

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

GUILHERME HENRIQUE PEGORIN

**ESTUDO DA INFLUÊNCIA DE FLUORETO DE CÁLCIO NO COMPOSTO
HIDROXIAPATITA/ALUMINA**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

LONDRINA

2016

GUILHERME HENRIQUE PEGORIN

**ESTUDO DA INFLUÊNCIA DE FLUORETO DE CÁLCIO NO COMPOSTO
HIDROXIAPATITA/ALUMINA**

Trabalho de conclusão de curso apresentado à disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso 2, do Curso de Engenharia de Materiais, do Departamento Acadêmico de Engenharia de Materiais – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, *Campus* Londrina, como requisito parcial de obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Materiais.
Orientador: Prof. Dr. Márcio Florian

LONDRINA

2016



Ministério da Educação
Universidade Tecnológica Federal do
Paraná



Campus Londrina
Departamento Acadêmico de Engenharia de
Materiais
Coordenação de Engenharia de Materiais

TERMO DE APROVAÇÃO

**ESTUDO DA INFLUÊNCIA DE FLUORETO DE CÁLCIO NO COMPOSTO
HIDROXIAPATITA/ALUMINA**

Por

GUILHERME HENRIQUE PEGORIN

Monografia apresentada no dia 07 de novembro de 2016 ao Curso Superior de Engenharia de Materiais da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Câmpus Londrina. O candidato foi arguido pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho **APROVADO**.

Prof. Dr. Márcio Florian

(UTFPR - Departamento Acadêmico de Engenharia de Materiais-DAEMA-LD)
Orientador

Profa. Dra. Pollyane Márcia de Souto

(UTFPR - Departamento Acadêmico de Engenharia de Materiais – DAEMA-LD)

Prof. Dr. Luiz Eduardo de Carvalho

(UTFPR - Departamento Acadêmico de Engenharia de Materiais – DAEMA-LD)

Prof. Dr. Odney Carlos Brondino

Responsável pelo TCC do Curso de Engenharia de Materiais

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

Dedico este trabalho aos meus pais, Antonio Donizete e Anida de Lourdes, meus exemplos intrínsecos de vida e de bondade infinita, os quais que nunca se cansaram em me apoiar e aos meus irmãos, querendo sempre o bem e o melhor para os mesmos.

Aos meus irmãos Mariangela, Daniel e Maria Carolina, os quais tenho prazer de ter convivido toda minha infância até a atualidade, ofereço este trabalho como um modo de inspiração para sempre se esforçarem para alcançar seus sonhos e objetivos, tais como eu tive um dos meus completado com este trabalho concluído.

Destino tal trabalho também a todos os meus amigos que estiveram sempre próximos, não importando as intempéries da vida, apoiando-me e mantendo-me focado para seguir meu caminho, em especial para Ester Rodrigues, a responsável do sentido maior da minha vida, Gabriel Facin e Cesar Rezende, por compartilhar das minhas dificuldades, e todos que sempre me deram suporte nos estudos.

AGRADECIMENTOS

O presente trabalho apresentou tal consistência de dados devido diversos fatores, os quais tenho o prazer de citar, demonstrar toda a devida gratidão que os mesmos merecem. Vale ressaltar e me desculpar de início, caso alguns dos benfeitores não tenham sido citados neste referido local, o que não muda o fato que os mesmos mereceram tais agradecimentos, uma vez que a obra foi completada por conta destes também.

É imprescindível ter efetuado esse feito sem a ajuda de Deus, entidade que desde pequeno forneceu tudo que realmente era necessário, conjuntamente com minha família, por sempre dar apoio e a infraestrutura moral e física, além de toda a confiança, esforço e dedicação, sempre almejando que alcançasse meus objetivos. Todos meus amigos e conhecidos que me apoiaram, mesmo durante a operação do curso em si, quanto no trabalho de conclusão do mesmo, não me deixando que o desânimo tomasse conta, mantendo firmemente meu curso de execução e do referido trabalho, eu os agradeço muito. Sou eternamente grato a todos eles.

A respeito da instituição UTFPR, *Campus Londrina*, na qual me matriculei e cursei tal curso até este ponto, meus agradecimentos por confiar e fornecer o necessário para efetuar tal trabalho, laboratórios, equipamentos, maquinários, materiais e análises. Agradecimento ao meu orientador Dr. Márcio Florian por aceitar o desafio e me apoiar. Integrantes da instituição que me auxiliaram para o sucesso deste feito são os membros da banca examinadora, além de aceitarem o convite, disponibilizaram de tempo, esforço e paciência para a execução das partes práticas, Dr. Luiz Eduardo de Carvalho e Dra. Pollyane Márcia de Souto. Pessoas como o técnico dos laboratórios de engenharia de materiais, Filippe Bernardino, e os estagiários subordinados à ele, Felipe Ferreira Lopes e Camille Chaves, foram de indispensável ajuda para que realizasse com eficiência a parte experimental. Todos os outros professores devo meu grande agradecimento, pois contribuíram para que conseguisse chegar a este ponto do curso apto a executar tal trabalho com considerável maestria, além dos que me auxiliaram no mesmo.

Outras instituições merecem meus agradecimentos, tais como a empresa Maranata Alimentos, por disponibilizar as cascas dos ovos, uma vez que foram a fonte da matéria prima para as análises posteriormente feitas, e o Departamento de Ciência e Tecnologia Aeroespacial (DCTA), com o auxílio nas análises de difração de raios X (DRX).

To make brittle solids strong, we must first understand what makes them weak (LAWN, Brian, 1975).

Para se fazer sólidos frágeis fortes, nós primeiramente devemos entender o que os faz fracos. (LAWN, Brian, 1975).

RESUMO

PEGORIN, Guilherme H. Estudo da influência de Fluoreto de Cálcio no composto Hidroxiapatita/Alumina 60 f. Trabalho de conclusão de curso – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2016.

Hidroxiapatita tem grande valor no campo clínico, pois apresenta propriedade osteocondutora e semelhança química com os ossos, mas suas aplicações são limitadas devido às suas propriedades mecânicas serem restritas. Deste modo, a sua utilização em forma de composto com alumina pode exaltar tais propriedades mecânicas enquanto mantém características bioativas ao mesmo tempo, mas em temperaturas acima de 1000°C, a hidroxiapatita degrada na presença de alumina. Desta forma, utiliza-se de aditivos como o fluoreto de cálcio para inibir tal degradação, favorecendo a formação de fluorapatita, além de temperaturas maiores de densificação, melhorando suas propriedades mecânicas. Este trabalho foi baseado em hidroxiapatita sintetizada por vias ácida e básica, utilizando conjuntamente de frações de massa de alumina, com a adição fluoreto de cálcio. Com os pós devidamente misturados, as amostras foram sinterizadas à 1450°C. As seguintes análises mecânicas foram realizadas: microdureza, compressão diametral e resistência à flexão, além de difração de raios X e espectroscopia de infravermelho. Os resultados mostraram que as propriedades mecânicas da hidroxiapatita conjuntamente com alumina não se elevaram, mesmo na presença fluoreto de cálcio. Embora os espécimes com fluoreto de cálcio contiveram a degradação total da fase da hidroxiapatita, a amostra não pode ser considerada um composto, necessitando de trabalhos futuros nesta área.

Palavras-chave: Fluoreto de Cálcio; Composto Hidroxiapatita/Alumina; Inibição De Degradação de Fase; Propriedades Mecânicas.

ABSTRACT

PEGORIN, Guilherme H. Study of influence of Calcium Fluoride on Hydroxyapatite/Alumina compound. 60 p. Trabalho de conclusão de curso – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2016.

Hydroxyapatite has great value in the clinical field, because it has osteoconductive property and chemical resemblance to the bones, but their applications are limited due to their mechanical properties are restricted. Thus, their use in form of the compound with alumina can increase such mechanical properties while maintaining bioactive characteristics at the same time, but at temperatures above 1000°C, the hydroxyapatite degrades in the presence of alumina. Additives such as calcium fluoride were used to inhibit such degradation, favoring the formation of fluorapatite, in addition to higher densification temperatures, improving its mechanical properties. This work was based on hydroxyapatite synthesized by acid and basic routes, using together fractions of alumina mass, with addition of calcium fluoride. With powders thoroughly mixed, the samples were sintered at 1450°C. The following mechanical tests were performed: hardness, diametral compressive strength and flexural strength, as well as X-ray diffraction and infrared spectroscopy. The results showed that the mechanical properties of hydroxyapatite together with alumina did not rise even in the presence of calcium fluoride. Although the specimens contained calcium fluoride total degradation of the phase hydroxyapatite, the sample can not be considered a composite, requiring further work in this area.

Keywords: Calcium fluoride; Hydroxyapatite/Alumina compound; inhibition of phase degradation; mechanical properties.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura de célula unitária de hidroxiapatita em vista dos parâmetros: I) dos planos a-c e b-c, representação dos átomos por esferas azuis escuras: fósforo, azuis claras: oxigênio, roxos: cálcio, marrons: hidroxilas, brancas: hidrogênio; II) Eixo c.	17
Figura 2 - Empacotamento do Óxido de Alumínio no plano basal	19
Figura 3 - Formação de camada de hidroxilas na superfície da alumina	20
Figura 4 - Reação interfacial sólido-sólido entre hidroxiapatita e alumina: a) Difusão de íons cálcio da região de hidroxiapatita para alumina; b) Formação de camada de aluminato de cálcio (CA); c) formação de camada de α -TCP. (adaptada)	21
Figura 5 - Fluxograma metodológico da síntese de hidroxiapatita.	25
Figura 6 - Preparação e análises do composto hidroxiapatita/alumina.	26
Figura 7 - Rampa de aquecimento, permanência e resfriamento do processo de sinterização dos corpos de prova.....	28
Figura 8 - Adaptação de aparato para execução de ensaios de flexão.....	29
Figura 9 - Rampa de aquecimento, permanência e resfriamento do processo de ataque térmico dos corpos de prova.	30
Figura 10 - Exemplos dos corpos de prova confeccionados sinterizados.	32
Figura 11 - Difrátogramas de raios X referentes às amostras com hidroxiapatita via ácida e alumina com CaF_2 , sendo I) HA100Al0Ca53; II) HA90Al10Ca53; III) HA80Al20Ca53; e IV) HA70Al30Ca53.	34
Figura 12 - Difrátogramas de raios X referentes às amostras com hidroxiapatita via ácida e alumina sem CaF_2 , sendo I) HA100Al0Ca03; II) HA90Al10Ca03; III) HA80Al20Ca03; e IV) HA70Al30Ca03.	36
Figura 13 - Difrátogramas de raios X referentes às amostras com hidroxiapatita via básica e alumina com CaF_2 , sendo I) HB100Al0Ca53; II) HB90Al10Ca53; III) HB80Al20Ca53; e IV) HB70Al30Ca53.	37
Figura 14 - Difrátogramas de raios X referentes às amostras com hidroxiapatita via básica e alumina sem CaF_2 , sendo I) HB100Al0Ca03; II) HB90Al10Ca03; III) HB80Al20Ca03; e IV) HB70Al30Ca03.	38
Figura 15 - Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR) - Hidroxiapatita via ácida e alumina com CaF_2 , sendo I) HA100Al0Ca5; II) HA90Al10Ca5; III) HA80Al20Ca5; e IV)HA70Al30Ca5.	40

Figura 16 - Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR) - hidroxiapatita via ácida e alumina sem CaF ₂ , sendo I) HA100Al0Ca0; II) HA90Al10Ca0; III) HA80Al20Ca0; e IV)HA70Al30Ca0.	41
Figura 17 - Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR) - hidroxiapatita via básica e alumina com CaF ₂ , sendo I) HB100Al0Ca5; II) HB90Al10Ca5; III) HB80Al20Ca5; e IV) HB70Al30Ca5.....	42
Figura 18 - Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR) - hidroxiapatita via básica e alumina sem CaF ₂ , sendo I) HB100Al0Ca0; II) HB90Al10Ca0; III) HB80Al20Ca0; e IV)HB70Al30Ca0.....	43
Figura 19 - Curvas tensão <i>versus</i> deformação para compressão diametral das amostras de hidroxiapatita de via ácida e alumina com CaF ₂ , sendo I) HA100Al0Ca5; II) HA90Al10Ca5; III) HA80Al20Ca5; e IV) HA70Al30Ca5.	44
Figura 20 - Curvas tensão <i>versus</i> deformação para compressão diametral das amostras de hidroxiapatita de via ácida e alumina sem CaF ₂ , sendo I) HA100Al0Ca0; II) HA90Al10Ca0; III) HA80Al20Ca0; e IV) HA70Al30Ca0.	45
Figura 21 - Curvas tensão <i>versus</i> deformação para compressão diametral das amostras de hidroxiapatita de via básica e alumina com CaF ₂ , sendo I) HB100Al0Ca5; II) HB90Al10Ca5; III) HB80Al20Ca5; e IV) HB70Al30Ca5.	45
Figura 22 - Curvas tensão <i>versus</i> deformação para compressão diametral das amostras de hidroxiapatita de via básica e alumina sem CaF ₂ , sendo I) HB100Al0Ca0; II) HB90Al10Ca0; III) HB80Al20Ca0; e IV) HB70Al30Ca0.	46
Figura 23 - Diagrama Carga <i>versus</i> Flecha para as amostras de hidroxiapatita de via ácida e alumina com CaF ₂ , sendo I) HA100Al0Ca5; II) HA90Al10Ca5; III) HA80Al20Ca5; e IV) HA70Al30Ca5.	49
Figura 24 - Diagrama Carga <i>versus</i> Flecha para as amostras de hidroxiapatita de via ácida e alumina sem CaF ₂ , sendo I) HA100Al0Ca0; II) HA90Al10Ca0; III) HA80Al20Ca0; e IV) HA70Al30Ca0.	50
Figura 25 - Diagrama Carga <i>versus</i> Flecha para as amostras de hidroxiapatita de via básica e alumina com CaF ₂ , sendo I) HB100Al0Ca5; II) HB90Al10Ca5; III) HB80Al20Ca5; e IV) HB70Al30Ca5.	50
Figura 26- Diagrama Carga <i>versus</i> Flecha para as amostras de hidroxiapatita de via básica e alumina sem CaF ₂ , sendo I) HB100Al0Ca0; II) HB90Al10Ca0; III) HB80Al20Ca0; e IV) HB70Al30Ca0.	51

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Razão Ca/P dos fosfatos de cálcio.....	16
Tabela 2 - Propriedades físicas da hidroxiapatita e tecidos ósseos cortical e poroso.....	18
Tabela 3 - Propriedades físicas do alumina.....	20
Tabela 4 - Lista de reagentes utilizados no presente trabalho.	24
Tabela 5 - Força aplicada, variação de peso e volumétrica dos corpos de prova em formato de barra e de pastilhas.	33
Tabela 6 - Valores médios de Módulo de Elasticidade dos corpos de prova a partir da inclinação das curvas de compressão diametral.....	46
Tabela 7 - Tensões Máximas e suas respectivas médias das amostras.....	48
Tabela 8 - Médias de Flecha, Carga máximas, tensão máximas e módulos de elasticidade em flexão para as amostras ensaiadas em flexão.....	52
Tabela 9 - Aferições de microdureza e suas respectivas médias para os corpos de prova ensaiados.....	53
Tabela 10 - Comparativo dos resultados obtidos.	55

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	12
1.1	MOTIVAÇÃO.....	13
1.2	OBJETIVOS GERAIS	13
1.3	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	13
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	14
2.1	BIOMATERIAIS E BIOCERÂMICAS	14
2.2	HIDROXIAPATITA	15
2.3	ALUMINA	19
2.4	COMPÓSITO HIDROXIAPATITA/ALUMINA.....	21
3	MATERIAIS E MÉTODOS	24
3.1	MATERIAIS.....	24
3.2	METODOLOGIA.....	25
3.2.1	<i>Metodologia de síntese de Hidroxiapatita</i>	27
3.2.2	<i>Metodologia do processamento, produção e análise do composto Hidroxiapatita/Alumina</i>	27
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	31
4.1	DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)	34
4.2	ESPECTROMETRIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FT-IR)	40
4.3	ENSAIO DE COMPRESSÃO DIAMETRAL	44
4.4	ENSAIO DE FLEXÃO.....	49
4.5	ENSAIO DE MICRODUREZA.....	53
4.6	COMPARATIVO DOS RESULTADOS OBTIDOS.....	55
5	CONCLUSÕES	56
6	BIBLIOGRAFIA	57
	ANEXO A – CLASSIFICAÇÃO CORPOS DE PROVA	60

1 INTRODUÇÃO

É evidente que a capacidade criativa humana é colocada à prova quando necessidades adversas surgem, nas quais envolvem mudanças drásticas no modo de viver ou no surgimento da demanda de certos produtos ou serviços, circunstâncias que exigem mais que a capacidade atual para serem solucionadas, o ser humano é forçado a desenvolver métodos eficientes o suficiente para sanar tal problema.

Esta necessidade de busca e criação de soluções viáveis para os problemas está presente na área médica, uma vez que desde os primórdios da humanidade as pessoas sofriam com problemas ósseos, seja por deterioração natural ao decorrer da idade da pessoa, ou em acidentes que causam perda parcial ou total de alguns ossos exigem a utilização de materiais de restituição (KAWACHI, BERTRAN, *et al.*, 2000). Essa demanda por obter materiais que atendessem requisições biológicas e de função mecânica da região na qual foi implantado impulsionou a comunidade científica desenvolver biomateriais, podendo ser aplicado especificamente para cerâmicas, ou seja, biocerâmicas (CARTER e NORTON, 2013).

Entre as biocerâmicas utilizadas encontra-se a hidroxiapatita, seu uso clínico é bem explorado devido sua grande similaridade com a composição dos tecidos duros do corpo humano, propiciando o crescimento de ossos ao seu redor, entretanto suas propriedades de dureza, resistência à flexão e tenacidade à fratura são inferiores e restringem sua aplicação (GUASTALDI e APARECIDA, 2010).

Uma alternativa para manter suas propriedades interativas com o tecido vivo e ainda poder resistir a mais carga sem falhar é sua utilização com outros materiais, na formação de compósitos (BONAN, BONAN, *et al.*, 2014). O uso de alumina conjuntamente com hidroxiapatita é uma opção viável, pois a alumina possui inércia química, além de apresentar propriedades que magnificam o desempenho estrutural da hidroxiapatita, não interferindo no modo de interação que a mesma e o tecido vivo próximo (LI, FARTASH e HERRNANSSON, 1995).

