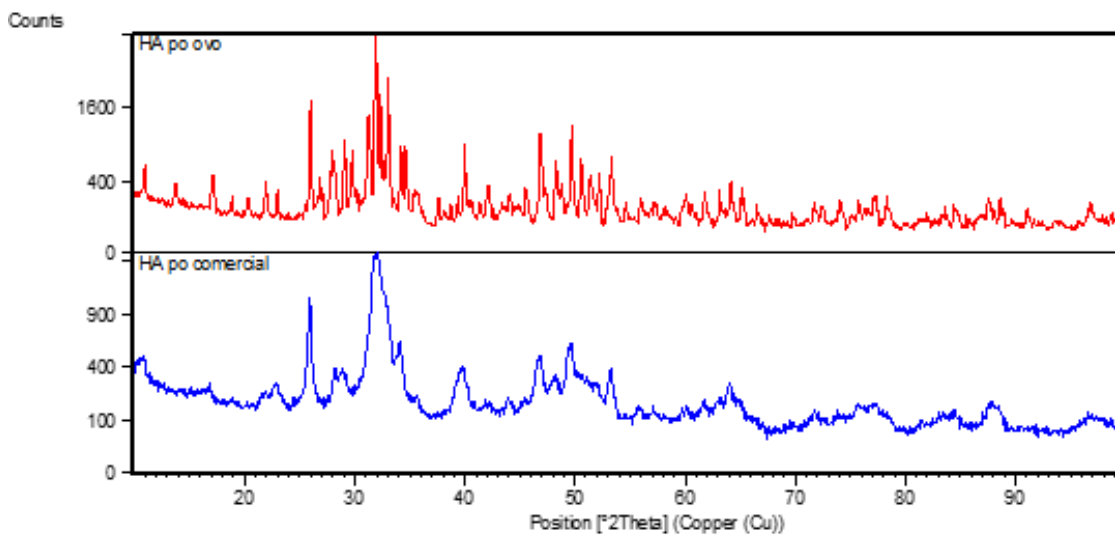


Figura 35 – Comparação entre os difratogramas dos pós de ambas as HAPs usadas.

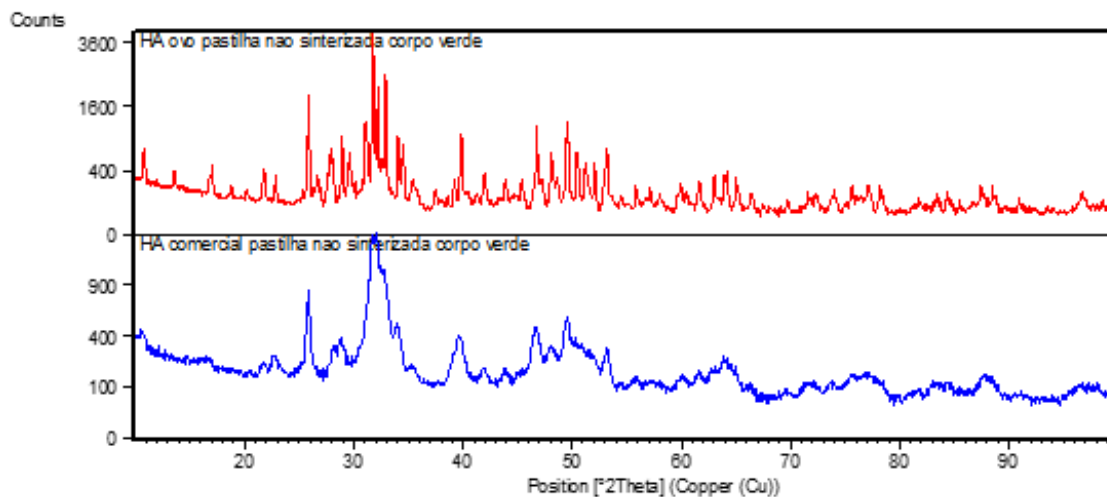


Figura 36 – Comparação entre os difratogramas de um corpo de prova de HAP de casca de ovo e um de HAP comercial, ambos não sinterizados.

Nas figuras de 37 a 44, a linha vermelha é o difratograma ajustado pelo método de Rietveld segundo o software TOPAS, a azul representa o difratograma experimental dado pelo teste de difração de raio-X e a linha cinza, representa a diferença entre as linhas azul e vermelha respectivamente.

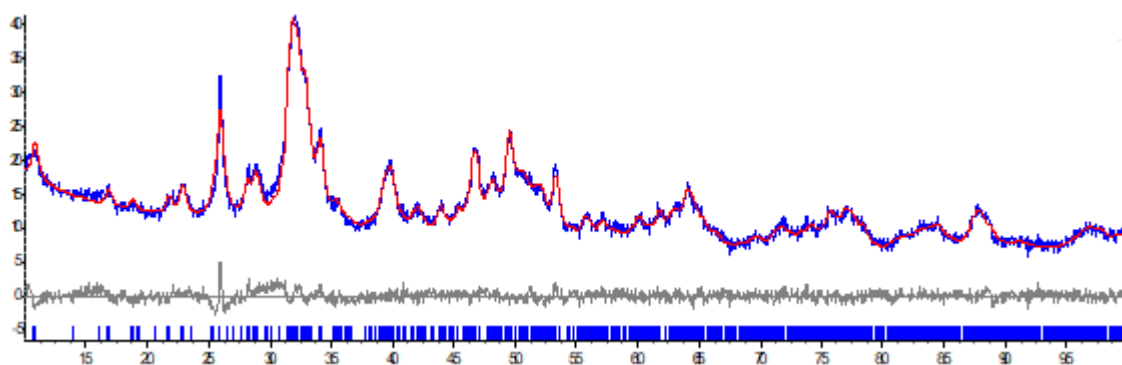


Figura 37 – Refinamento do difratograma do pó de HAP comercial com 100% de HAP.