1.1 MOTIVAÇÃO

A motivação se traduz no intuito de aumentar a utilidade da hidroxiapatita na área clínica, fazendo suas propriedades de microdureza, tenacidade à fratura, módulo de elasticidade, resistência à compressão e à flexão serem ampliadas. O meio de condução para tal objetivo é a formação de um composto com a alumina, que apresenta propriedades mecânicas superiores. Para isso, é necessário obter as condições necessárias para que o composto possa ser densificado, sem a degradação da hidroxiapatita em temperaturas acima de 1000°C.

O composto de hidroxiapatita/alumina possui propriedades de interação com o tecido ósseo e alta resistência mecânica, isso propicia aplicações de implantes em lugares de carregamentos maiores onde a hidroxiapatita pura não seria capaz de atuar ou o uso do composto trará mais confiabilidade ao implante.

1.2 OBJETIVOS GERAIS

O presente trabalho se sustentou no intuito de determinar a influência do aditivo fluoreto de cálcio no composto de hidroxiapatita e alumina, para os ensaios de microdureza, resistência à flexão, compressão diametral, além de verificar fases formadas na sinterização.

1.3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Objetiva-se:

- Sintetizar o composto hidroxiapatita/alumina com uso de fluoreto de cálcio em diversas frações mássicas, constatando a influência do aditivo utilizado, evitando degradação total de fases e aumento na temperatura de sinterização.
- Propriedades que se almeja obter de forma aproximada foram feitas com base comparativa entre as amostras em si, esperando que as propriedades de microdureza Vickers, módulo elástico, resistência à flexão, à compressão diametral e tenacidade à fratura apresentem-se superiores aos corpos de prova com o aditivo e se possa distinguir qual tipo de hidroxiapatita utilizada apresenta melhores propriedades.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 BIOMATERIAIS E BIOCERÂMICAS

O campo de biomateriais engloba diversas áreas científicas, tais como engenharia e ciência no estudo de propriedades para diversos materiais e suas estruturas sintéticas interagindo com organismos vivos; área biológica e fisiológica, no estudo das compatibilidades dos materiais sintéticos e os biológicos; e ciências clínicas e cirúrgicas, na aplicação dos biomateriais em seres vivos. Para que um biomaterial seja utilizado em um implante é necessário que o mesmo tenha requisitos básicos como dimensionamento, propriedades mecânicas, ópticas, físicas específicas e, sobretudo, biocompatibilidade, ou seja, a aceitação de um material sintético entre tecidos vivos, para que cumpram suas respectivas funções de substituição ou reforço sem nenhum efeito colateral (PARK e D., 2003). Existe uma gama grande de materiais que podem ser utilizados com biomateriais, o Quadro 1 apresenta suas respectivas classes de materiais, vantagens, desvantagens e suas aplicações mais comuns nos quais cada um exibe.

Material	Vantagens	Desvantagens	Aplicações principais
Polímeros (PMMA, Teflon®, Nylon, Silicone, Borracha, Poliéster)*	Fácil produção; * Baixa densidade; * Resiliente.**	Baixas propriedades mecânicas;* Facilmente degradável Não absorvível;* Geralmente não bioativo.**	Suturas, Vasos sanguíneos; Orelha; Nariz; Válvulas do coração; Lentes; Tecidos maleáveis.*
Metais (Aços inoxidáveis 316 e 316L, Ligas de Co-Cr-Mo e Cr-Co, Vitallium®)*	Dúctil;* Alta resistência mecânica ao desgaste e ao choque *	Geralmente não bioativo;** Corrosão em ambientes fisiológicos;* Alta densidade;** Propriedades diferentes dos tecidos vivos.*	Grampo, placas, fios, parafusos, próteses de articulação, implantes de raízes de dentes, marca- passos, placas cranianas, malhas para reconstrução facial*
Cerâmicas (Alumina, dióxido de zircônio, hidroxiapatita, fosfato tricálcico, Bioglass®)*	Alta biocompatibilidade;* Resistente à corrosão,* desgaste e compressão;* Inertes (alguns casos);* Baixas conduções térmica e elétricas.*	Frágil;** Baixa resistência ao impacto;* Baixa resiliência;** Dificuldades na fabricação e processo.*	Implantes dentários*, substituição de quadril e cabeça femoral*, revestimentos de ossos, equipamentos médicos*, endoscopia*
Compósitos (Matriz de carbono reforçada por carbono)*	Boa biocompatibilidade* Resistência a corrosão* Inerte; Feitos manualmente.*	Difícil reprodução.*	Válvulas do coração*, Implantes de joelho*, articulações artificiais*
Naturais (Colágeno, tecidos humanos, ácido hialurônico, enxertos)*	Disponibilidade no corpo humano;* Biocompatibilidade*	Possível rejeição do hospedeiro.*	Acréscimo ou substituição de tecidos rígidos ou maleáveis*; Protetores de córnea*; Enxertos vasculares*; Válvulas do coração*; Substituto do fluido sinovial*

Quadro 1 - Vantagens, desvantagens e aplicações para diversos tipos de materiais.

Fontes: (ALEJANDRO, ERIC, et al., 1999) * (CARTER e NORTON, 2013).**

Biomateriais podem ser classificados por sua resposta biológica quando em contato com tecidos vivos, sendo inertes, osteocondutores e osteoindutores. Materiais inertes não apresentam resposta biológica; osteocondutores são materiais que propiciam o crescimento do tecido próprio ao longo da sua própria superfície, fazendo com que tais células ósseas não consigam diferenciar entre o tecido sintético e o natural, o que impede que se inicie um processo inflamatório na região; osteoindutores favorecem o a funcionalização do processo de estímulo de formação de novos tecidos duros (VALLET-REGI, 2014) (GUASTALDI e APARECIDA, 2010).

Propriedades dos materiais cerâmicos a serem implantados devem ser compatíveis ao tecido a ser substituído, obedecendo aspectos fisiológicos, mecânicos e a função que o material antigo estabelecia no organismo, uma vez que implantes ósseos com resistência muito além dos tecidos vivos impedirão dos mesmos terem sobre si o carregamento de tração, ou terem somente cargas de compressão sobre si mesmos, provocando o efeito de impedimento de carregamento, o que causa dessorção de minerais por todo o osso, fragilizando-o assim. Esse é um ótimo motivo de desenvolvimento de compósitos de biocerâmicas (CARTER e NORTON, 2013).

2.2 HIDROXIAPATITA

A hidroxiapatita pertence à família dos fosfatos de cálcio, cuja principal característica é a similaridade com a parte mineral dos tecidos ósseos, podendo ter propriedades de osteocondução e osteoindução. Ossos podem ser definidos como compósitos entre colágeno em formato fibroso, representando reforço mecânico e uma parte mineral constituída por uma apatita de cálcio e fosfato semelhante a cristais de hidroxiapatita. Sua deposição dos fosfatos de cálcio nas fibras de colágeno se dão por biomineralização, para isso, é inicialmente formada sob as fibras produtos intermediários metaestáveis, como fosfatos de cálcio amorfo e fosfato octacálcico (OCP) transformando-se posteriormente a formas semelhantes ou iguais a hidroxiapatita, estabilizando e cristalizando-se (GUASTALDI e APARECIDA, 2010), (CARTER e NORTON, 2013).

Tais fosfatos de cálcio podem ser ordenados de acordo com a proporção entre cálcio e fósforo presentes em suas respectivas constituições. Na Tabela 1 são representados os fosfatos

de cálcios com suas fórmulas químicas e proporções molares de Ca/P respectivas (GUASTALDI e APARECIDA, 2010).

Tabela 1 - Razão Ca/P dos fosfatos de cálcio.

Fosfato de cálcio	Fórmula química	Ca/P
Fosfato tetracálcico (TeCP)	$\text{Ca}_4\text{O}(\text{PO}_4)_2$	2,0
Hidroxiapatita (HA)	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	1,67
Fosfato de cálcio amorfo (ACP)	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	1,5
Fosfato tricálcico (α , α' , β , γ) (TCP)	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	1,5
Fosfato octacálcico (OCP)	$\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	1,33
Mono-hidrogênio fosfato de cálcio di-hidratado (DCPD)	$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1,0
Mono-hidrogênio fosfato de cálcio (DCP)	CaHPO_4	1,0
Pirofosfato de cálcio (CPP)	$\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$	1,0
Pirofosfato de cálcio di-hidratado (CPPD)	$\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1,0
Fosfato heptacálcico (HCP)	$\text{Ca}_7(\text{P}_5\text{O}_{16})_2$	0,7
Di-hidrogênio fosfato tetracálcico (TDHP)	$\text{Ca}_4\text{H}_2\text{P}_6\text{O}_{20}$	0,67
Fosfato monocálcico mono-hidratado (MCPM)	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0,5
Metafosfato de cálcio (α , β , γ) (CMP)	$\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$	0,5

Fonte: (GUASTALDI e APARECIDA, 2010).

A hidroxiapatita apresenta valor de 1,67 na relação entre Cálcio e Fósforo (Ca/P). É um referencial para o campo dos biomateriais, uma vez que apresenta estrutura e composição química semelhantes aos tecidos ósseos, com 55% da composição dos ossos, 95% do esmalte e 70% da dentina, não apresenta toxicidade, exibe alta biocompatibilidade e bioatividade moderada, favorecendo reações de osteocondução (GUASTALDI e APARECIDA, 2010);

Suas aplicações são variantes de acordo com a morfologia utilizada, podendo ser porosa, granular ou densa, e seus efeitos de propriedades mecânicas e bioatividade podem ser amplificados de acordo com a redução do tamanho de partícula empregada, principalmente quando atingem escalas nanométricas (VALLET-REGI, 2014), (CUNHA, 2010). Tais fatores favorecem sua escolha para uso em aplicações, tais como substituto para tecidos duros danificados, revestimento sobre materiais de implante bioinertes, utilização em defeitos periodontais e ósseos, aumento de rebordo alveolar, reconstrução maxilofacial, implantes no ouvido médio, cirurgias ortopédicas, sistemas de engenharia de tecidos, função de *drug delivery*

e constituinte de materiais dentários (GUASTALDI e APARECIDA, 2010) (SADAT-SHOJAI, KHORASANI, *et al.*, 2013).

Hidroxiapatita apresenta a fórmula química $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ e $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ é sua célula unitária. Sua estrutura se apresenta em um sistema hexagonal com grupo espacial primitivo $\text{P6}_3/\text{m}$ com parâmetros de rede $a = b = 9,43 \text{ \AA}$, $c = 6,88 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$ e $\gamma = 60^\circ$. (GUASTALDI e APARECIDA, 2010). Na Figura 1 é representada a estrutura da hidroxiapatita.

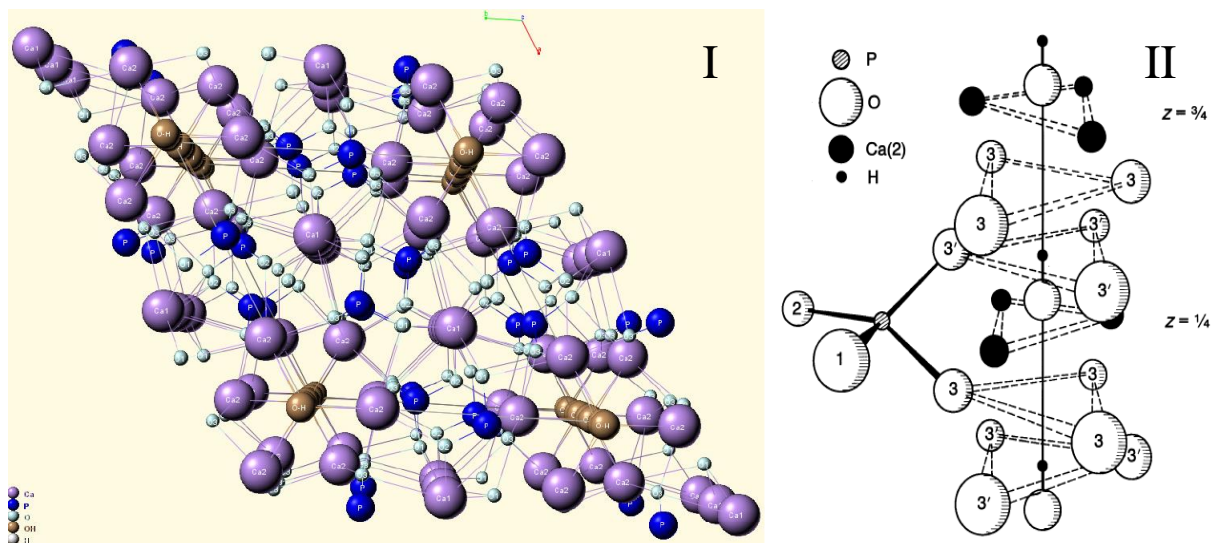


Figura 1 - Estrutura de célula unitária de hidroxiapatita em vista dos parâmetros: I) dos planos a-c e b-c, representação dos átomos por esferas azuis escuras: fósforo, azuis claras: oxigênio, roxos: cálcio, marrons: hidroxilas, brancas: hidrogênio; II) Eixo c.
 Fonte adaptada: (NETO, 2009) (MAVROPOLUS, 1999).

Pode-se notar que na Figura 1 (II), o eixo c é o parâmetro de altura da célula estrutural da hidroxiapatita na Figura 1 (I).

Sua estrutura propicia muitas possibilidades de substituições catiônicas e aniônicas, repondo seu ânion Ca^{2+} por K^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Fe^{2+} , ou até íons elementos de terras raras, essa mudança de valência gera uma necessidade de balanço energético que é restituído com a substituição do íon PO_4^{3-} por AsO_4^{3-} , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , SiO_4^{4-} , VO_4^{3-} e os íons OH^- por íons CO_3^{2-} , F^- , Cl^- . Essas trocas iônicas são capazes de alterar várias características do material, tanto como cristalinidade, dimensionamento da célula unitária, textura, estabilidade, solubilidade e degradação quando em contato com tecidos vivos, alterando sua eficiência bioativa. Por isso, a hidroxiapatita funciona como reguladora de íons e

uma reserva de fosfato e cálcio no ambiente na qual é inserida, uma vez que isto é possível por conta da substituição de íons (GUASTALDI e APARECIDA, 2010).

No entanto existem fatores que limitam a hidroxiapatita tais como sua bioatividade que é moderada, e seu índice de bioatividade (IB) é 3,1, fazendo que a mesma seja absorvida pelos organismos em 4 e 5 anos após inseridas no corpo. Além disso, suas propriedades mecânicas de tenacidade à fratura são inferiores, sendo mais suscetíveis a trincar em comparação com o tecido ósseo, devido à instabilidade dos grupos hidroxilas presente no compósito. Valores de propriedades mecânicas referentes à hidroxiapatita e alguns tecidos ósseos são representados na Tabela 2.

Tabela 2 - Propriedades físicas da hidroxiapatita e tecidos ósseos cortical e poroso.

Propriedade	Hidroxiapatita (sinterizada a mais de 99,2%)	Osso cortical	Osso poroso
Densidade (g.cm ⁻³)*	3,1	1,6-2,1	-
Resistência à compressão (MPa)*	300-900	100-230	2-12
Tenacidade à fratura (Mpa.m ^{1/2})*	0,6-1,0	2-12	-
Módulo de Elasticidade (GPa)	80-120	7-30	0,5-0,05
Resistência à Flexão (MPa)**	115-200	50-150	-
Dureza (Knoop)*	400-5000		-

Fonte: (CARTER e NORTON, 2013)* (ORÉFICE, PEREIRA e MANSUR, 2012).**

Pode-se observar que essas propriedades como resistência à flexão e tenacidade à fratura são inferiores aos materiais naturais, isso caracteriza uma disfunção de implante, uma vez que estes devem ter propriedades semelhantes ou superiores. Um possível caminho a ser trilhado para a solução deste problema é o uso de reforços microestruturais, na formação de compósitos (BONAN, BONAN, *et al.*, 2014) (LI, FARTASH e HERRNANSSON, 1995).

2.3 ALUMINA

A alumina, cuja fórmula química é Al_2O_3 , é um material cerâmico com fortes ligações iônicas e apresenta diversas fases cristalográficas, entretanto a única fase pura presente na natureza é a α -alumina, sendo esta fase mais estável (ROSÁRIO, 2012).

Sua estrutura cristalina consiste em camadas compactas de estrutura hexagonal-romboédrica, pertencentes ao grupo cristalográfico “coríndon”, estas são alternadas entre camadas dos íons de Al^{3+} e O^{2-} , sendo que dois terços de seus sítios ocupados, que fornece neutralidade ao material, os íons Al^{3+} são disponibilizados de tal modo que existem em sua volta seis íons O^{2-} formando um octaedro, como representado na Figura 2 (CAVA, 2003).

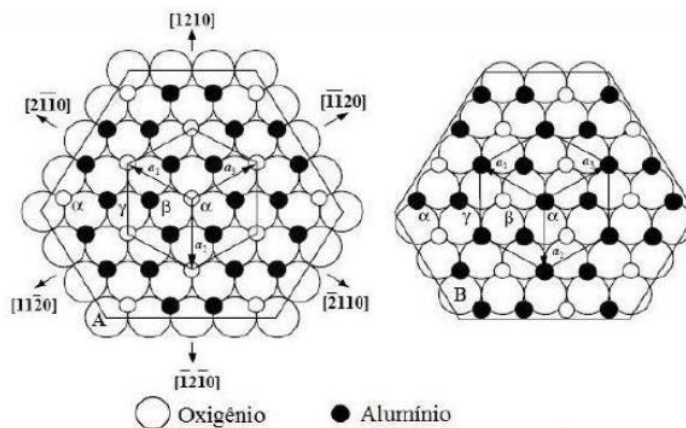


Figura 2 - Empacotamento do Óxido de Alumínio no plano basal
Fonte: (CAVA, 2003).

Devido suas ligações iônicas, faz com que o material tenha propriedades de dureza, ponto de fusão e resistência ao desgaste, resistências à flexão e tensão, baixa resistência à propagação de trincas, condutividade elétrica e térmica (VALLET-REGI, 2014). Na Tabela 3 são mostradas algumas propriedades físicas relevantes referentes à alumina.

Tabela 3 - Propriedades físicas do alumina.

Propriedade	Valor de Alumina com densificação de 99,5%
Densidade (g.cm^{-3})	3,89
Resistência à compressão (MPa)	2600
Tenacidade à fratura ($\text{MPa.m}^{1/2}$)	4
Módulo de Elasticidade (GPa)	375
Resistência à Flexão (MPa)	379
Dureza (Kg/mm^2)	1440

Fonte: (ACCURATUS, 2013).

Devido à natureza de sua composição, existe uma adsorção superficial de íons hidroxila (OH^-), promovida pela interação com os ânions O^{2-} presentes na alumina. Esta camada propicia o posto de biocerâmica inerte à alumina, uma vez que a mesma não interage com os tecidos vivos próximos, simulando condições de recuperação natural do corpo. Este processo de adsorção de camadas superficiais à alumina molhabilidade, a melhor interação com desta superfície com líquidos. (VALLET-REGI, 2014), (CARTER e NORTON, 2013). Tal processo de adsorção de íons é representado na Figura 3.