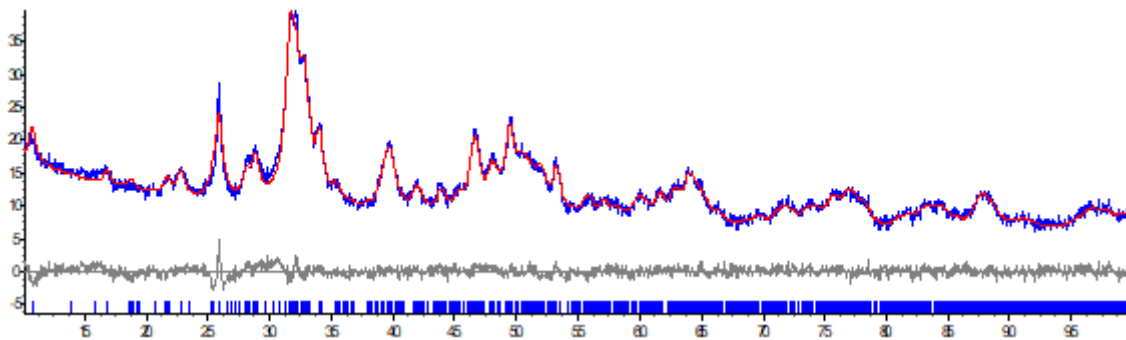


Figura 38 – Refinamento do difratograma de corpo de prova de HAP comercial não sinterizado com 100% de HAP.

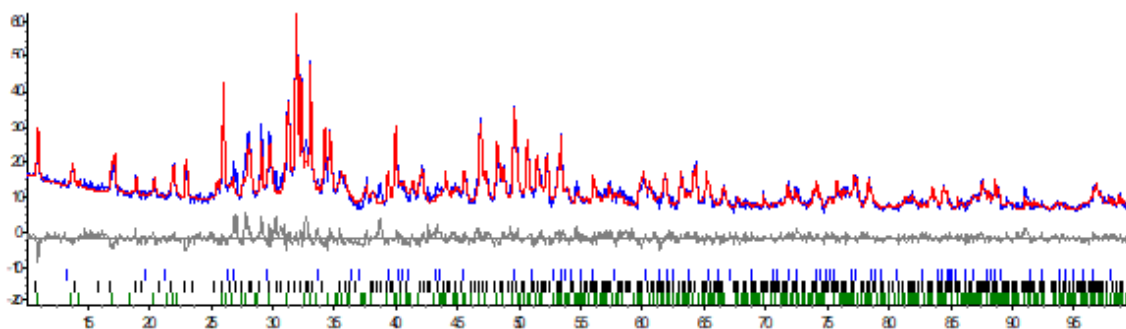


Figura 39 – Refinamento do difratograma do pó de HAP de casca de ovo de galinha, mostrando 61,10% de HAP, 1,29% de beta TCP e 37,61% de Whitiloquita.

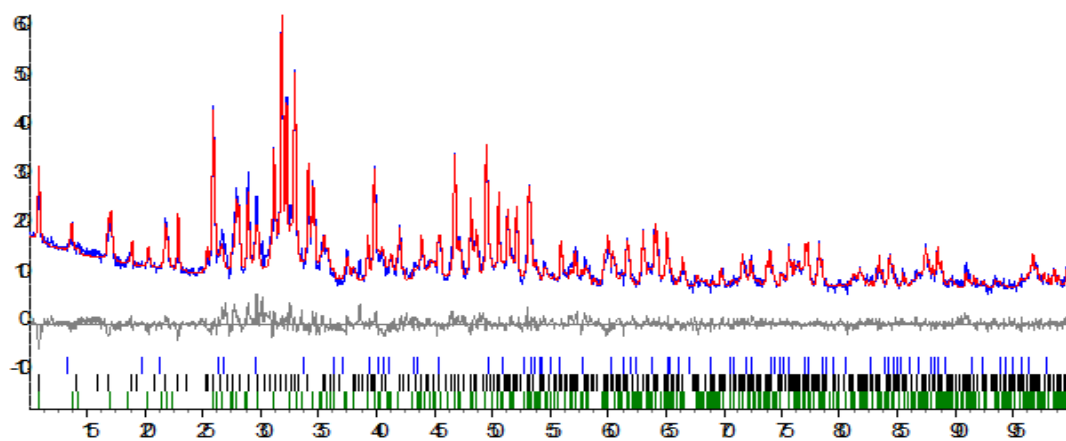


Figura 40 – Refinamento do difratograma de corpo de prova de HAP de casca de ovo de galinha não sinterizado, com 64,86% de HAP, 0,25% de beta TCP e 34,89% de Whitiloquita.