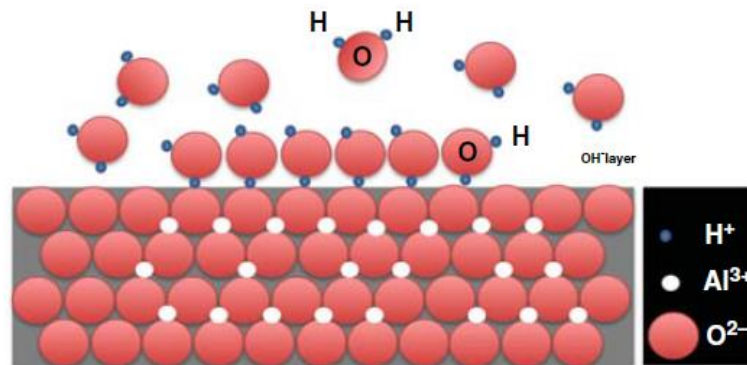


Figura 3 - Formação de camada de hidroxilas na superfície da alumina

Fonte: (VALLET-REGI, 2014).

As propriedades mecânicas superiores da alumina, unidas com resistência ao desgaste e inércia química propiciam aplicações nas quais existem cargas maiores a serem suportadas, tais como prótese de cabeça do fêmur de quadril, componente de substituição parcial ou total de quadril, reconstrução da cavidade orbital e acetabular, reposição de ossos do ouvido médio, tubos de esterilização, uso como placas de ossos e parafusos, uso em forma compósita entre polímeros ou com outras cerâmicas (PARK e D., 2003) (VALLET-REGI, 2014).

2.4 COMPÓSITO HIDROXIAPATITA/ALUMINA

O uso de alumina na constituição da hidroxiapatita tem como propósito de incrementar maior resistência mecânica à matriz, apesar de apresentarem algumas limitações, sendo elas a diferença considerável de densidade e a temperatura de sinterização (BONAN, BONAN, *et al.*, 2014).

A sinterização por reação sólido-sólido entre hidroxiapatita sintetizada via precipitação e alumina com sua porcentagem de fração mássica variando entre 0%, 10%, 20% e 30%, nas temperaturas de 1000°C e 1200°C foi estudada por VISWANATH e RAVISHANKAR, 2006. A hidroxiapatita pura não apresentou degradação em temperaturas próximas à 1200°C, mas, ao aumentar o teor de alumina em sua composição, inicia-se o processo de degradação da hidroxiapatita, isso ocorre devido à difusão de íons Ca^{2+} na interface entre as superfícies, formando inicialmente diversos tipos de aluminatos de cálcio em decorrência da falta desses íons. A hidroxiapatita se decompõe em α -fosfato tricálcico (TCP), tal fenômeno mostra-se capaz de ocorrer na temperatura de 1000°C para 20% e 30% de massa de alumina na composição total (VISWANATH e RAVISHANKAR, 2006). Fenômeno de difusão de íons e formação de camada entre a interface hidroxiapatita/alumina é representada na Figura 4.

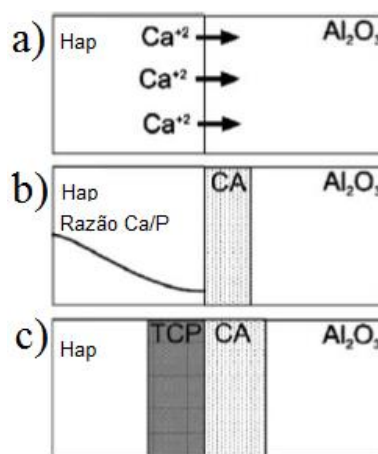


Figura 4 - Reação interfacial sólido-sólido entre hidroxiapatita e alumina: a) Difusão de íons cálcio da região de hidroxiapatita para alumina; b) Formação de camada de aluminato de cálcio (CA); c) formação de camada de α -TCP. (adaptada)

Fonte: (VISWANATH e RAVISHANKAR, 2006)

Esta degradação provoca reações biológicas diferentes, além causar redução de resistência por criar microtrincas entre seus contornos de grão, formando pontos concentradores de tensão e reduzindo o contato entre a matriz e o reforço (BONAN, BONAN, *et al.*, 2014), (HUAXIA e MARQUIS, 1992).

Com intuito de evitar tal degradação, estudos foram feitos com diferentes parâmetros. Com uso de prensagem isostática à quente (HIP) à 1250°C, (LI, FARTASH e HERRNANSSON, 1995) evidenciou que o processo de sinterização é eficiente contra degradação, uma vez que foram feitas análises de corpos de prova diversas relações de hidroxiapatita/alumina com densificação de 99,5% sem alteração de fases. Resultados de resistência à flexão para o compósito com 70% de fração mássica de hidroxiapatita foi de 250 MPa, além da fração mássica de alumina em sua composição, não existe interferência no processo de calcificação do material.

O procedimento de redução do tamanho de partícula é eficiente para aumento das propriedades. Uso de pós menores que 1,0 μm de alumina em fração mássica de 20% de alumina com hidroxiapatita sinterizada em prensagem à quente promoveu o aumento de propriedades mecânicas, de valores de resistência à flexão e tenacidade à fratura de 100 MPa e 0,7 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ respectivamente para 200 MPa e 1,5 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$. O uso de partículas de formato lamelar em compósitos de hidroxiapatita com 20% de alumina sinterizados prensagem à quente por 30 minutos gerou aumento de 65% na dureza em relação à hidroxiapatita pura e de 3 a 4 vezes a tenacidade à fratura, entretanto esse formato anisotrópico da alumina pode causar microtrincas quando interagidas com partículas de hidroxiapatita, reduzindo a intensidade de reforço das mesmas, além da formação de aglomerados, o que varia dependendo da rota utilizada (BONAN, BONAN, *et al.*, 2014).

Uma técnica que pode ser empregada é uso de aditivos que impedem a degradação da hidroxiapatita quando estiver em altas temperaturas e na presença de alumina, por meio da estabilização de seus cristais, sendo caso dos componentes fluorados, em especial CaF_2 e MgF_2 (KIM, BANG, *et al.*, 2008). Fluoreto de cálcio é responsável pela reação de seus íons Ca^{2+} com a alumina, evitando que a hidroxiapatita reaja com a mesma desta forma, posteriormente também reage, substituindo o íon fluoreto (F^-) de suas respectivas constituições pela hidroxila (OH^-) presente na hidroxiapatita, formando fluorapatita (FAP), uma apatita termicamente resistente (KIM, KOH, *et al.*, 2002).

A adição de 2,5% em volume desse agente fluorado promove ação parcial, enquanto 5% desta quantidade causa praticamente total inibição da degradação da hidroxiapatita, evitando a formação de fase α -TCP, resultando na possibilidade de aumento de temperatura de

sinterização do compósito para 1450°C, reduzindo a porosidade do material, aumentando propriedades mecânicas, como dureza, resistência à flexão, tenacidade à fratura e seu módulo elástico (KIM, KOH, *et al.*, 2002).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

Os materiais do presente trabalho foram catalogados e descritos na Tabela 4 desde a sintetização da hidroxiapatita até sua prensagem com alumina e sinterização das mesmas. Para a síntese da hidroxiapatita foi utilizado cascas de ovos de codorna, calcinadas, que é a fonte de cálcio na presente síntese.

Tabela 4 - Lista de reagentes utilizados no presente trabalho.

Nome	Fórmula	Peso Molecular (g/mol)	Marca	Pureza (%)
Fosfato de Potássio Monobásico	KH_2PO_4	136,09	Alphatec	Mínimo 99,0
Ácido (Orto) Fosfórico	H_3PO_4	98,00	Alphatec	85,0
Hidróxido de Amônio	NH_4OH	35,05	Biotec	Mínimo 28,0
Ácido Cítrico Anidro	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	192,13	Alphatec	Mínimo 99,5
Alumina	Al_2O_3	101,96	Imerys	99,0
Fluoreto de Cálcio	CaF_2	78,07	Sigma Aldrich	Mínimo 95,0

Fonte: Autor

3.2 METODOLOGIA

A metodologia a ser aplicada para a síntese da hidroxiapatita é representada de uma forma esquemática na Figura 5.

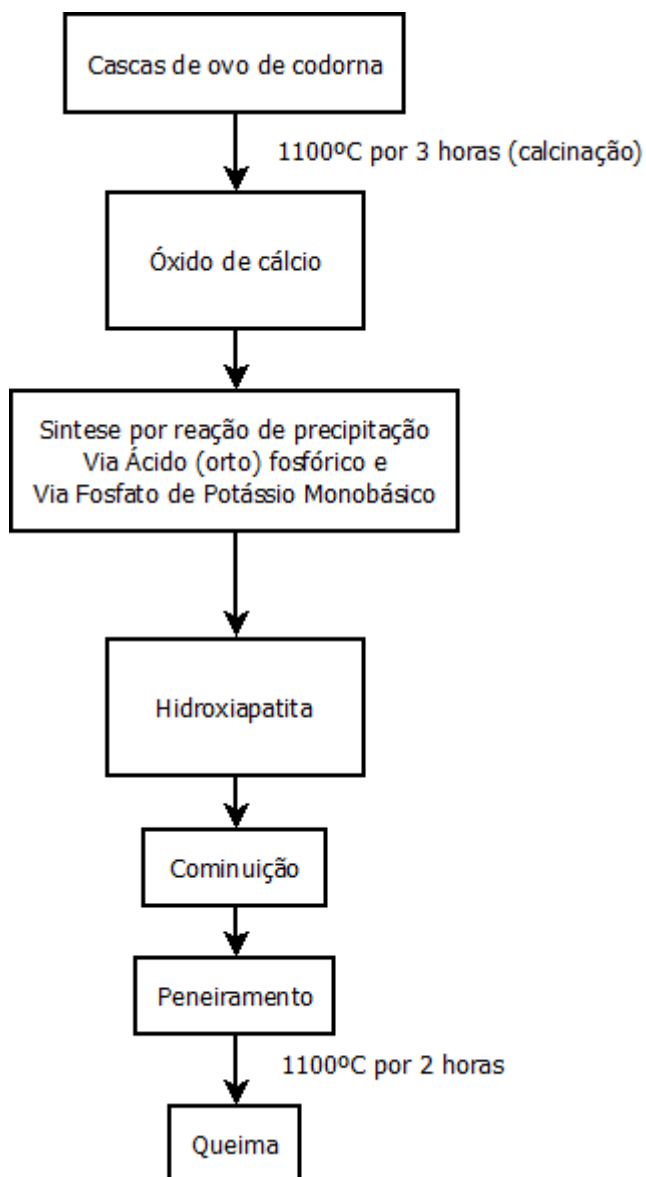


Figura 5 - Fluxograma metodológico da síntese de hidroxiapatita.

Fonte: Autor

A metodologia a ser aplicada para a preparação do composto hidroxiapatita/alumina é representada no fluxograma na Figura 6.

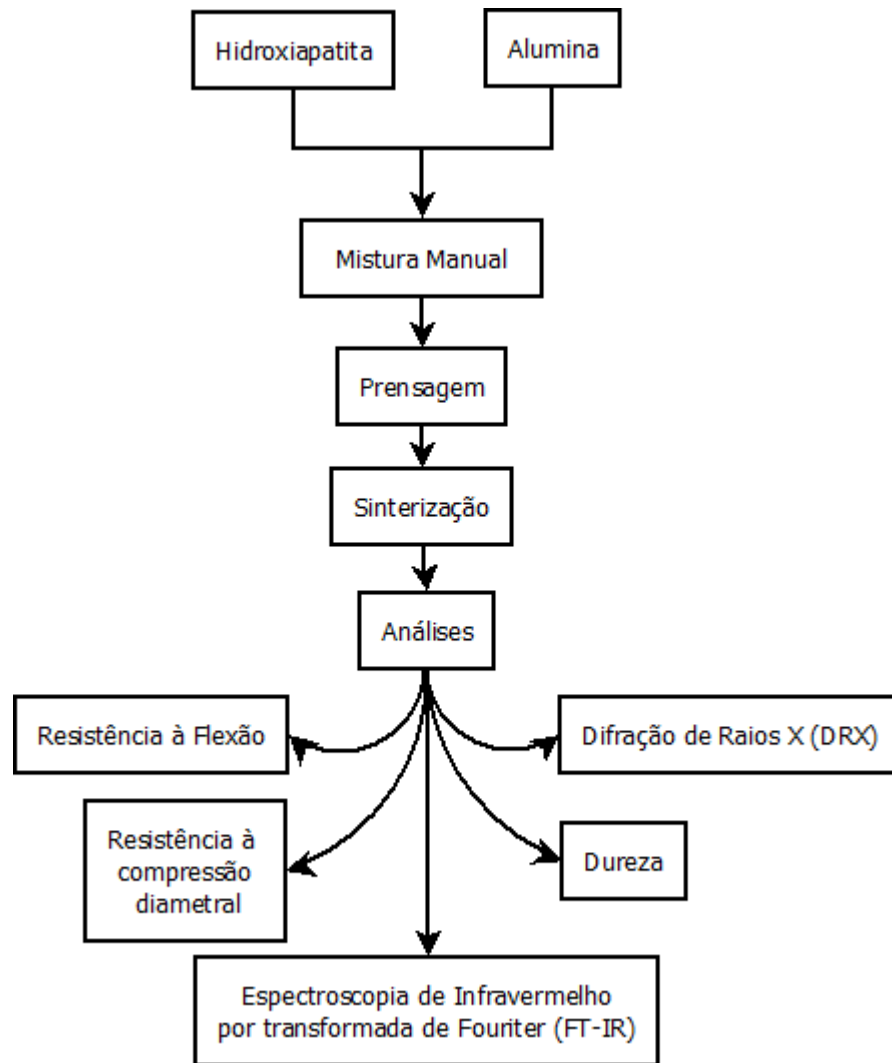


Figura 6 - Preparação e análises do composto hidroxiapatita/alumina.
Fonte: Autor.

3.2.1 Metodologia de síntese de Hidroxiapatita

A hidroxiapatita foi sintetizada por reação de precipitação via úmida, executadas por reações via ácido (orto) fosfórico (H_3PO_4) e via fosfato de potássio monobásico (KH_2PO_4), ambos com cascas de ovo de codorna cedidas pela empresa Maratana Alimentos, localizada em Cambé/PR, devidamente calcinadas e convertidas em Óxido de Cálcio (CaO), como evidenciado por (MORENO, 2015). Após a síntese, a mesma apresentava umidade e impurezas provenientes do próprio processo de produção, sendo filtradas por papel filtro em funis e, quando boa parte da umidade foi escoada, tal papel filtro foi levado à estufa, na temperatura de $80^\circ C$. Ao ponto que tal umidade fosse retirada, o material foi cominuído e peneirado em peneiras de 270 mesh, seguido por sua queima à $1100^\circ C$ por 2 horas, eliminando compostos orgânicos.

3.2.2 Metodologia do processamento, produção e análise do composto Hidroxiapatita/Alumina

Com o devido tratamento térmico feito, teve segmento a mistura manual entre os pós, com uso de um pequeno béquer para depósito dos pós e uma espátula canelada para promover a mistura, verificando visualmente a eficiência da forma de mistura. Cada mistura foi preparada para servir para várias prensagens, seguindo as regras de composição, nas frações mássicas de 0%, 10%, 20% e 30% de alumina em hidroxiapatita sintetizada por reação via básica e, separadamente, por via ácida. Para estudo da influência na temperatura de sinterização e degradação da hidroxiapatita, os corpos de provas foram confeccionados variando a presença de 5% em volume de fluoreto de cálcio nas proporções previamente ditas.

A Próxima etapa consistiu na prensagem da mistura de alumina com hidroxiapatita de via básica e hidroxiapatita de via ácida. Corpos de prova foram confeccionados utilizando prensa uniaxial SKAY 10 Toneladas localizada no laboratório B002 da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR) – *Campus* Londrina, corpos de prova foram feitos em formatos de barra e pastilha para cada peso da mistura listada, na presença e ausência de fluoreto de cálcio. A pressão utilizada para a prensagem das barras foi 60MPa, utilizando os pesos de

3,00 e 3,15 gramas para corpos de prova com e sem CaF_2 , respectivamente. A pressão utilizada para a prensagem das pastilhas foi 36MPa, utilizando os pesos de 2,0 e 2,1 gramas para corpos de prova com e sem CaF_2 , respectivamente.

A sinterização dos corpos de prova foi feita no Forno Resistivo de capacidade térmica de até 1700°C, da fabricante INTI, Modelo:FE1700 localizado no laboratório B002 da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – *Campus* Londrina, com a seguinte rampa mostrada na Figura 7.

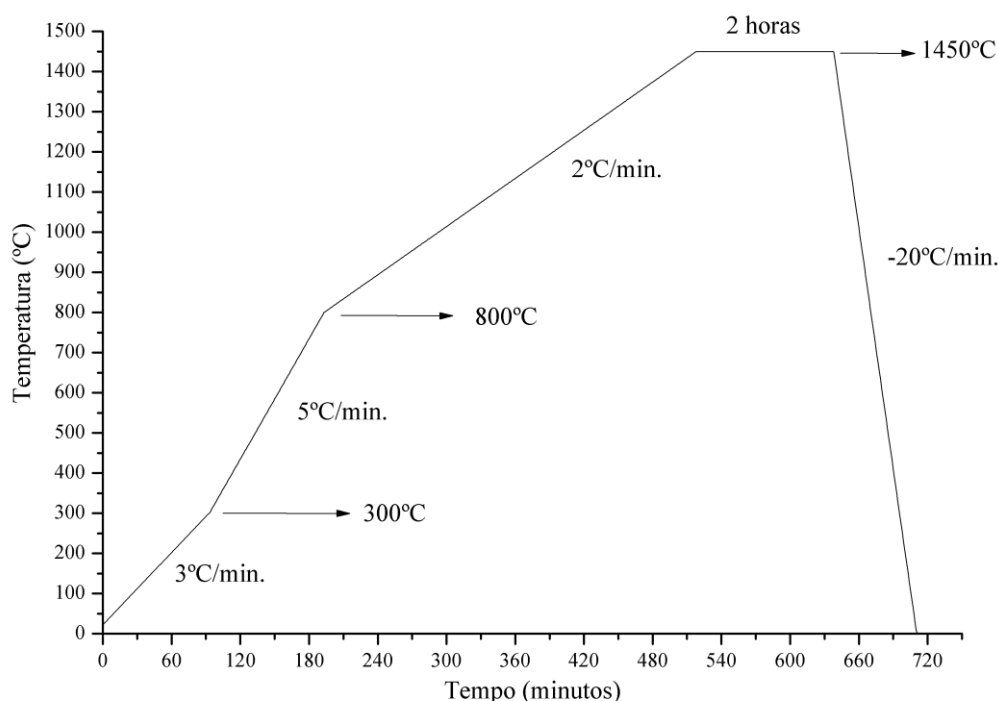


Figura 7 - Rampa de aquecimento, permanência e resfriamento do processo de sinterização dos corpos de prova.