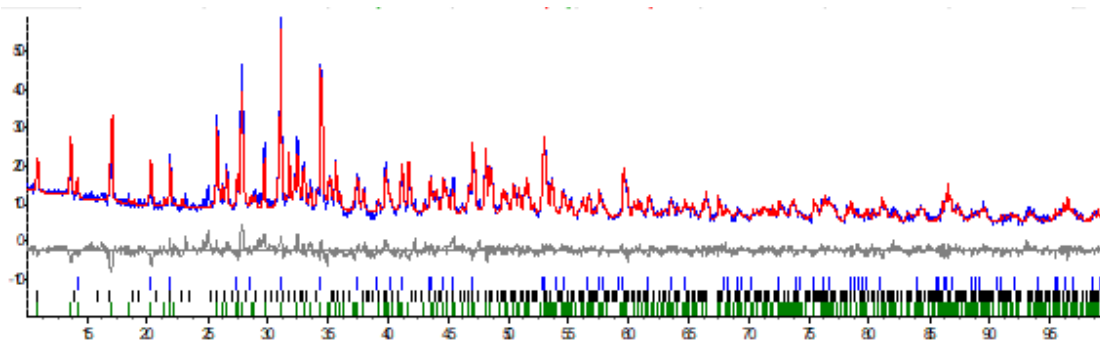


Figura 41 – Refinamento do difratograma de corpo de prova sinterizado de HAP de casca de ovo de galinha, com 11,38% de HAP, 5,15% de beta TCP e 83,47% de Whitioloquita.

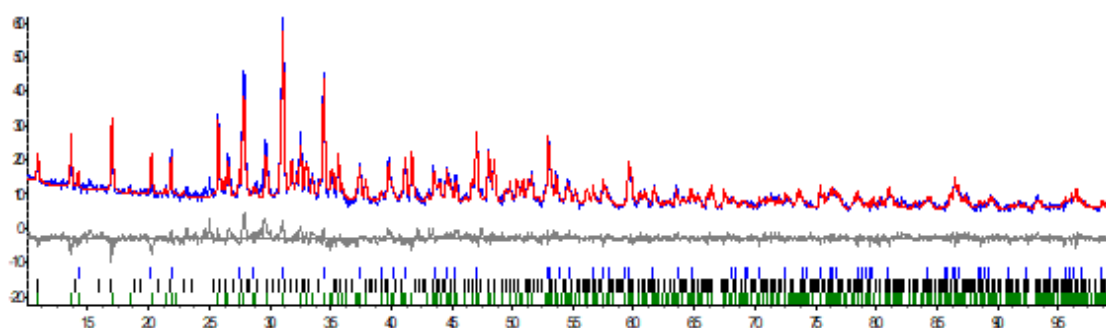


Figura 42 – Refinamento do difratograma de corpo de prova sinterizado e ensaiado de HAP sintetizada a partir de cascas de ovos de galinha, com 8,59% de HAP, 5,61% de beta TCP e 85,80% de Whitioloquita.

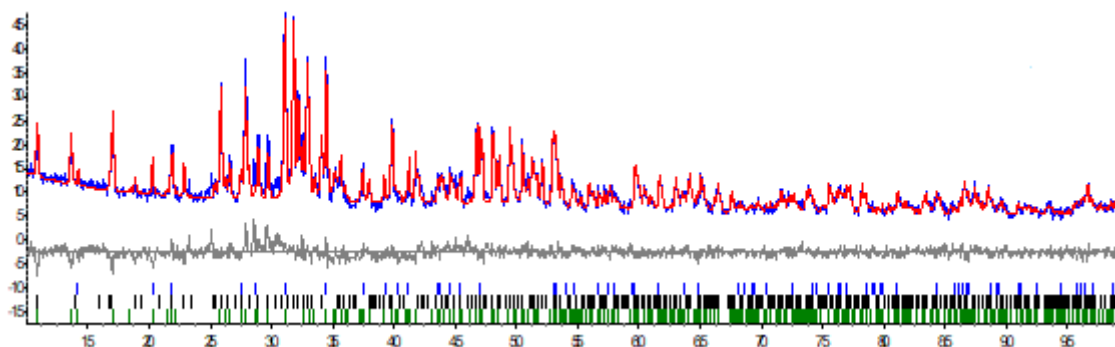


Figura 43 – Refinamento de difratograma de corpo de prova sinterizado de HAP comercial, com 45,11% de HAP, 3,12% de beta TCP e 51,77% de Whitioloquita.

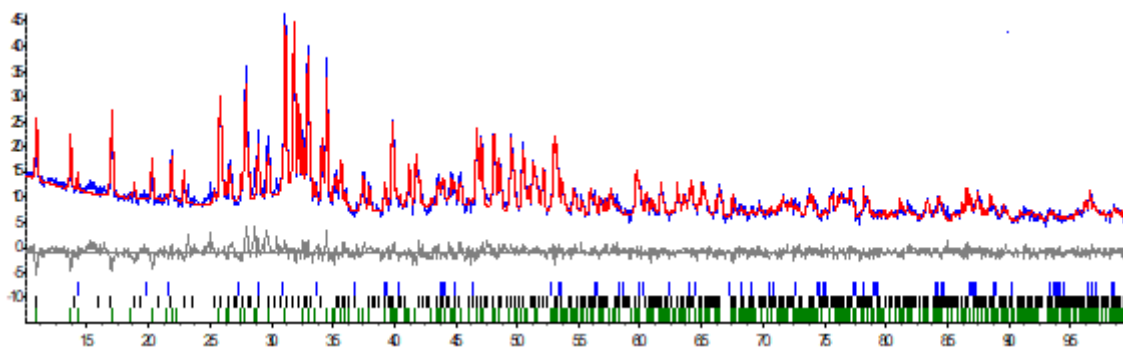


Figura 44 – Refinamento de difratograma de corpo de prova sinterizado e ensaiado de HAP comercial, com 39,32% de HAP, 9,64% de beta TCP e 51,04% de Whitiloquita.

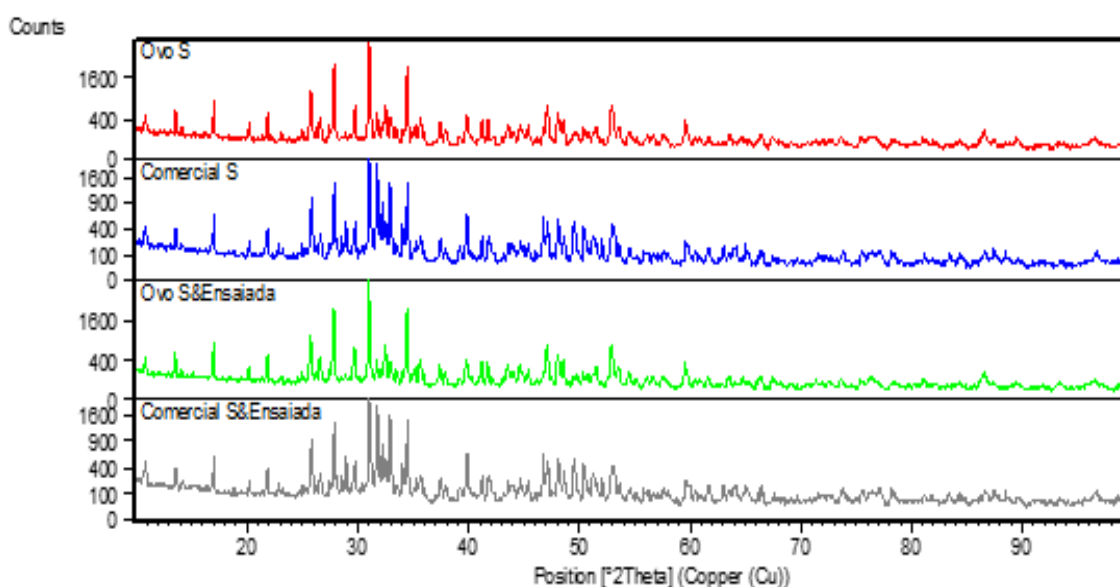


Figura 45 – Comparação entre difratogramas de corpos de prova sinterizados de HAP de casca de ovo de galinha e comercial e corpos de prova sinterizados e ensaiados dos dois materiais.

A tabela 15, a seguir, mostra as fases presentes em cada amostra testada na difração de raio-X e com isso, favorece a uma análise comparativa melhor entre cada uma destas amostras cujos difratogramas pode-se observar acima.

Refinamento	HAP	β -TCP	Whitiloquita
Difratograma do pó de HAP comercial	100%	—	—
Difratograma de corpo de prova de HAP comercial não sinterizado	100%	—	—
Difratograma do pó de HAP de casca de ovo de galinha	61,10%	1,29%	37,61%
Difratograma de corpo de prova de HAP de casca de ovo de galinha não sinterizado	64,86%	0,25%	34,89%
Difratograma de corpo de prova sinterizado de HAP de casca de ovo de galinha	11,38%	5,15%	83,47%
Difratograma de corpo de prova sinterizado e ensaiado de HAP de casca de ovo de galinha	8,59%	5,61%	85,80%
Difratograma de corpo de prova sinterizado de HAP comercial	45,11%	3,12%	51,77%
Difratograma de corpo de prova sinterizado e ensaiado de HAP comercial	39,32%	9,64%	51,04%

Tabela 15 – Fases presentes nas amostras de HAP testadas na difração de raio-X.

A etapa de calcinação, a qual ocorre no processo de sintetização da hidroxiapatita oriunda de cascas de ovos de galinha, e de sinterização dos corpos de prova, diminuem a concentração da fase HAP com o aumento da concentração da fase Whitiloquita. Além disso, o efeito da temperatura sobre os pós (comercial e sintetizado) transformam a característica da organização cristalina da fase HAP. Os pós como recebidos apresentam os picos característicos da fase HAP, entre os ângulos de 31 e 34 graus sem

separação, indicando uma fase de pouca organização atômica, conforme mostrado nas figuras 37 e 38. Com o efeito da temperatura, os átomos na estrutura cristalina da fase HAP termalizam e ocupam as posições esperadas na estrutura (monoclínica). Nesta situação, os planos referentes a Hidroxiapatita ficam definidos, entre os ângulos de 31 e 34 graus, conforme as figuras de 37 a 44.