Fonte: Autor.

Com os corpos de prova parcialmente densificados, foi realizado os ensaios mecânicos. Os ensaios de compressão diametral e flexão foram realizados nas dependências da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – *Campus* Londrina no laboratório B006, utilizando-se da máquina de ensaios universal marca Shijin, modelo WDW 100E, com parâmetros baseados em (KIM, BANG, *et al.*, 2008) e (SANDOVAL, TALOU, *et al.*, 2010), usando a força aplicada de 5KN e 0,5 milímetros por minuto como taxa de avanço do cutelo semicilíndrico. Considerando que, a partir dos ensaios de compressão diametral, serão calculados os valores de módulo de elasticidade partindo da reta formada a partir dos dados coletados.

No entanto, os ensaios de resistência à flexão necessitaram ajustes, uma vez que os corpos de prova confeccionados eram desproporcionais ao espaçamento entre os roletes do aparato existente. Desta forma foi moldada uma placa de aço, sobrepondo a superfície dos roletes e do cutelo semicilíndrico, formando superfícies planas para se soldar sobre fios aço, utilizando-o como cilindro para o experimento, consistindo ao modo de flexão de três pontos, como ilustrado na Figura 8.



Figura 8 - Adaptação de aparato para execução de ensaios de flexão.

Esta adaptação do molde seguiu os espaçamentos de distância entre os cilindros de 20 milímetros e o cilindro superior posicionado ao meio desta medida.

Quanto aos ensaios de microdureza, estes foram realizados após os ensaios de compressão diametral, justamente para reaproveitar o mesmo corpo de prova, visando a economia de material. Foi feito sobre os corpos de prova um breve lixamento em politriz, marca Fortel, modelo PLF, com lixas de granulação 1200 para um tratamento superficial inicial das amostras, evidenciados por microscópio óptico Physis, presentes nas dependências da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR) – *Campus* Londrina no laboratório B003. Após isso, foi feito sobre tais corpos de prova ataque térmico, cuja rampa está evidenciada na Figura 9, utilizando-se do mesmo forno do qual foi feita a sinterização dos corpos de prova. Por fim, utilizou-se do microdurômetro Vickers Future Tech, Modelo FM800, presentes nas dependências da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR) –

Campus Londrina no laboratório B006, realizando tal ensaio para duas amostras de cada combinação citada.

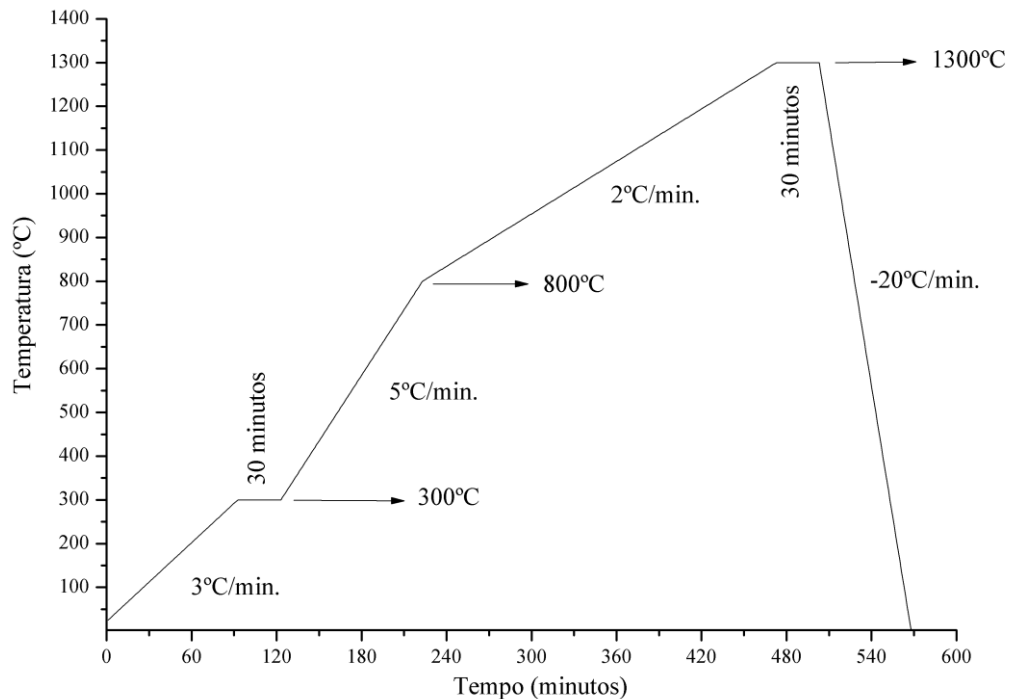


Figura 9 - Rampa de aquecimento, permanência e resfriamento do processo de ataque térmico dos corpos de prova.

Fonte: Autor.

Análises de espectrometria de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) foram feitas nas dependências da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR) – *Campus* Londrina no laboratório B004. As amostras foram primeiramente maceradas para serem analisadas no equipamento de Infravermelho FT-IR, da marca Perkin Elmer, modelo: Spectrum two, com aplicação de 4 leituras para a mesma análise variando entre as frequências de 4000 a 450 cm^{-1} . Tais amostras foram prensadas por 1 minuto à 60KN de força aplicada em formato de pastilha, usando 0,02 gramas de amostra misturadas sobre 2,000 gramas de brometo de potássio (KBr).

Para análise de difração de raios X (DRX) foram confeccionadas e enviadas amostras em formato de pó para o Departamento de Materiais (AMR) do Departamento de Ciência e Tecnologia Aeroespacial em São José dos Campos/SP

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para fins ilustrativos, a Figura 10 representa de forma geral todos os corpos de prova produzidos em aspecto e aparência, para pastilhas. É possível observar que, em termos de aparência as amostras apresentam divergências, as amostras de 70%, 80% e 90% de hidroxiapatita, exceto pelos corpos de prova HA90Al10Ca5 e HB90Al10Ca5 e com adição de HB100Al0Ca5, aparentaram geometria definida e retilínea, aparentando coloração branca e, em algumas, pequenas cavidades ou bolhas na superfície. Para tanto as amostras HA100Al0Ca0, HA100Al0Ca5 e HA90Al10Ca5, suas geometrias se mantiveram iguais as já citadas, entretanto sua coloração foi alterada para vermelho, marrom e tom de branco sobre a superfície branca dos corpos de prova, respectivamente. Além das características citadas, as amostras HB100Al0Ca5 e HB90Al10Ca5, apresentam geometria distorcida, coloração acinzentada e formação de concavidade em HB100Al0Ca5.

Após aferições tais como a força exercida pela prensa hidráulica, medição da variação dimensional e de peso e sobre pré e pós sinterização dos corpos de prova foram feitas. Para efeitos organizacionais e práticos, a Tabela 5 transcreve tais valores médios dos corpos de prova de mesma identificação, além dos grupos gerais divididos pelo emprego do tipo de hidroxiapatita e fluoreto de cálcio.

A Tabela 5 é dividida essencialmente por dois fatores, dados oriundos da confecção das barras e das pastilhas adicionados inicialmente com os valores médios das pastilhas e seus respectivos valores, seguindo para os valores médios dos corpos de prova em formato de barra, seguidos por seus valores por corpo de prova, entretanto, em geral, seus valores são aproximados ou apresentam mesmas tendências, desta forma foram analisados concomitantemente.

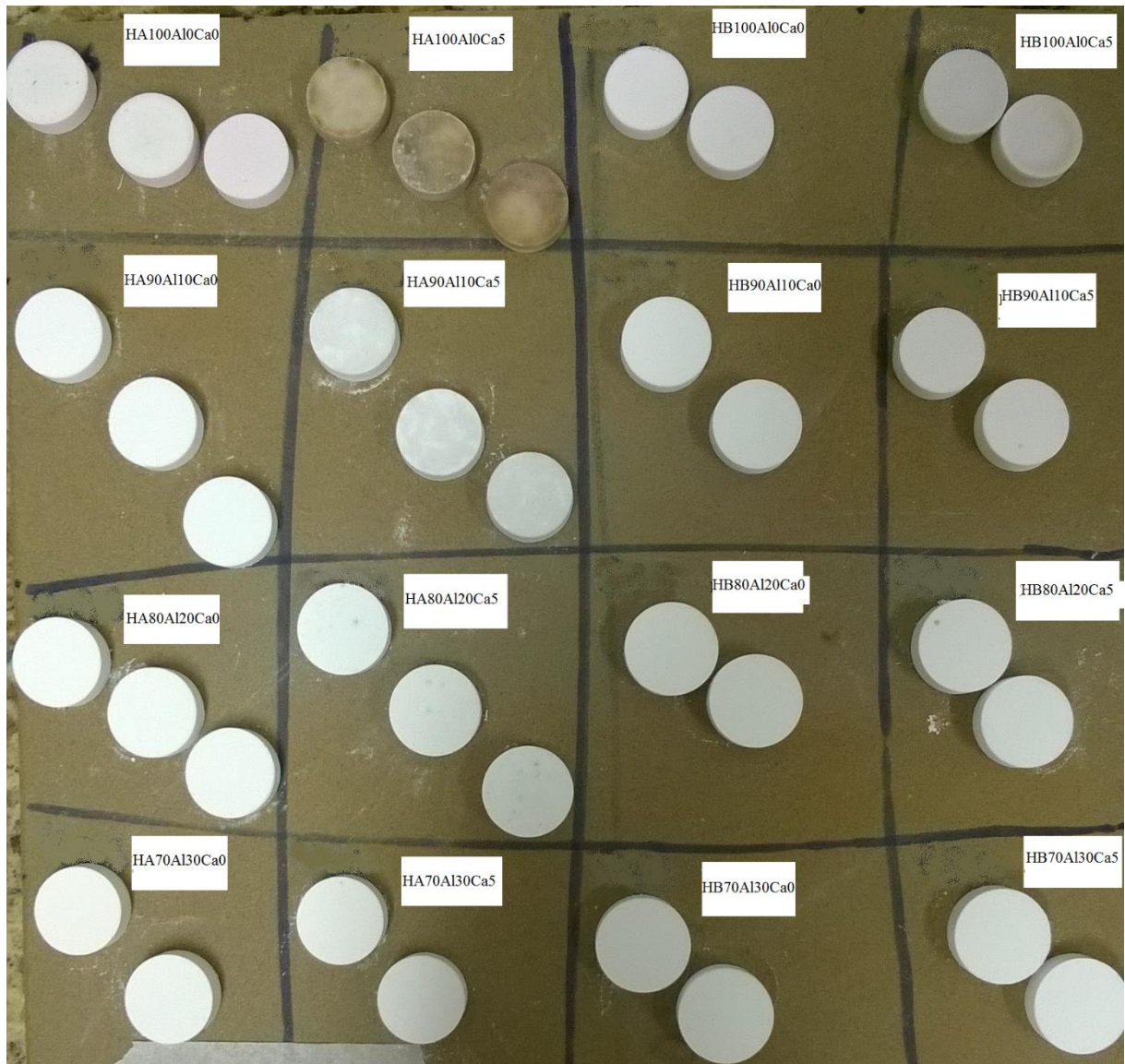


Figura 10 - Exemplos dos corpos de prova confeccionados sinterizados.
Fonte: Autor.

Tabela 5 - Força aplicada, variação de peso e volumétrica dos corpos de prova em formato de barra e de pastilhas.

Classificação	Força aplicada (Kgf)	Peso pós sinterização (g)	Variação de peso (g)	Volume pós sinterização (mm ³)	Variação de volume pós sinterização (mm ³)
Média Pastilhas	788,1(±57,996)	1,971(±0,0725)	0,206(±0,0386)	956,9(±57,8383)	54,08(±55,9833)
HA100Al0Ca0	730,0(±201,87)	2,002(±0,044)	0,196(±0,019)	821,6(±88,45)	0
HA90Al10Ca0	725,0(±167,71)	1,971(±0,001)	0,178(±0,035)	934,5(±27,50)	0
HA80Al20Ca0	730,0(±216,79)	1,969(±0,006)	0,143(±0,011)	983,3(±4,567)	0
HA70Al30Ca0	795,0(±171,76)	2,027(±0,100)	0,174(±0,004)	1013,7(±49,35)	23,05
HA100Al0Ca5	765,0(±220,51)	2,025(±0,019)	0,187(±0,025)	660,5(±369,27)	0
HA90Al10Ca5	710,0(±198,12)	2,058(±0,024)	0,194(±0,046)	900,6(±70,26)	0
HA80Al20Ca5	700,0(±186,25)	2,058(±0,015)	0,182(±0,017)	989,4(±42,17)	0
HA70Al30Ca5	750,0(±150,00)	2,111(±0,104)	0,181(±0,019)	1015,4(±50,03)	0
HB100Al0Ca0	755,0(±166,21)	1,890(±0,046)	0,260(±0,073)	806,1(±65,03)	318,84
HB90Al10Ca0	885,0(±238,22)	1,902(±0,032)	0,204(±0,045)	922,2(±43,21)	48,43
HB80Al20Ca0	880,0(±225,28)	1,910(±0,024)	0,189(±0,048)	1048,8(±14,09)	0
HB70Al30Ca0	845,0(±149,37)	1,898(±0,067)	0,168(±0,060)	1095,4(±109,79)	0
HB100Al0Ca5	890,0(±171,03)	1,923(±0,052)	0,283(±0,027)	976,8(±178,25)	326,11
HB90Al10Ca5	745,0(±198,75)	1,916(±0,139)	0,272(±0,067)	921,9(±54,46)	206,00
HB80Al20Ca5	799,0(±170,31)	1,886(±0,229)	0,268(±0,046)	1046,6(±77,99)	41,78
HB70Al30Ca5	905,0(±139,64)	1,992(±0,037)	0,218(±0,038)	1173,0(±56,74)	-0
Média Barras	770,6(±10,657)	2,988(±0,0675)	0,142(±0,0596)	1433,1(±63,0759)	10,10(±162,2771)
HA100Al0Ca0	762,0(±63,40)	2,979(±0,007)	0,040(±0,030)	1204,2(±13,21)	0
HA90Al10Ca0	800,0(±70,71)	2,951(±0,008)	0,129(±0,067)	1370,2(±50,26)	0
HA80Al20Ca0	772,0(±19,24)	2,951(±0,013)	0,083(±0,015)	1448,9(±8,86)	0
HA70Al30Ca0	790,0(±159,69)	2,996(±0,033)	0,054(±0,015)	1542,8(±102,46)	17,96(±25,14)
HA100Al0Ca5	746,0(±45,61)	3,072(±0,021)	0,092(±0,056)	1050,0(±588,27)	0
HA90Al10Ca5	750,0(±70,71)	3,089(±0,011)	0,137(±0,087)	1337,1(±157,26)	0
HA80Al20Ca5	776,0(±116,75)	3,078(±0,011)	0,152(±0,071)	1450,7(±93,71)	0
HA70Al30Ca5	780,0(±90,83)	3,098(±0,016)	0,107(±0,035)	1632,1(±305,93)	0
HB100Al0Ca0	785,0(±102,47)	2,846(±0,074)	0,208(±0,045)	1209,0(±124,95)	437,74(±58,87)
HB90Al10Ca0	745,0(±44,72)	2,890(±0,032)	0,158(±0,021)	1371,0(±111,04)	80,98(±11,00)
HB80Al20Ca0	740,0(±41,83)	2,922(±0,039)	0,108(±0,026)	1603,9(±36,99)	0
HB70Al30Ca0	770,0(±120,42)	3,044(±0,140)	0,127(±0,080)	1728,4(±99,68)	0
HB100Al0Ca5	730,0(±57,01)	2,922(±0,076)	0,272(±0,052)	1281,9(±204,96)	455,89(±33,54)
HB90Al10Ca5	800,0(±46,77)	2,971(±0,071)	0,236(±0,039)	1350,9(±132,84)	294,48(±27,72)
HB80Al20Ca5	780,0(±75,83)	2,996(±0,087)	0,203(±0,053)	1592,1(±38,23)	47,05(±12,27)
HB70Al30Ca5	804,0(±102,86)	3,011(±0,075)	0,164(±0,066)	1756,6(±44,62)	0

Fonte: Autor

4.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

A Figura 11, é referente aos corpos de prova amostras compostas de hidroxiapatita via ácida e alumina com CaF_2 , a Figura 12 é referente aos corpos de prova amostras compostas de hidroxiapatita via ácida e alumina sem CaF_2 , a Figura 13 é referente aos corpos de prova amostras compostas de hidroxiapatita via básica e alumina com CaF_2 , a Figura 14 é referente aos corpos de prova amostras compostas de hidroxiapatita via básica e alumina sem CaF_2 , representam difratogramas de raios X, para uma amostragem representativa das amostras confeccionadas. Observa-se que, de uma maneira geral para todos os difratogramas, a angulação 2θ variou de 5° a 80° .