3.8. Análise Termogravimétrica

As figuras 46 e 47 abaixo, exibem os gráficos obtidos a partir dos resultados das análises termogravimétricas dos pós das duas hidroxiapatitas trabalhadas.

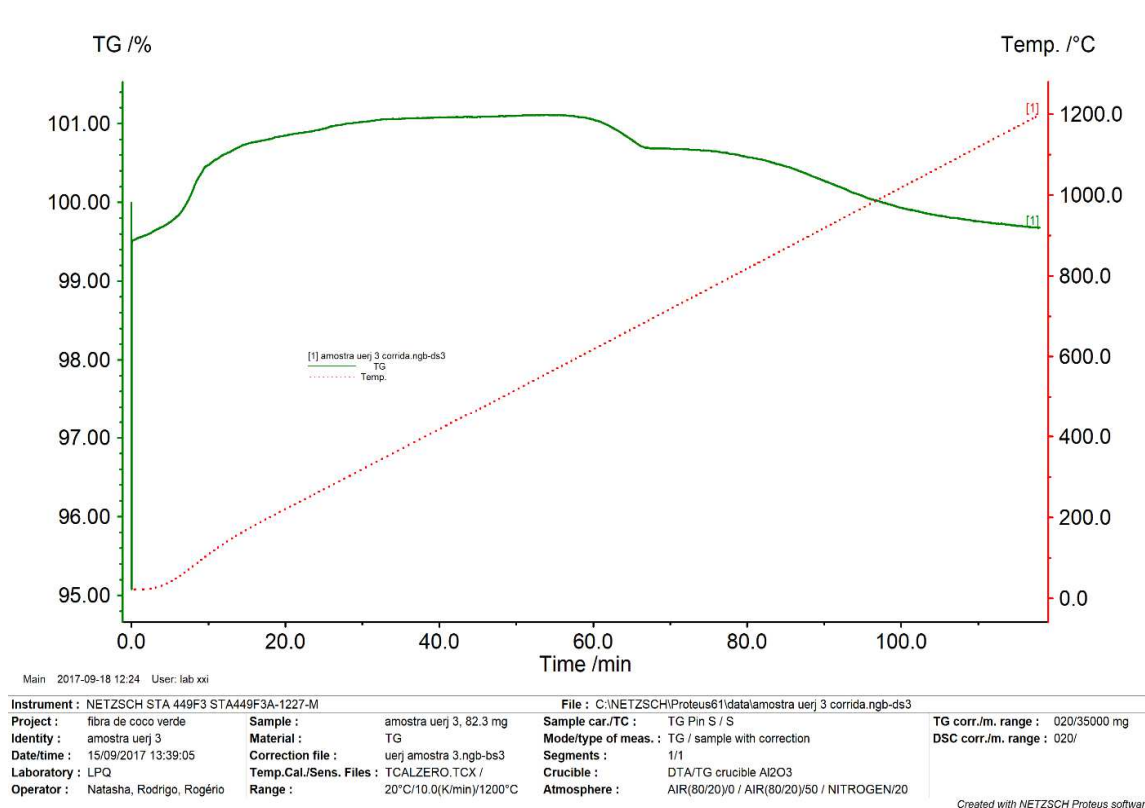


Figura 46 – Análise termogravimétrica do pó de HAP de casca de ovo de galinha.

Nota-se na figura 46, um significativo ganho de massa na amostra do pó de hidroxiapatita sintetizada a partir de cascas de ovos de galinha próxima a 100 °C, referente ao processo de vaporização de água que estava presente no material, ou seja, ocorre uma desidratação do material nesta etapa. Posteriormente, observa-se uma perda de massa em torno de 1000 °C, possivelmente associado a adsorção de gases durante essa etapa do teste, levantando a suspeita de que este material seja microporoso. Como há uma acentuada adsorção, a suspeita de microporosidade da hidroxiapatita sintetizada

a partir de cascas de ovos de galinha pode vir a ser confirmada por uma análise de BET em um trabalho futuro.

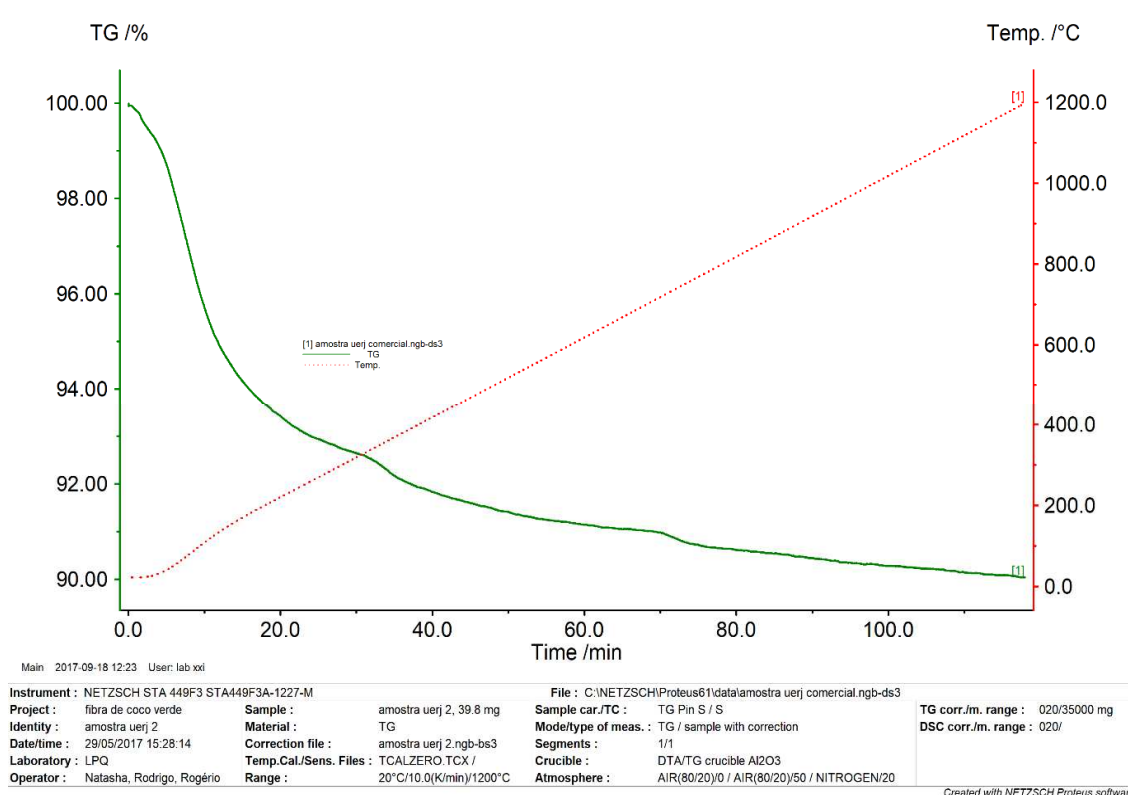


Figura 47 - Análise Termogravimétrica do Pó de HAP comercial.

Os resultados das análises de ATG/ATD mostram que a amostra de hidroxiapatita comercial também apresenta uma diminuição da massa inicial próxima de 100 °C, que está relacionada à perda da água fisicamente adsorvida na superfície da matriz cerâmica. Observa-se também uma perda de massa contínua durante o processo, diferentemente do teste de termogravimetria realizado com o pó sintetizado a partir de cascas de ovos de galinha.

4. CONCLUSÃO

Tendo em vista as medidas de microdureza Vickers realizadas com os corpos de prova de hidroxiapatita sintetizada pelo método sol-gel utilizando cascas de ovos brancos de galinha como precursor e com os corpos de prova de HAP comercial, nota-se, por uma simples análise dos dados estatísticos calculados a partir das medições, que a média dos valores mensurados para os corpos de prova do pó comercial é maior que a média calculada a partir dos valores medidos nos corpos de prova do pó de cascas de ovos. E que, a dispersão em torno da média das medidas feitas nos corpos de prova de hidroxiapatita comercial é também maior do que a dispersão das medições realizadas nos corpos de prova de HAP que usa cascas de ovos de galinha como precursor.

A observação dos dados estatísticos obtidos, ainda nos permite verificar que a média calculada para os valores de microdureza Vickers nos corpos de prova do material sintetizado a partir de cascas de ovos, está contida dentro da dispersão em torno da média obtida para os corpos de hidroxiapatita comercial, ou seja, o desvio padrão observado nas medições para a HAP comercial engloba a média obtida para os valores verificados nos corpos de prova de hidroxiapatita de cascas de ovos de galinha.

A maior densidade dos corpos de prova de hidroxiapatita comercial em relação aos de cascas de ovos de galinha, ajuda a entender a média mais elevada de valores medidos de microdureza Vickers para este material em relação à média calculada para as medidas realizadas nos corpos de prova de HAP de cascas de ovos de galinha.

Com isso, tem-se uma grande interseção entre as curvas gaussianas plotadas para ambas as medições, como pode ser visto na figura 30, o que mostra uma razoável congruência entre os valores de microdureza Vickers medidos para ambos os materiais, com as médias das medidas diferindo em apenas 12,27%.

Não houve a possibilidade de determinação do coeficiente de tenacidade à fratura devido a não formação de trincas nas bordas das indentações visualizadas no MEV, ou seja, os corpos de prova das duas hidroxiapatitas não estavam frágeis o suficiente para trincarem com as cargas aplicadas para esta finalidade. O que sugere uma elevação nas cargas a serem aplicadas ou em uma maior compactação dos corpos de prova.

Com relação a análise de MEV, observou-se que o tamanho médio das partículas de HAP comercial são, em geral, menores do que as de HAP de cascas de ovos de galinha, o que ajuda a entender a maior compactação/densidade dos corpos de prova de HAP comercial e por consequência direta, a maior média de microdureza Vickers observada nos mesmos.

Baseando-se nos difratogramas obtidos das análises de difração de raio-X, vale ressaltar que a congruência razoável observada, para as medidas de microdureza Vickers a partir dos dados estatísticos calculados, poderia ser ainda maior caso não houvesse as discrepâncias entre as fases presentes (hidroxiapatita, β -TCP e whitiloquita) nos corpos de provas sinterizados e ensaiados no microdurômetro para os dois tipos de materiais.