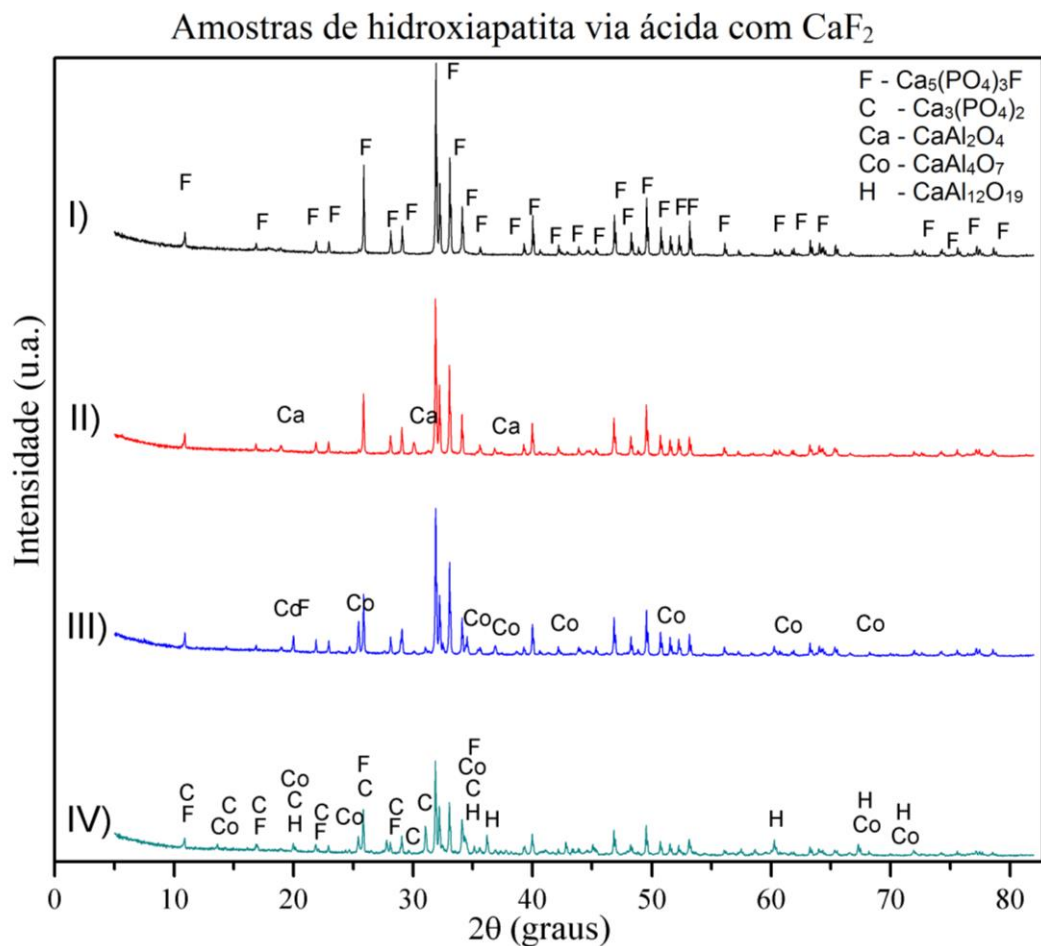


Figura 11 - Difratogramas de raios X referentes às amostras com hidroxiapatita via ácida e alumina com CaF_2 , sendo I) HA100Al10Ca53; II) HA90Al10Ca53; III) HA80Al20Ca53; e IV) HA70Al30Ca53.

Fonte: Autor.

Todos os difratogramas cuja mistura continha fluoreto de cálcio, evitou a reação desses com a alumina, transformando em fluorapatita. O difratograma da Figura 11 I) promoveu os picos referentes à fluorapatita, sendo produzida pela reação entre fluoreto de cálcio e a hidroxiapatita presentes na amostra, evidenciado por (KIM, KOH, *et al.*, 2002), segundo tal difratograma, pode-se perceber que tal produto encontra-se totalmente convertido. Para a amostra que continha a inclusão de 10% em fração mássica de alumina no corpo de prova na Figura 11 II), a intensidade dos picos de fluorapatita, que também se manifestou, foram menos intensos em relação ao primeiro difratograma, além apresentar picos de aluminatos de cálcio (CaAl_2O_4), a partir de reações entre o fluoreto de cálcio e a alumina. O aumento de alumina em fração mássica na amostra para 20% promoveu à Figura 11 III) mais interações entre alumina e fluoreto de cálcio, formando outra variedade de aluminato de cálcio (CaAl_4O_7), se manifestou em mais picos que o primeiro aluminato de cálcio e em maior intensidade, além de, como nos outros itens desta Figura, a redução de intensidade dos picos de fluorapatita e relação aos difratogramas da presente Figura. No item IV) da Figura 11, percebeu-se que a fluorapatita formada, a mesma produzida em porcentagens de alumina menores, foi parte degradada em fosfato tricálcico e parte mantida, porém com picos menos intensos que os já listados nos itens anteriores. Tal difratograma apresentou também as reações entre alumina e fluoreto de cálcio, o aluminato de cálcio CaAl_4O_7 e o hexaluminato de cálcio ($\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$), como previsto por (VISWANATH e RAVISHANKAR, 2006), devido aos 30% em fração mássica de alumina na composição do corpo de prova. Como indicado por (KIM, BANG, *et al.*, 2008), mesmo com a adição de CaF_2 , houve a mudança de fase da hidroxiapatita, agora fluorapatita, para fosfatos de cálcio com razão cálcio/fósforo de 1,5, justamente por ocorrer reação da hidroxiapatita com alumina, quando a alumina está em frações mássicas maiores, a quantia de aditivo utilizado esgota-se e favorecendo a degradação parcial da apatita em questão (KIM, KOH, *et al.*, 2002).

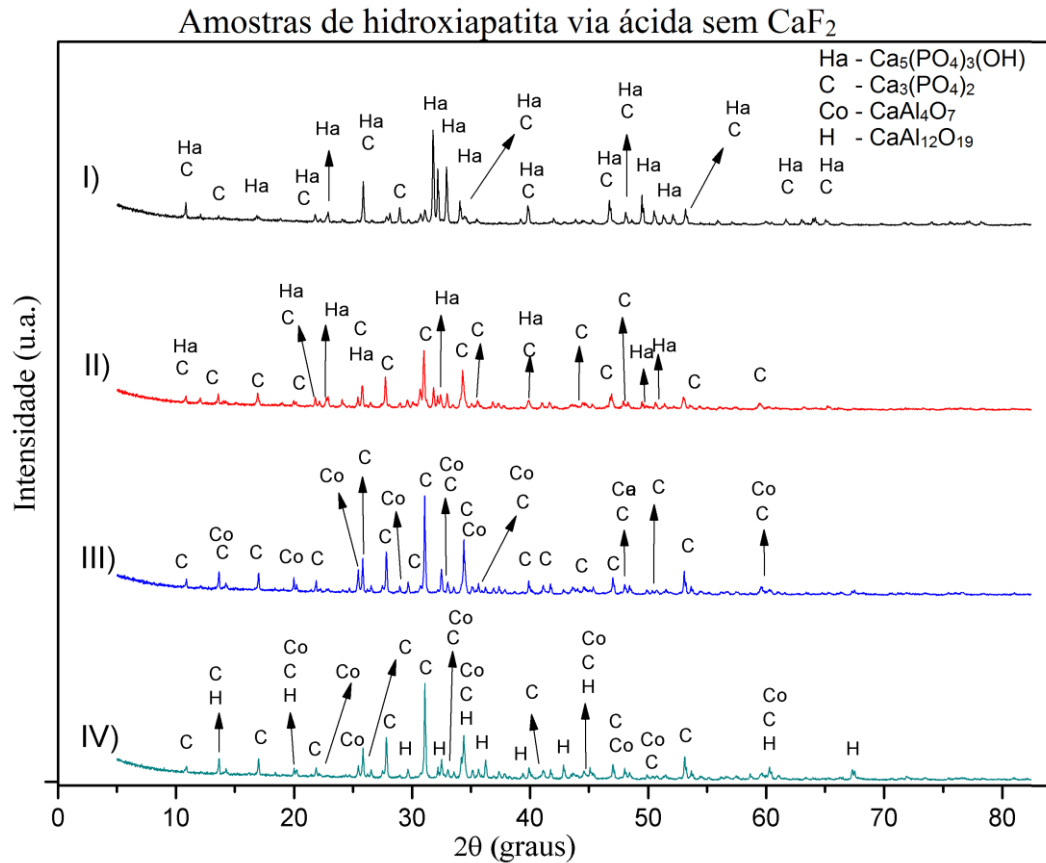


Figura 12 - Difratomogramas de raios X referentes às amostras com hidroxiapatita via ácida e alumina sem CaF_2 , sendo I) HA100Al0Ca03; II) HA90Al10Ca03; III) HA80Al20Ca03; e IV) HA70Al30Ca03.

Fonte: Autor.

Para os difratogramas da Figura 12, não houve a presença de fluoreto de cálcio, o mecanismo de inibição da fase de hidroxiapatita tornou-se ausente desta forma. Para o item I) da referida Figura, houve a decomposição parcial de hidroxiapatita em fosfato tricálcico, devido à temperatura empregada na sinterização (HUAXIA e MARQUIS, 1992). Ao inserir 10% em fração mássica de alumina no item II), percebe-se que houve uma degradação mais acentuada de hidroxiapatita em fosfato tricálcico, evidenciado pela ascendência dos picos de TCP e o redução da intensidade dos picos de hidroxiapatita. No item III) o aumento para 20% em fração mássica de alumina na composição favoreceu o aparecimento de CaAl_4O_7 , além da degradação total da hidroxiapatita em TCP, observada pelo destaque acentuado dos picos do mesmo e a eliminação dos de hidroxiapatita. Para a amostra de 30% de alumina, no item IV), além dos que já foram resultado das reações entre hidroxiapatita, fluoreto de cálcio e alumina dos itens anteriores, sendo eles TCP e CaAl_4O_7 , houve o surgimento de hexaluminato de cálcio, o que resultou na redução da intensidade dos picos de TCP da amostra.

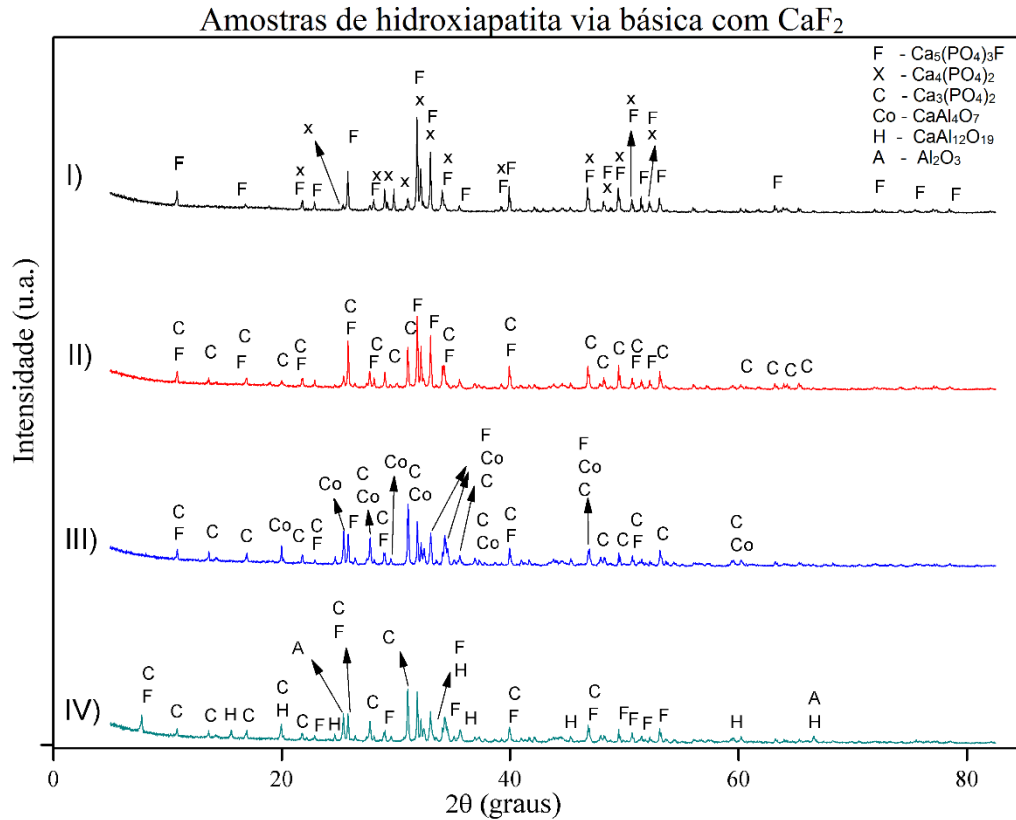


Figura 13 - Difractogramas de raios X referentes às amostras com hidroxiapatita via básica e alumina com CaF_2 , sendo I) HB100Al0Ca53; II) HB90Al10Ca53; III) HB80Al20Ca53; e IV) HB70Al30Ca53.

Fonte: Autor.

Análogo às amostras de hidroxiapatita de via ácida e alumina com CaF_2 , os corpos de prova de hidroxiapatita via básica e alumina com CaF_2 , o que conferiu o surgimento de fluorapatita em todos os seus itens e a resistência relativa da degradação de hidroxiapatita inicial. Para o corpo de prova com somente hidroxiapatita e fluoreto de cálcio em sua constituição, no item I), surgiu fluorapatita e fosfato tetracálcico, como uma variante e produto de decomposição da hidroxiapatita devido à alta temperatura. No item II) a presença de 10% alumina propiciou a degradação da hidroxiapatita em fosfato tricálcico, favorecendo a redução de intensidade dos picos de fluorapatita também originados. Na constituição de 20% de alumina para o corpo de prova do item III), houve interação entre fluoreto de cálcio e alumina e hidroxiapatita, formando aluminato de cálcio CaAl_4O_7 , fluorapatita e fosfato tricálcico, favorecendo picos de aluminato e fosfato tricálcico mais intensos e picos de fluorapatita menos intensos. Para a o item IV), pode-se observar que a fração mássica maior de alumina (30%) promoveu formação de hexaluminato de cálcio e o aparecimento de picos de alumina pura, além de continuar propiciando a criação de fosfato tricálcico, apesar destas transformações de

fase, a fluorapatita, primeiramente feita por produto de reação da hidroxiapatita e o fluoreto de cálcio no item I, manteve-se presente mesmo com 30% alumina na constituição do referido corpo de prova.

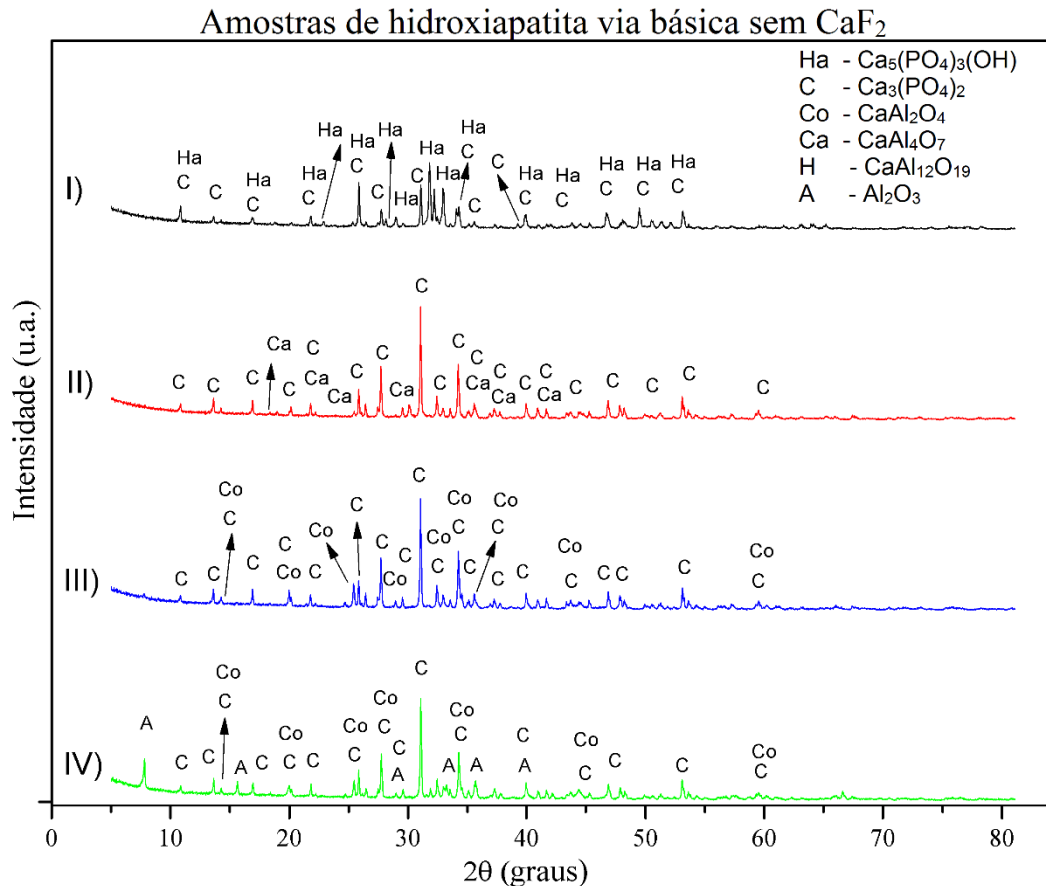


Figura 14 - Difratomogramas de raios X referentes às amostras com hidroxiapatita via básica e alumina sem CaF₂, sendo I) HB100Al10Ca03; II) HB90Al10Ca03; III) HB80Al20Ca03; e IV) HB70Al30Ca03.

Figura: Autor.

De forma semelhante às amostras de hidroxiapatita de via ácida e alumina sem CaF₂, os corpos de prova de hidroxiapatita de via básica e alumina sem CaF₂, esta ausência de fluoreto de cálcio propiciou degradação em maior escala da hidroxiapatita presente, mas para esses corpos de prova da Figura 14, as reações foram mais severas. O item I) constitui-se de picos de hidroxiapatita e TCP, o que sugere a degradação da hidroxiapatita devido à temperatura empregada na sinterização (HUAXIA e MARQUIS, 1992). Para o item II), houve a degradação total da hidroxiapatita em fosfato tricálcico e aluminato de cálcio (CaAl₂O₄), devido à presença de alumina na composição do corpo de prova, os picos de TCP foram mais intensos. Com o

aumento da fração mássica de alumina para 20% no item III), além da formação de fosfato tricálcico, oriundo da degradação da hidroxiapatita, formou-se também aluminatos de cálcio mais ricos em alumina (CaAl_4O_7), devido à reação entre os produtos de degradação da hidroxiapatita (CaO) e alumina (KIM, KOH, *et al.*, 2002). Por fim, no item IV) da Figura relacionada, surgiu picos de alumina pura além do aluminato de cálcio e TCP.

Desta forma, pode se fazer padrões de semelhança entre os corpos de prova analisados, uma vez que os dois tipos de hidroxiapatita, oriunda tanto de via ácida e de via básica, apresentaram comportamentos semelhantes, com ou sem a presença de CaF_2 . Entretanto sutis diferenças foram notadas entre ambas, tais como: a maior propensão à degradação que a hidroxiapatita via básica tem em relação à via ácida, uma vez que, para ocorrer o total desaparecimento dos picos de hidroxiapatita dos difratogramas das Figuras 12 e 14, a hidroxiapatita sintetizada via básica havia se degradado totalmente na presença de 10% de alumina, contra 20% de alumina para hidroxiapatita produzida via ácida; para as Figura 11 e Figura 13, observa-se a degradação parcial de hidroxiapatita sem alumina em $\text{Ca}_4\text{O}(\text{PO}_4)_2$ para hidroxiapatita via básica e ausência de degradação para a via ácida, somente ocorrendo a reação de hidroxiapatita para fluorapatita, além da presença de alumina com 30% em fração mássica para a hidroxiapatita básica em contraste desta ausência na via ácida.