Ou seja, devido as diferenças existentes nas porcentagens das fases observadas nas amostras utilizadas para medição de microdureza, as medidas não puderam ter dados estatísticos com maior congruência do que a observada.

Para a análise termogravimétrica observa-se para a hidroxiapatita comercial uma gradual perda de massa a partir de 100 °C (pó de HAP comercial mostra uma única fase presente) e para a HAP de casca de ovo, um significativo ganho de massa em torno desse mesmo patamar de temperatura com consequente perda de massa a cerca de 1000 °C. Este comportamento distinto, está relacionado às três fases presentes no pó de HAP oriunda de cascas de ovos de galinha. Além disso, suspeita-se que este último material citado seja microporoso devido a acentuada adsorção de gases em torno de 1000 °C.

5. TRABALHOS FUTUROS

No que tange a determinação dos coeficientes de tenacidade à fratura dos corpos de prova das hidroxiapatitas utilizadas nesta pesquisa, vê-se a necessidade de uma maior compactação dos mesmos, o que pode ser conseguido reduzindo os tamanhos de partículas dos pós e utilizando uma maior força de compactação, indo além dos 4000 kgf usados na produção dos corpos de prova para esta presente pesquisa. Sendo assim, espera-se que os corpos de prova fiquem mais quebradiços, e com isso, seja possível trincá-los mediante indentações utilizando microdurômetro.

Além disso, a variação das propriedades mecânicas, dureza, coeficiente de tenacidade à fratura entre outras, com relação às variáveis dos processos de produção dos corpos de prova, tais como, tamanho de partículas, força de compactação, e temperatura de sinterização, podem vir a ser analisadas em trabalhos futuros afim de se ter um maior entendimento sobre as duas hidroxiapatitas que serviram de material de trabalho nesta pesquisa.

Para verificar a característica de microporosidade da hidroxiapatita sintetizada a partir de cascas de ovos de galinha, pode ser realizada uma análise de BET, tal como já mencionado anteriormente.

A microscopia eletrônica de varredura pode ainda ser utilizada em um trabalho futuro para contribuir com a caracterização das fases presentes nas hidroxiapatitas também. Em conjunto, pode ser realizada, para fins de complementação da caracterização microestrutural e determinação de algumas propriedades físicas dos mesmos, análises utilizando a técnica de calorímetro diferencial de varredura.

REFERÊNCIAS

- [1] Prado da Silva, M. H., Fernandes, T. J., de Oliveira, F. M., Tudeb, E. M. O., Caracterização Físico-Química da Associação da Hidroxiapatita Nanométrica à Albumina Bovina (BSA), 2012.
- [2] Andrade, A. L., Síntese, Caracterização, Testes e Uso da HAP-91 Obtida a Partir da Calcita, Dissertação de Mestrado - UFMG, 1998.
- [3] Mavropoulos, E., A Hidroxiapatita como Absorvedor de Metais, Dissertação de Mestrado – Fundação Oswaldo Cruz – Escola Nacional de Saúde Pública, 1999.
- [4] Wang, J., Shaw, L. L., Nanocrystalline Hydroxiapatite With Simultaneous Enhancements in Hardness and Toughness., *Biomaterials* 30 6565 – 6572, 2009.
- [5] Prado da Silva, M. H., Marçal, R. L. S., Ferreira, J. R. M., Louro, L. H. L., Costa, A. M., da Rocha, D. N., de Campos, J. B., Apatite Coatings From Ostrich Eggshell and its Bioactivity Assessment, 2016.
- [6] Prado da Silva, M. H., Cuozzo, R. C., da Rocha Leão, M. H. M., Gobbo, L. A., da Rocha, D. N., Ayad, N. M. E., Machado Costa, W.T.A., Zinc Alginate-Hydroxiapatite Composite Microsphere for Bone Repair, *Ceramics International* 40 11369-11375, 2014.
- [7] Prado da Silva, M. H., Fonseca, F. M, Costa, A. M., Blazutti Marçal, R. L. S., da Rocha, D. N., de Campos, J. B., Synthesis of Ag-Hydroxiapatite, 2016.
- [8] Prado da Silva, M. H., Ferreira, J. R. M., da Rocha, D. N., Louro. L. H. L., Phosphating of Calcium Carbonate for Obtaining Hydroxiapatite from the Ostrich Eggshell, 2013.
- [9] Prado da Silva, M. H., da Rocha, D. N., Gobbo, L.A., Produção de Hidroxiapatita Substituída com Nióbio, 2012.
- [10] Prado da Silva, M. H., Carneiro Pinto, L. E. S., Caracterização Microestrutural da Hidroxiapatita Bovina Sinterizada com Biovidro Nióbio-Fosfato, 2012.