4.2 ESPECTROMETRIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FT-IR)

A Figura 15 é referente aos corpos de prova amostras compostas de hidroxiapatita via ácida e alumina com CaF_2 , a Figura 16 é referente aos corpos de prova amostras compostas de hidroxiapatita via ácida e alumina sem CaF_2 , a Figura 17 é referente aos corpos de prova amostras compostas de hidroxiapatita via básica e alumina com CaF_2 , a Figura 18 é referente aos corpos de prova amostras compostas de hidroxiapatita via básica e alumina sem CaF_2 , representam as análises nos grupos de mesmo tipo de hidroxiapatita para espectrometria de infravermelho com transformada de Fourier, variando a fração mássicas de alumina em cada amostra.

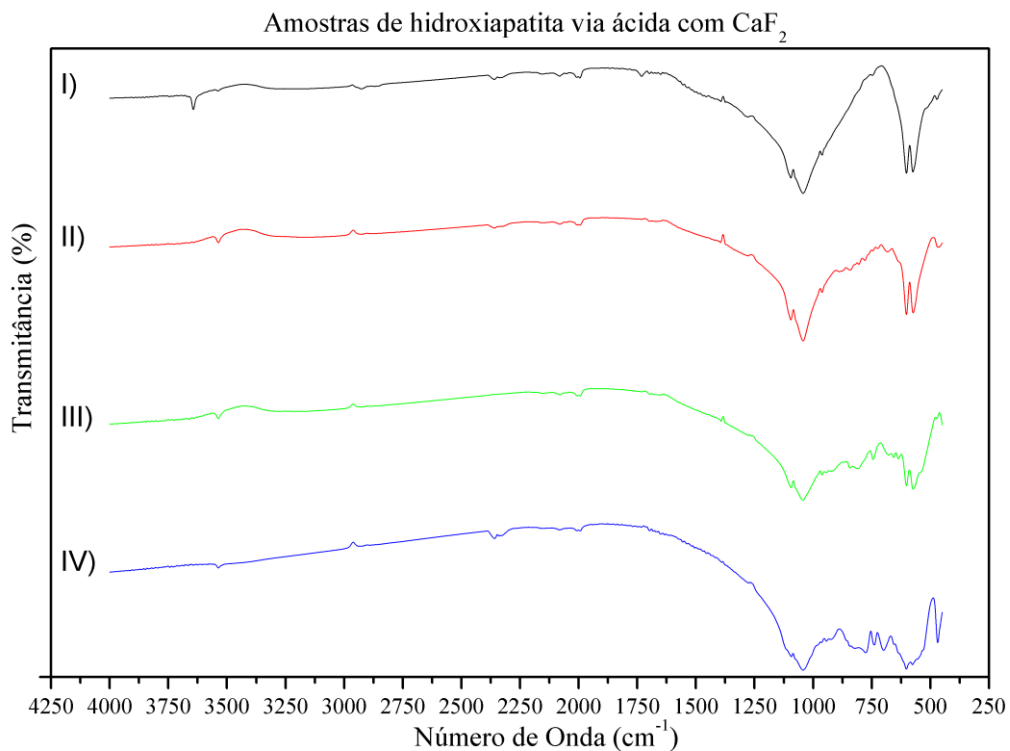


Figura 15 - Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR) - Hidroxiapatita via ácida e alumina com CaF_2 , sendo I) HA100Al0Ca5; II) HA90Al10Ca5; III) HA80Al20Ca5; e IV) HA70Al30Ca5.

Fonte: Autor

A partir do espectrograma da Figura 15, item I), pode-se perceber picos característicos, tais como o da fluorapatita em 3539 cm^{-1} , representando a banda de vibração da ligação da hidroxila, (proveniente de água adsorvida) e picos característicos das bandas de fosfato (PO_4^-

³), sendo eles 1090, 1044, 964, 602 e 460 cm^{-1} , fator em comum para todos os corpos de prova da presente Figura. Ao aumentar a fração mássica de alumina é mais visível o aparecimento de um intervalo de vibração, o que indica presença de aluminatos de cálcio, como CaAl_2O_4 , que com picos nas proximidades de 900-790 cm^{-1} , para HA90Al10Ca53 em II). Para a amostra HA80Al20Ca53, no item III), esta banda de vibração indicativa de aluminatos de cálcio tornou-se mais significativa nos picos de 807 cm^{-1} , na região de 850-790 cm^{-1} , e também em 540 cm^{-1} , que contém picos de vibração de CaAl_4O_7 . No item IV) o material contém picos em 460 cm^{-1} característicos do hexaluminato de cálcio, além do pico 700 cm^{-1} de CaAl_4O_7 . (BERZINA-CIMDINA e BORODAJENKO, 2012) (KIM, BANG, *et al.*, 2008) (TAS, 1998)

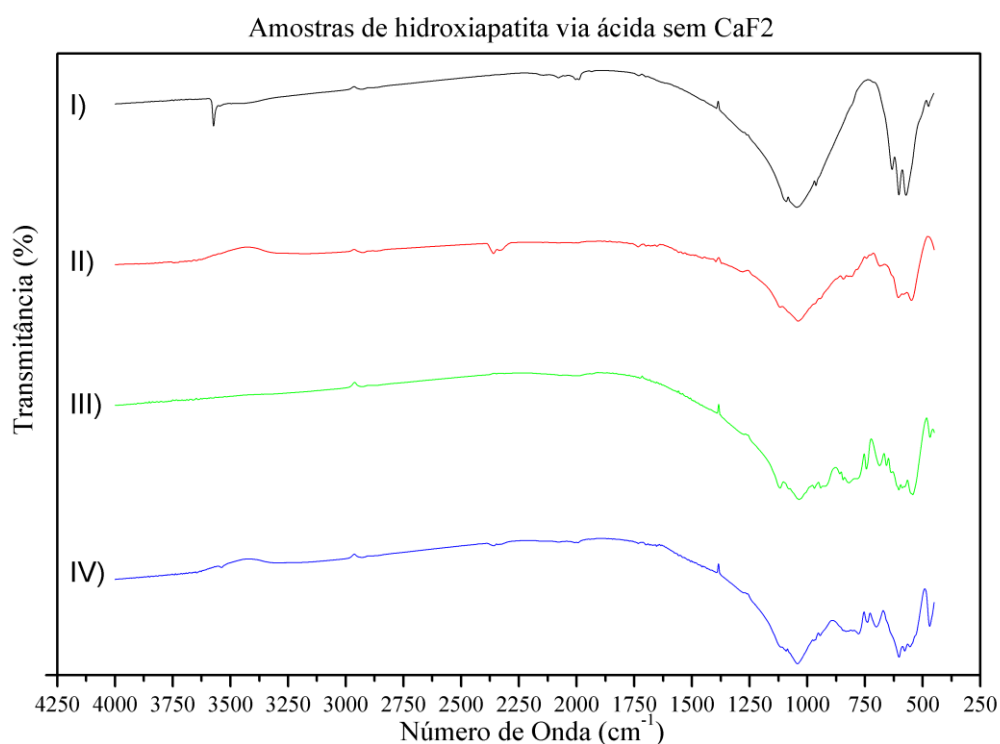


Figura 16 - Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR) - hidroxiapatita via ácida e alumina sem CaF_2 , sendo I) HA100Al0Ca0; II) HA90Al10Ca0; III) HA80Al20Ca0; e IV) HA70Al30Ca0.
Fonte: Autor

Na Figura 16, item I, foi possível ver um pico agudo em 3571 cm^{-1} , resultante da absorção das ligações de hidroxila presentes na hidroxiapatita, além dos picos 1089 cm^{-1} , 1047 cm^{-1} , 962 cm^{-1} e 603 cm^{-1} que são característicos das absorbâncias de íons fosfato, existem os picos 578 cm^{-1} e 475 cm^{-1} , que indicam a presença de TCP no presente corpo de prova. No item II, também apresenta picos de absorção de fosfatos em 1116 cm^{-1} , 1040 cm^{-1} e 604 cm^{-1} , com

presença de ligações de hidroxilas em 3426cm^{-1} . Como nos itens anteriores, no item III, houve a absorção de comprimentos de onda característicos de íons fosfatos, em 1118cm^{-1} , 1035cm^{-1} e 605cm^{-1} , mas sem a presença de íons hidroxila, configurando a amostra como um TCP, além da presença do aluminato de cálcio CaAl_4O_7 , devido as absorções em 845cm^{-1} e 544cm^{-1} . Para a última amostra da presente Figura, o item IV apresenta pico de estiramento de hidroxila em 3539cm^{-1} , além de comprimentos de onda específicos de CaAl_4O_7 em 699cm^{-1} e de íons fosfato em 601cm^{-1} e 1042cm^{-1} (BERZINA-CIMDINA e BORODAJENKO, 2012) (TAS, 1998) (KIM, BANG, *et al.*, 2008).

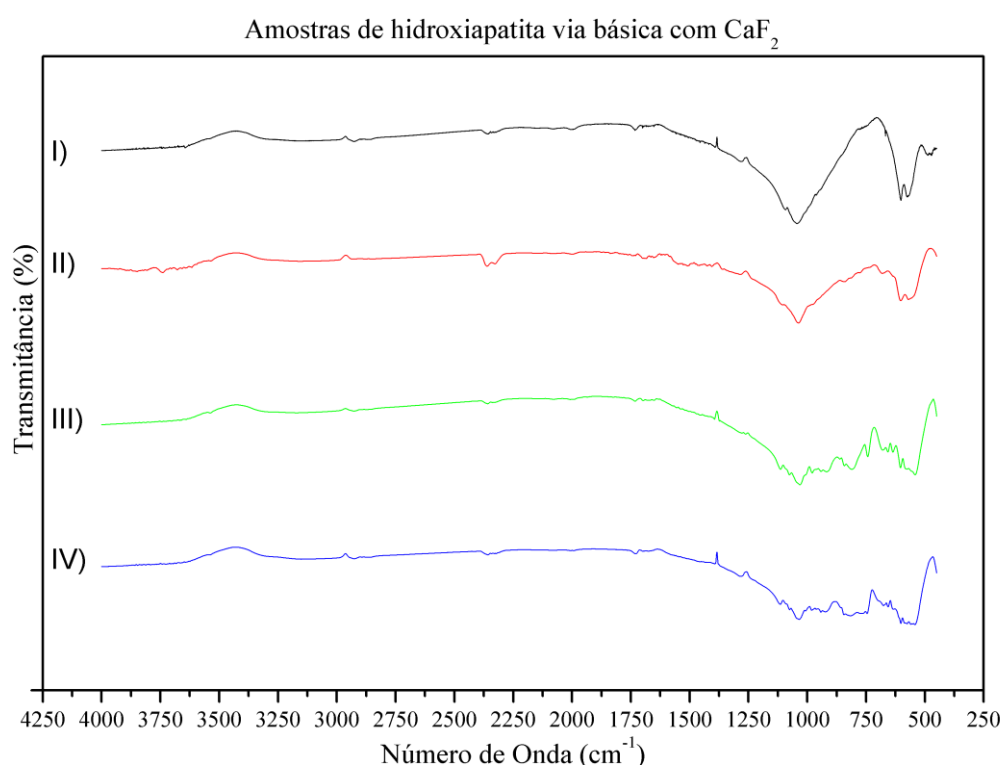


Figura 17 - Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR) - hidroxiapatita via básica e alumina com CaF_2 , sendo I) HB100A10Ca5; II) HB90A110Ca5; III) HB80A120Ca5; e IV) HB70A130Ca5.

Fonte: Autor.

A Figura 17 apresenta picos característicos para todas as frações mássicas de alumina, tais como o pico da região de 3430cm^{-1} , o que indica ligações de hidroxilas, evidenciando a presença de hidroxiapatita nos corpos de prova, além de pontos de 1100 , 1040 e 601cm^{-1} , o que indicam bandas de vibração de fosfatos PO_4^{3-} . Em HB90A110Ca53, item II, observa-se os picos provenientes do grupo fosfato tanto da fluorapatita como do TCP. Para III e IV, o pico de 984cm^{-1} indica a presença de picos de vibração de TCP, além do pico de 630cm^{-1} que indica

ligação de hidroxila estrutural. (BERZINA-CIMDINA e BORODAJENKO, 2012) (KIM, BANG, *et al.*, 2008)

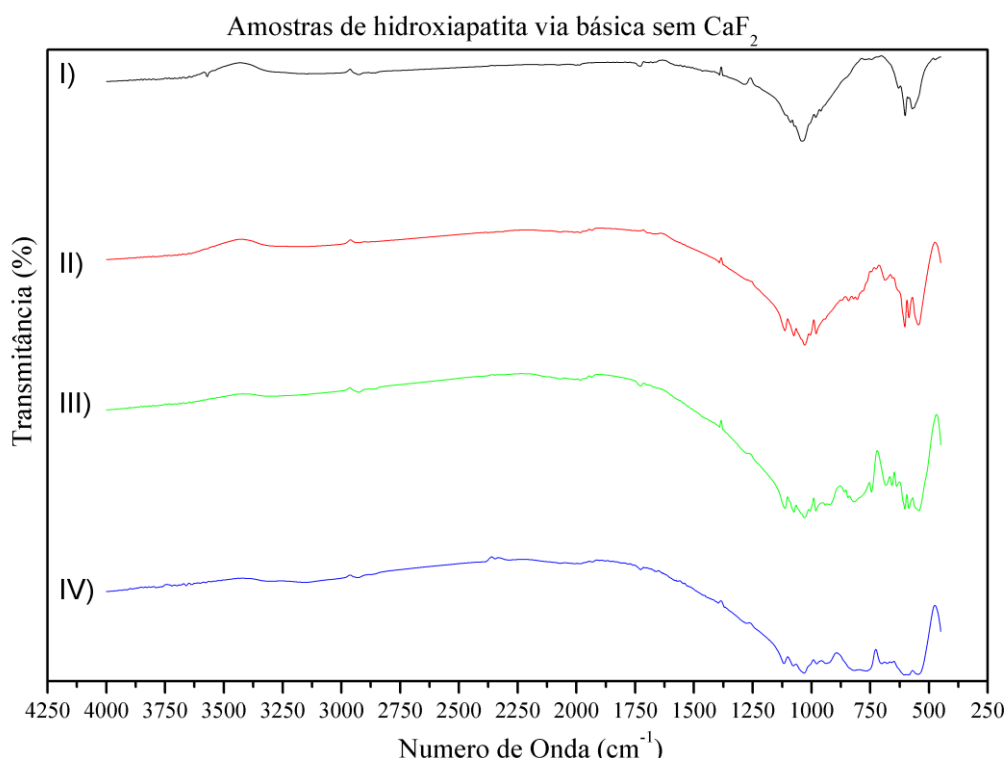


Figura 18 - Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR) - hidroxiapatita via básica e alumina sem CaF_2 , sendo I) HB100Al10Ca0; II) HB90Al10Ca0; III) HB80Al20Ca0; e IV) HB70Al30Ca0.

Fonte: Autor.

Na Figura 18, todas as amostras, exceto a IV, apresentaram picos de absorção em 3430 cm^{-1} , o que indica a presença da ligação de hidroxila nas amostras, além dos picos 1111 cm^{-1} , 1040 cm^{-1} e 600 cm^{-1} referentes a absorção das ligações do íon fosfato. Foi apresentado também TCP para os itens I em 573 cm^{-1} , item II, em 983 cm^{-1} , item III, em 982 cm^{-1} , e item IV, em 979 cm^{-1} , item II, 983 cm^{-1} . Provou-se a presença de CaAl_2O_4 no item II devido ao pico de 540 cm^{-1} , presença de CaAl_4O_7 nos itens III e IV, nos picos de 453 cm^{-1} , 586 cm^{-1} e 539 cm^{-1} , respectivamente.

4.3 ENSAIO DE COMPRESSÃO DIAMETRAL

A Figura 19 é referente aos corpos de prova amostras compostas de hidroxiapatita via ácida e alumina com CaF_2 , a Figura 20 é referente aos corpos de prova amostras compostas de hidroxiapatita via ácida e alumina sem CaF_2 , a Figura 21 é referente aos corpos de prova amostras compostas de hidroxiapatita via básica e alumina com CaF_2 , a Figura 22 é referente aos corpos de prova amostras compostas de hidroxiapatita via básica e alumina sem CaF_2 , ilustram as curvas de tensão *versus* deformação para todos os corpos de prova ensaiados.

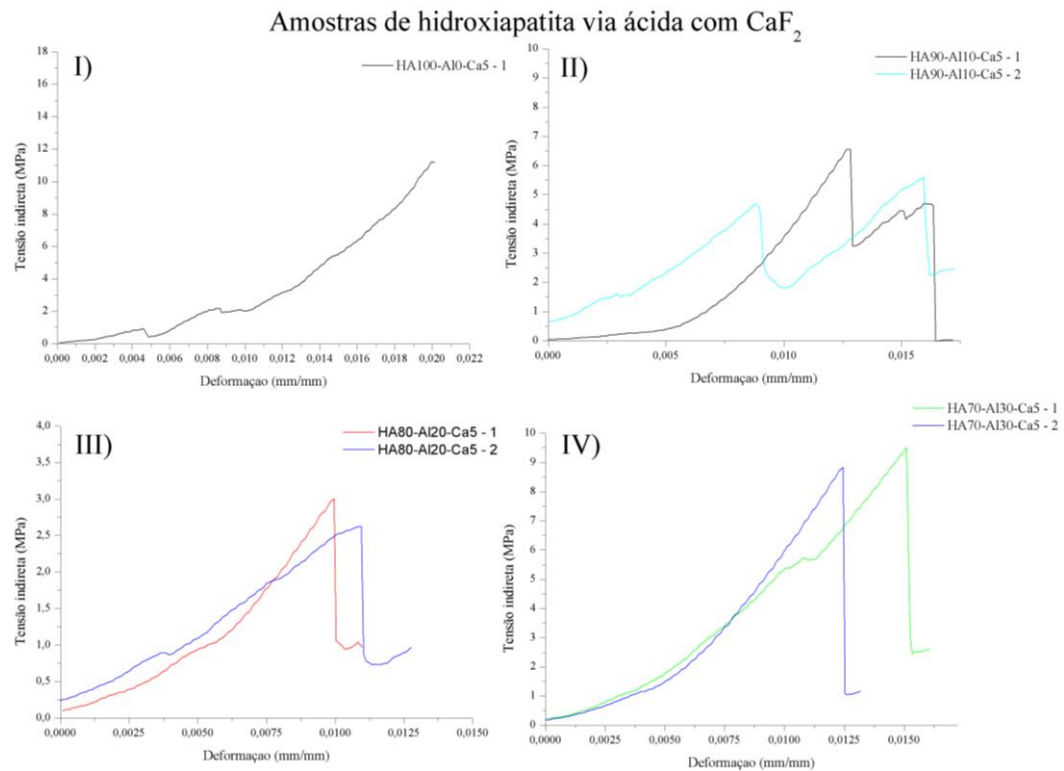


Figura 19 - Curvas tensão *versus* deformação para compressão diametral das amostras de hidroxiapatita de via ácida e alumina com CaF_2 , sendo I) HA100Al10Ca5; II) HA90Al10Ca5; III) HA80Al20Ca5; e IV) HA70Al30Ca5.

Fonte: Autor.

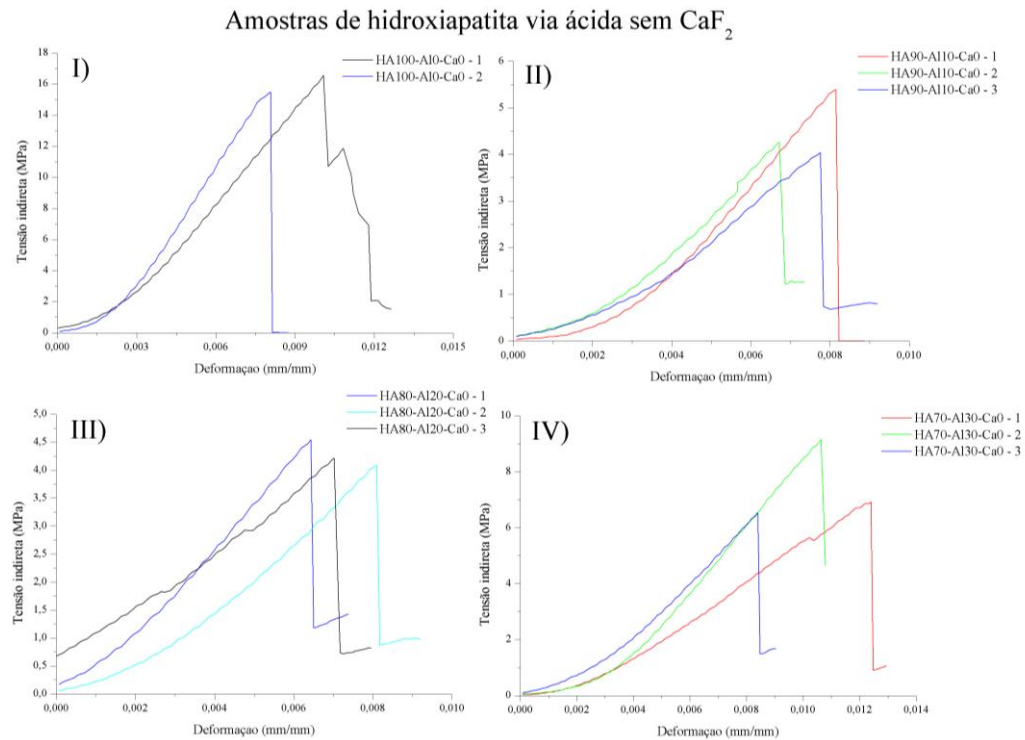


Figura 20 - Curvas tensão *versus* deformação para compressão diametral das amostras de hidroxiapatita de via ácida e alumina sem CaF_2 , sendo I) HA100Al0Ca0; II) HA90Al10Ca0; III) HA80Al20Ca0; e IV) HA70Al30Ca0.

Fonte: Autor.

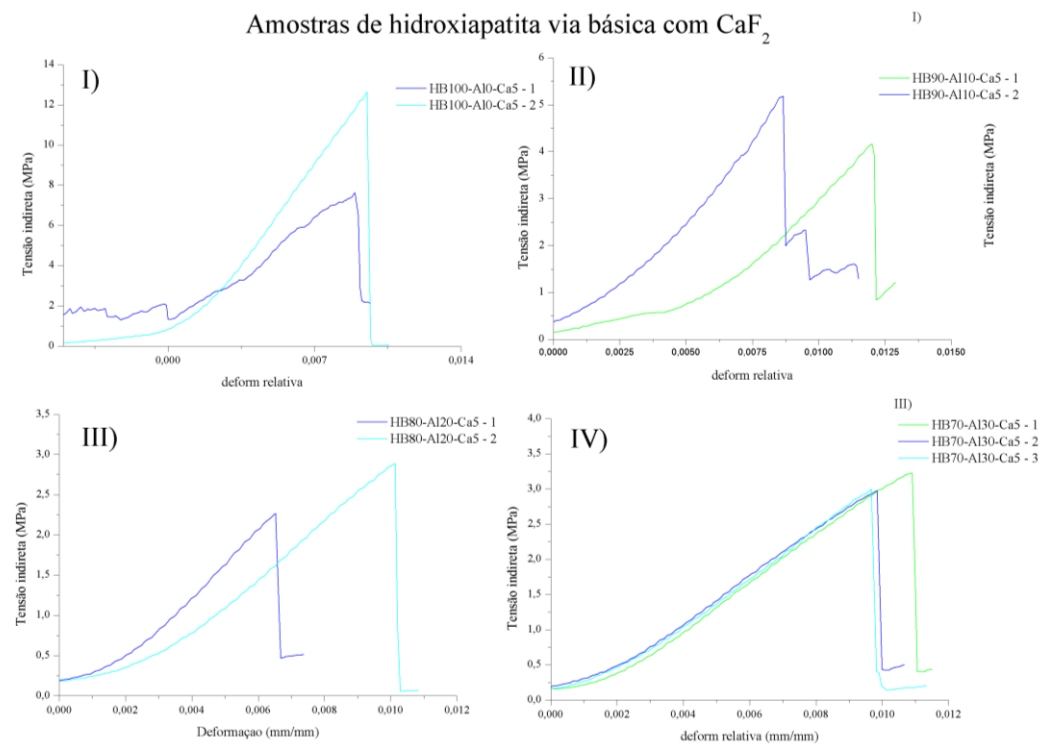


Figura 21 - Curvas tensão *versus* deformação para compressão diametral das amostras de hidroxiapatita de via básica e alumina com CaF_2 , sendo I) HB100Al0Ca5; II) HB90Al10Ca5; III) HB80Al20Ca5; e IV) HB70Al30Ca5.

Fonte: Autor.

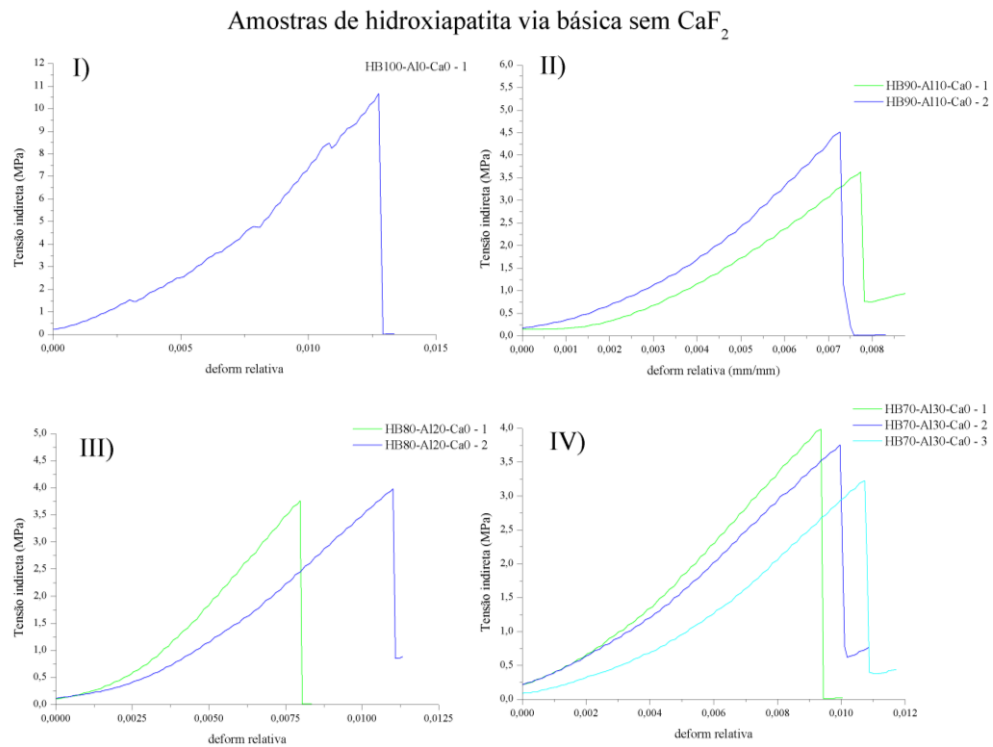


Figura 22 - Curvas tensão versus deformação para compressão diametral das amostras de hidroxiapatita de via básica e alumina sem CaF_2 , sendo I) HB100Al0Ca0; II) HB90Al10Ca0; III) HB80Al20Ca0; e IV) HB70Al30Ca0.

Fonte: Autor.

A partir da inclinação das análises realizadas, foi possível determinar seu módulo de Elasticidade para resistência à compressão, como evidenciado na Tabela 6.

Tabela 6 - Valores médios de Módulo de Elasticidade dos corpos de prova a partir da inclinação das curvas de compressão diametral.

Identificação	Média Módulo de Elasticidade (MPa)
HA100-Al0-Ca0	1986,46
HA100-Al0-Ca5	511,12
HB100-Al0-Ca0	1088,18
HB100-Al0-Ca5	1031,22
HA90-Al10-Ca0	683,48
HA90-Al10-Ca5	472,38
HB90-Al10-Ca0	569,11
HB90-Al10-Ca5	515,23
HA80-Al20-Ca0	580,08
HA80-Al20-Ca5	234,24
HB80-Al20-Ca0	444,22
HB80-Al20-Ca5	317,86
HA70-Al30-Ca0	738,38
HA70-Al30-Ca5	661,97
HB70-Al30-Ca0	315,96
HB70-Al30-Ca5	316,13

Fonte: Autor.

A partir destas informações pode-se analisar que as amostras compostas de menos fração mássica de alumina em sua composição apresentaram maiores valores, tais como HA100Al0Ca0: 1986,46 MPa; e os valores seguintes HB100Al0Ca0: 1088,18 MPa; e HA90Al10Ca0: 1031,22 MPa. Desta forma repara-se que entre as 8 maiores médias do módulo de elasticidade em compressão diametral, 5 delas apresentam fração mássica igual ou menor de 10% de alumina em sua composição. Comparando os dois tipos de hidroxiapatita para a mesma configuração dos corpos de prova, observa-se que a via ácida apresentou maiores valores em relação às outras amostras. Outra observação importante a ser feita é sobre a utilização de fluoreto de cálcio e sua ação sobre as amostras, para as amostras que foram adicionadas CaF_2 , apresentaram módulos inferiores aos corpos de prova sem tal aditivo, uma vez comparados com as amostras de mesma composição, todas que tiveram o aditivo incorporado apresentaram resultados inferiores, o que pode ser resultado da degradação da hidroxiapatita, ou seja, sua transformação para a fase TCP e quando da presença de alumina, esta foi convertida em aluminatos de cálcio ao invés da fase TCP.

Desta forma, pode-se concluir que, com o aumento da quantia de alumina nas amostras reduziu as propriedades de módulo de elasticidade em compressão diametral, uma vez que se esperava o contrário. Fatores como a transformação fase da hidroxiapatita em trifosfato cálcico e aluminatos de cálcio favorecem redução das propriedades mecânicas, uma vez que seus produtos de degradação são mecanicamente inferiores ao seu precursor.

A partir dos pontos máximos de tensão pré ruptura das curvas das amostras, obteve-se as tensões máximas de ruptura de cada corpo de prova, representado na Tabela 7. Comparando-as em mesmas composições, a hidroxiapatita via ácida apresentou maiores valores de tensão de ruptura que a via básica. Observou-se que o CaF_2 não teve influência nos resultados de módulo de elasticidade em compressão diametral, pois os valores obtidos tanto para as amostras que continha e não continha CaF_2 , mostraram-se superiores. Pode-se concluir que os resultados têm dependência com a degradação da hidroxiapatita, mostrando a ineficiência do fluoreto de cálcio e fazendo com que amostras de hidroxiapatita mais puras apresentarem maiores valores.

Tabela 7 - Tensões Máximas e suas respectivas médias das amostras.

Identificação	Média Tensões máximas (MPa)
HA100-A10-Ca0	16,029
HA100-A10-Ca5	11,224
HB100-A10-Ca0	9,521
HB100-A10-Ca5	10,133
HA90-A110-Ca0	4,567
HA90-A110-Ca5	4,508
HB90-A110-Ca0	4,071
HB90-A110-Ca5	4,677
HA80-A120-Ca0	4,283
HA80-A120-Ca5	2,592
HB80-A120-Ca0	3,870
HB80-A120-Ca5	2,580
HA70-A130-Ca0	7,562
HA70-A130-Ca5	2,974
HB70-A130-Ca0	3,656
HB70-A130-Ca5	3,067

Fonte: Autor.

4.4 ENSAIO DE FLEXÃO

A partir de ensaios realizados com as adaptações previamente citadas, foi possível obter os valores de cada corpo de prova, ilustrado na Figura 23 é referente aos corpos de prova amostras compostas de hidroxiapatita via ácida e alumina com CaF_2 , a Figura 24 é referente aos corpos de prova amostras compostas de hidroxiapatita via ácida e alumina sem CaF_2 , a Figura 25 é referente aos corpos de prova amostras compostas de hidroxiapatita via básica e alumina com CaF_2 , a Figura 26 é referente aos corpos de prova amostras compostas de hidroxiapatita via básica e alumina sem CaF_2 , ilustram as carga *versus* deslocamento do corpo de prova (flecha).

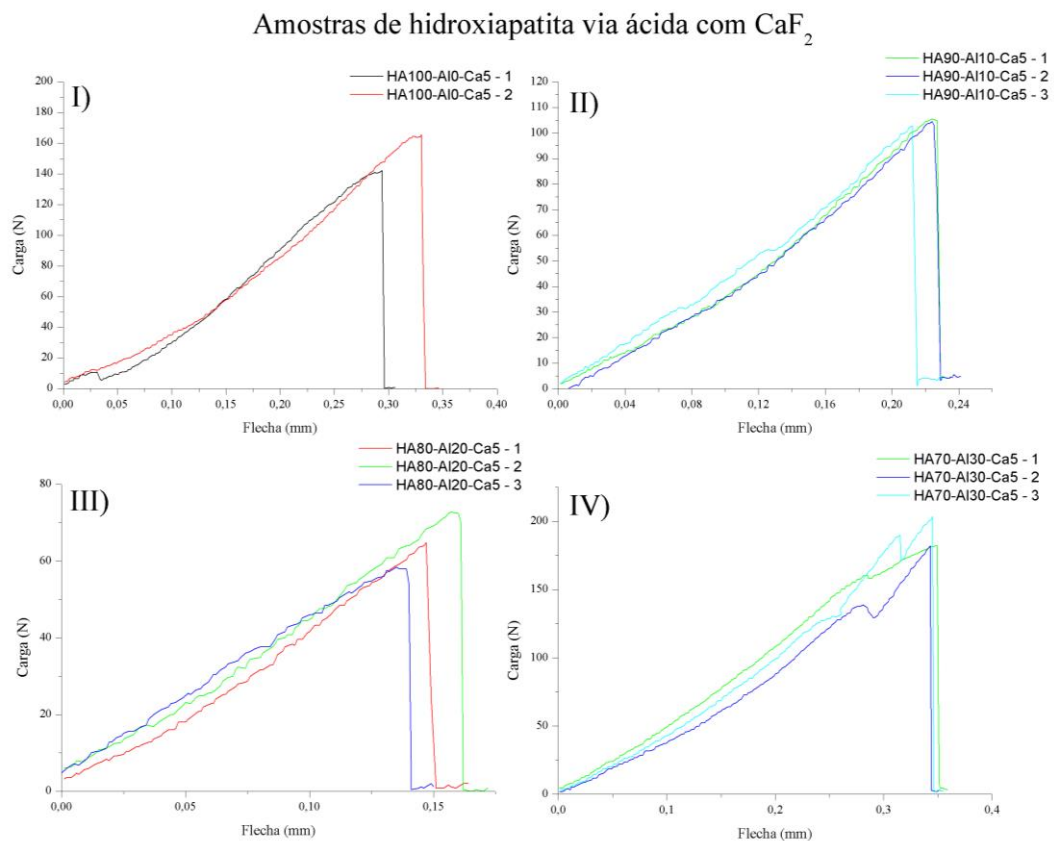


Figura 23 - Diagrama Carga *versus* Flecha para as amostras de hidroxiapatita de via ácida e alumina com CaF_2 , sendo I) HA100Al0Ca5; II) HA90Al10Ca5; III) HA80Al20Ca5; e IV) HA70Al30Ca5.

Fonte: Autor.

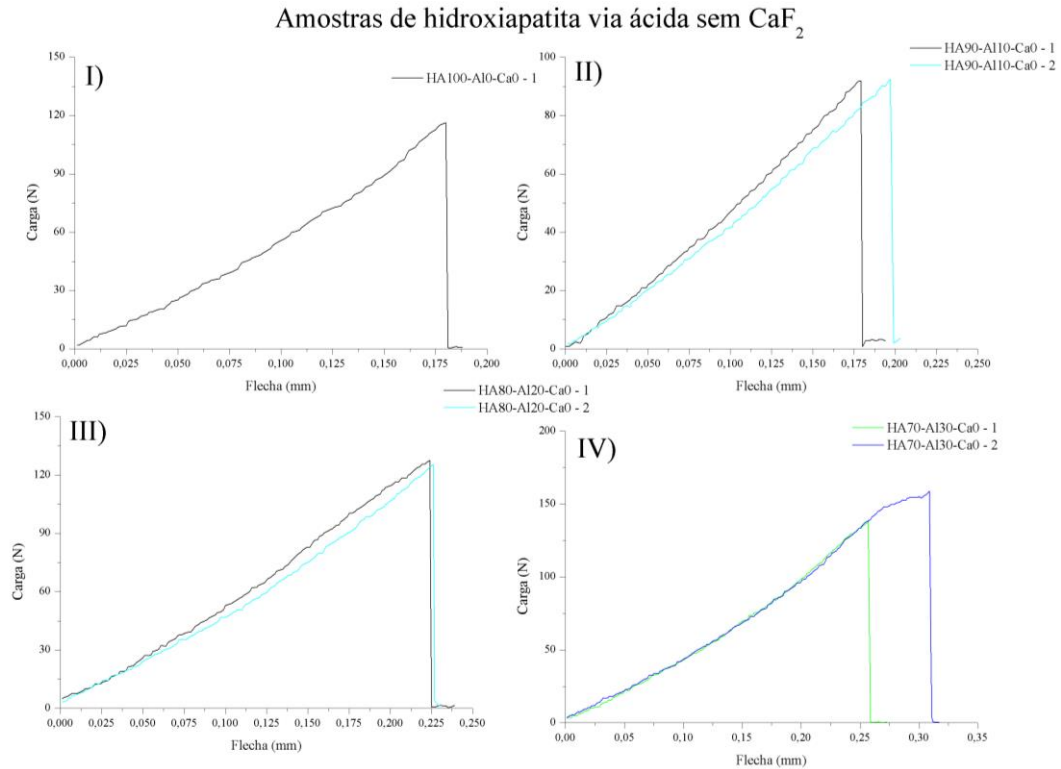


Figura 24 - Diagrama Carga versus Flecha para as amostras de hidroxiapatita de via ácida e alumina sem CaF_2 , sendo I) HA100Al0Ca0; II) HA90Al10Ca0; III) HA80Al20Ca0; e IV) HA70Al30Ca0.