- [11] Campos, J. B., Gomes L. C., Di Lello, B. C., Sampaio, M. A., Síntese e Caracterização de Fosfato de Cálcio a Partir da Casca de Ovo de Galinha, *Cerâmica* vol. 58 n°. 348, 2012.
- [12] Jiang, Y. Y., Zhu, Y. J., Li, H., Zhang, Y. G., Shen, Y. Q., Sun, T. W., Chen, F., Preparation and Enhanced Mechanical Properties of Hybrid Hydrogels Comprising Ultralong Hydroxiapatite Nanowires and Sodium, *Journal of Colloid and Interface Science* 497 266–275, 2017.
- [13] Kolmas, J., Krukowski, S., Laskus, A., Jurkitewicz, M., “ Synthetic Hydroxiapatite in Pharmaceutical Applications, *Ceramics International* 42 2472–2487, 2016
- [14] Muralithran, G., Ramesh, S., The Effects of Sintering Temperature on the Properties of Hydroxiapatite, *Ceramics International* 26 221 – 230, 2000.
- [15] Timothy P. Hoepfner, E. D. Case, The Influence of the Microstructure on the Hardness of Sintered Hydroxiapatite, *Ceramics International* 29 699 – 706, 2003.
- [16] Aminzare, M., Eskandari, A., Baroonian, M. H., Berenov, A., Hesabi, Z. R., Taheri, M., Sadrnezhad, S. K., Hydroxiapatite Nanocomposites: Synthesis, Sintering and Mechanical Properties, *Ceramics International* 39 2197 – 2206, 2013.
- [17] Sampaio, M. A., Di Lello, B. C., de Campos, J. B., Síntese de Hidroxiapatita Nanométrica pelo Método Sol-Gel a Partir de Materiais Biológicos, 2014.
- [18] Zisis, T., Giannakopoulos, A. E., Analysis of Knoop Indentation Strain Hardening Effects, *International Journal of Solids and Structures* 48 3217 – 3231, 2011.
- [19] Prado da Silva, M. H., Ferreira, J. R. M., Louro, H. L., Costa, A. M., de Campos, J. B., Ostrich Eggshell as Calcium Source for the Synthesis of Hydroxiapatite and Hydroxiapatite partially Substituted with Zinc, *Cerâmica* vol.62 n°. 364, 2016.
- [20] D. A. Oliveira, P. Benelli, E. R. Amante, 2nd Int. Workshop Adv. Cleaner Prod., S. Paulo, SP, Brasil, 1-11, 2009.
- [21] de Campos, J. B., Sampaio, M. A., Di Lello, B. C., Síntese de Hidroxiapatita Utilizando como Precursor Carbonato de Cálcio de Origem Biológica (1,2,3), Relatório para pedido de patente de síntese de hidroxiapatita, 2009.

- [22] Prokopiev, O., Sevostianov, I., Dependence of the Mechanical Properties of Sintered Hydroxiapatite on the Sintering Temperature, *Material Science and Engineering A* 431 218-227, 2006.
- [23] Rice, R. W., Evaluation and Extension of Physical Property-Porosity Models Based on Minimum Solid Area, *Journal of Material Science* 31 102-118, 1996.
- [24] Cuppone, M., Seedhom, B., Berry E., Ostell A., The longitudinal Young's modulus of cortical bone in the midshaft of human fêmur and its correlation with CT scanning data, *Calcified Tissue International*, 74 302-309, 2004.
- [25] Rho, J., Ashman, R., Turner C., Young's modulus of trabecular and cortical bone material: Ultrasonic and microtensile measurements, *Journal of Biomechanical Engineering* 26 111-119, 1993.
- [26] Pidaparti, R., Vogt, A., Experimental investigation of Poisson's ratio as a damage parameter for bone fatigue, *Journal of Biomedical Materials Res.* 59 282- 287, 2002.
- [27] Callister Jr, W. D., *Ciência e Engenharia dos Materiais: Uma Introdução*, 5ª Edição, Editora LTC, 2000.
- [28] American Society for Testing and Materials, ASTM C1327 – 15: Standard Test Method for Vickers Indentation Hardness of Advanced Ceramics. Estados Unidos, 2008.
- [29] Ximenes, Matheus Costa. Análise da Tenacidade à Fratura para o Carbetto de Boro a Partir dos Ensaio de Dureza Vickers e Knoop., *Dissertação de Mestrado em Engenharia Mecânica – (Mecânica dos Sólidos) – Programa de Pós-graduação em engenharia mecânica*, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2016.
- [30] Manual de Operação, Microdurômetro Modelo HDX-1000TM, Panambra Pantec, São Paulo, SP.

[31] Domiciando, J. B., Juraltis, K. B., Introdução ao Laboratório de Física Experimental, Departamento de Física, Universidade Estadual de Londrina, 2003.

[32] Sampaio, Maybi Fálker. Fundamentos e Roteiro da Caracterização de Materiais por DRX/MEV-EDS e Aplicação destas Técnicas em um Estudo de Caso: Finos de uma Liga FeCrAC e os Produtos do seu Processamento Químico, Dissertação de Mestrado em Engenharia Mecânica – (Mecânica dos Sólidos) - Programa de Pós-graduação em engenharia mecânica, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2015.

[33] Cullity, B. D., Elements of X-Ray Diffraction, 2nd Edition, Addison-Wesley Publishing Company Incorporated, 1978.

[34] Denari, G. B., Cavalheiro, E. T. G., Princípios e Aplicações de Análise Térmica - Material de Apoio, Cursos Teórico/Prático, Instituto de Química de São Carlos – Universidade de São Paulo, 2012.

[35] Dedavidi, B. A., Gomes, C. I., Machado, G., Microscopia Eletrônica de Varredura – Aplicações e Preparação de Amostras, Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento, PUCRS, Porto Alegre, 2007.