Fonte: Autor.

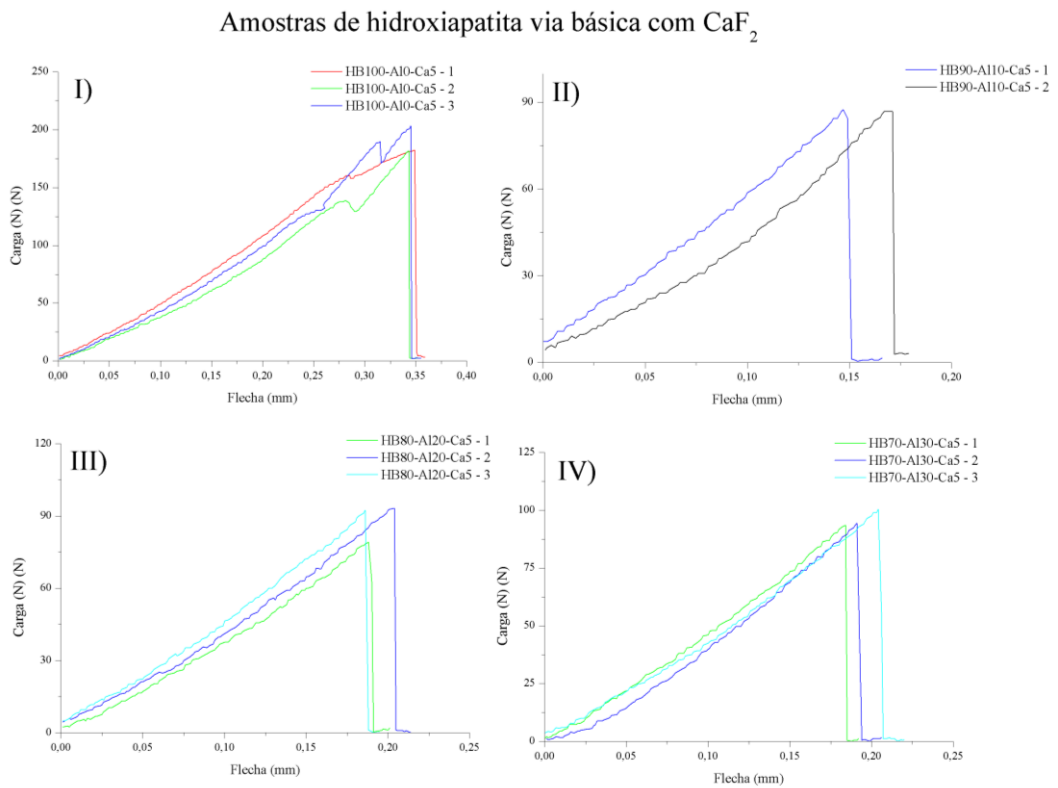


Figura 25 - Diagrama Carga versus Flecha para as amostras de hidroxiapatita de via básica e alumina com CaF_2 , sendo I) HB100Al0Ca5; II) HB90Al10Ca5; III) HB80Al20Ca5; e IV) HB70Al30Ca5.

Fonte: Autor.

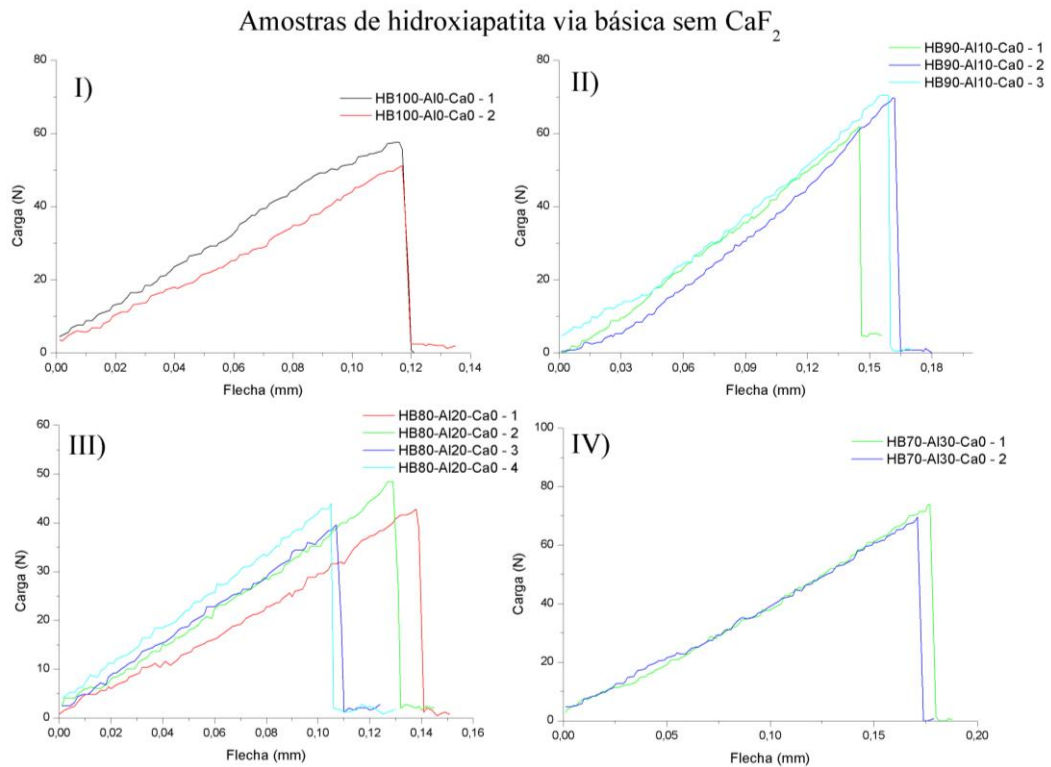


Figura 26- Diagrama Carga versus Flecha para as amostras de hidroxiapatita de via básica e alumina sem CaF_2 , sendo I) HB100Al0Ca0; II) HB90Al10Ca0; III) HB80Al20Ca0; e IV) HB70Al30Ca0.

Fonte: Autor.

Apresenta-se informações relacionadas aos ensaios de flexão, ou seja, valor de deslocamento, a flecha, carga máxima suportada pela amostra e seu módulo elasticidade para resistência à flexão na Tabela 8.

A partir da Tabela 8, pode-se fazer algumas considerações, iniciando pelos valores obtidos pela flecha. Em comparação entre amostras de composições similares, somente variando a presença do aditivo, pode-se perceber que amostras com hidroxiapatita via ácida são superiores do que a via básica na ausência de fluoreto de cálcio, além disso, de uma forma geral, corpos de prova de hidroxiapatita ácida apresentam valores superiores que a via básica. A presença de fluoreto de cálcio foi primordial para o incremento dos valores da flecha, uma vez que, comparando por mesmas composições, amostras com fluoreto de cálcio foram superiores às sem tal aditivo, sendo pela ordem decrescente, HA70Al30Ca5, HB100Al0Ca5, HA100Al0Ca5 e HB70Al30Ca5. Ao decorrer com o aumento da quantidade de alumina nas amostras reduziu-se os valores de flecha, uma vez que se esperava o contrário.

Para carga e tensão máximas, como para os valores da flecha, de maneira geral os corpos de prova apresentaram valores maiores nas amostras com fluoreto de cálcio, comparando em mesma composição, valores de hidroxiapatita via ácida superam os da via básica, e a influência de alumina em sua composição é negativa, ou seja, para frações mássicas maiores as propriedades são reduzidas. Para o módulo de elasticidade em resistência à flexão, a influência do CaF_2 é positiva, uma vez que existem valores sem um padrão, entretanto as amostras de hidroxiapatita de via básica apresentam valores superiores em relação à via ácida, com influência negativa da adição de alumina.

Tabela 8 - Médias de Flecha, Carga máximas, tensão máximas e módulos de elasticidade em flexão para as amostras ensaiadas em flexão.

Identificação	Média Valor máximo da flecha (mm)	Média Carga máxima (N)	Média Tensão máxima (MPa)	Média Módulo de Elasticidade (MPa)
HA100-A10-Ca0	0,180	116,400	17,963	28,578
HA100-A10-Ca5	0,312	154,000	16,430	716,081
HB100-A10-Ca0	0,096	44,267	5,381	808,662
HB100-A10-Ca5	0,346	189,333	24,412	1042,984
HA90-A110-Ca0	0,188	92,200	9,568	686,456
HA90-A110-Ca5	0,221	104,000	10,187	753,989
HB90-A110-Ca0	0,155	67,333	6,986	600,062
HB90-A110-Ca5	0,159	87,200	20,088	901,973
HA80-A120-Ca0	0,206	104,933	10,665	695,279
HA80-A120-Ca5	0,153	63,000	6,222	539,133
HB80-A120-Ca0	0,106	40,667	3,669	444,468
HB80-A120-Ca5	0,193	88,267	8,224	1383,119
HA70-A130-Ca0	0,283	148,800	13,696	647,073
HA70-A130-Ca5	2,575	111,800	10,699	300,896
HB70-A130-Ca0	0,177	74,000	6,020	431,871
HB70-A130-Ca5	0,193	96,133	8,874	593,225

Fonte: Autor.

4.5 ENSAIO DE MICRODUREZA

Os ensaios de microdureza foram realizados e os valores obtidos, conjuntamente com suas respectivas médias foram transcritos na Tabela 9.

Tabela 9 - Aferições de microdureza e suas respectivas médias para os corpos de prova ensaiados.¹

Identificação	Medição 1 (HV)	Medição 2 (HV)	Medição 3 (HV)	Medição 4 (HV)	Força aplicada (gf)	Média (HV)
HA100Al0Ca53-1	480,0	487,7	440,8	-	100,0	389,1
HA100Al0Ca53-2	396,3	472,1	130,3	236,0	100,0	
HA100Al0Ca03-1	174,9	185,9	253,0	*	100,0	263,3
HA100Al0Ca03-2	289,7	391,7	378,3	350,4	200,0	
HB100Al0Ca53-1	258,1	226,8	212,8	*	100,0	264,5
HB100Al0Ca53-2	330,4	225,0	319,4	310,8	100,0	
HB100Al0Ca03-1	306,0	331,0	313,0	283,0	200,0	318,3
HB100Al0Ca03-2	338,8	411,1	300,0	*	200,0	
HA90Al10Ca53-1	481,3	464,2	302,8	319,3	100,0	277,4
HA90Al10Ca53-2	162,8	*	*	*	100,0	
HA90Al10Ca03-1	65,10	61,50	60,90	*	200,0	61,20
HB90Al10Ca53-1	173,9	145,7	114,4	*	200,0	
HB90Al10Ca53-2	241,1	191,5	*	*	200,0	180,5
HB90Al10Ca03-1	77,80	75,60	*	*	200,0	
HB90Al10Ca03-2	237,7	159,6	209,5	159,1	100,0	134,1
HA80Al20Ca53-2	138,8	*	*	*	100,0	
HA80Al20Ca03-1	182,6	*	*	*	100,0	164,7
HA80Al20Ca03-2	116,0	155,2	169,0	*	100,0	
HB80Al20Ca53-2	90,70	66,80	*	*	100,0	78,75

Fonte: Autor.

Análogo aos resultados dos ensaios de compressão diametral, os corpos de prova que apresentaram menores frações mássicas de alumina apresentaram maior microdureza, sendo exemplos HA100Al0Ca5, HB100Al0Ca0, HB100Al0Ca5, cujo motivo principal para tal desempenho foi listado na seção 4.1, ou seja, a ação da temperatura favoreceu a degradação da hidroxiapatita na presença de alumina dos corpos de prova, empobrecendo suas propriedades de microdureza.

¹ Os seguintes corpos de prova não foram aptos a serem ensaiados: 2AS3-III; HA80Al20Ca53-II; 3BC3-II; 3BS3-II e III; HA70Al10Ca53-II e III; HA70Al30Ca03-II e III; 4BC3-II e III; 4BS3-II e III.

Deve-se ater na Tabela 9, a influência do aditivo fluoreto de cálcio sobre as amostras, o que, para o ensaio de microdureza, obtiveram-se resultados positivos, uma vez que se apresentaram valores maiores de microdureza nos corpos de prova que possuíam fluoreto de cálcio. Levando em consideração a influência entre os tipos de sintetização da hidroxiapatita empregada, não é possível também determinar qual via apresentou melhor desempenho nos ensaios de microdureza, por não haver uma dominância por alguma das partes, entretanto percebeu-se que todos os valores via ácida com CaF_2 foram superiores aos da hidroxiapatita via básica. Por fim, a influência da adição de alumina nos corpos de prova foi prejudicial, uma vez que sua adição favoreceu maior porosidade, menor microdureza Vickers, devido as degradações ocorridas da hidroxiapatita em subprodutos mecanicamente inferiores à mesma.

4.6 COMPARATIVO DOS RESULTADOS OBTIDOS

Com os dados coletados, foi possível confeccionar a Tabela 10, unindo todos os resultados apresentados.

Tabela 10 - Comparativo dos resultados obtidos.²

Categoria	Resistência à flexão				Microdureza	Resistência à Compressão	
	Flecha	Carga Máxima	Tensão Máxima em flexão	Módulo de Elasticidade em flexão		Tensão Máxima em Compressão diametral	Módulo de Elasticidade em compressão diametral
C vs S	C	C	C	C	C	S	S
A vs B	A	A	A	B	A	A	A
Influência Al ₂ O ₃	X	X	X	X	X	X	X

Fonte: Autor.

Com os dados da Tabela 10, observa-se a predominância nos valores dos ensaios dos corpos de prova com fluoreto de cálcio, exceto nos ensaios de compressão diametral, contudo pode-se concluir que o aditivo contribuiu para as propriedades mecânica do composto, evitando a degradação da hidroxiapatita. Além disso, afirma-se que a hidroxiapatita de rota de síntese ácida provou-se mais eficientemente mecanicamente perante à básica. Por fim, a influência de alumina tendeu ser negativa para todos os ensaios, até mesmo para os corpos de prova que continham fluoreto de cálcio, o que se esperava que os resultados fossem crescentes, acompanhados pelo aumento da fração mássica de alumina.

Desta forma, para trabalhos futuros, determina-se como quantia máxima de fração mássica de alumina de 20% para hidroxiapatita via ácida e de 10% para hidroxiapatita via básica para os corpos de prova sem fluoreto de cálcio, além da sua caracterização biológica *in vitro*, com o objetivo de se ter conhecimento das propriedades bioativas do composto; sintetização do composto de formas variadas e de aditivos de fração mássica variadas, para fins comparativos; além de estudos para aplicabilidade do composto sintetizado no presente trabalho.

² C ou S, predominância de amostras de mesma composição com ou sem CaF₂;

A ou B, predominância de amostras de mesma composição de Hap via ácida ou Hap via básica;

Hap (AS/AC/BS/BC), amostras com sequência crescente de resultados de ensaios com o crescimento da fração mássica de Al₂O₃;

X, ausência de predominância de uso de aditivos, tipo de síntese de Hap empregado, ou falta de valores crescentes acompanhados com o aumento de fração mássica de Al₂O₃.

5 CONCLUSÕES

Este trabalho antes de ser um mero intermédio entre a pesquisa e o pesquisador, foi um desafio que foi cumprido com adaptações à realidade do *Campus*, aos materiais disponíveis e articulações de obtenção e beneficiamento da matéria prima e de recursos para suprir as necessidades do mesmo. Finalizar esta pesquisa favoreceu a desenvoltura de habilidades de perseverança, organização, criatividade e sobretudo paciência, qualidades culminaram no crescimento pessoal do autor do presente documento.

A partir destes dados, pode-se entender que, ao comparar corpos de prova com mesmas composições, existe a tendência da hidroxiapatita sintetizada por via ácida apresentar maiores valores, exceto para os resultados dos módulos de Elasticidade em resistência a compressão diametral, de resistência à flexão e para microdureza.

A respeito da utilização de alumina, esta provou ser ineficiente, ao analisar os corpos de prova, observou-se que os valores superiores nos ensaios foram atribuídos às amostras com menores frações mássicas de alumina. Com isso, pode-se afirmar que os referidos materiais confeccionados não podem ser considerados compósito, uma vez que o mesmo, para sê-lo, deveria apresentar melhora de propriedades com a adição de alumina sobre a hidroxiapatita, o que foi o contrário.

Tais valores dos ensaios mecânicos podem ser reforçados pelas análises de difração de raios X e espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier. As amostras compostas com fluoreto de cálcio, como dito anteriormente, formou fases de fluorapatita, na hidroxiapatita via ácida quanto na via básica até a fração mássica de 30% de alumina. Este fato propiciou os valores maiores nos ensaios mecânicos para os corpos de provas com o aditivo, cumprindo-se um dos objetivos almejados.

A degradação que ocorre é considerada a transição de fases da hidroxiapatita em fosfato tricálcico e aluminatos de cálcio, materiais menos resistentes, o que proporcionaram menores resistências aos ensaios mecânicos, fator que inferiorizaram os valores dos ensaios mecânicos dos corpos de prova do presente trabalho.

6 BIBLIOGRAFIA

ACCURATUS. Aluminum Oxide, Al₂O₃ Ceramic Properties, 2013. Disponível em: <<http://accuratus.com/alumox.html>>. Acesso em: 1 Junho 2016.

ALEJANDRO, S. et al. Ceramic Biomaterials: An Introductory Overview. **Journal of Materials Education**, Dezembro 1999. 297-306.

BERZINA-CIMDINA, L.; BORODAJENKO, N. Research of Calcium Phosphates using Fourier Transform Infrared Spectroscopy. **Infrared Spectroscopy - Materials Science, Engineering and Technology**, Riga, 25 Abril 2012. Letônia.

BONAN, R. F. et al. Methods of microstructural strengthening of hydroxyapatite. **Cerâmica**, v. 60, p. 402-410, 2014. ISSN ISSN 1678-4553.

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

CAVA, S. D. S. **Síntese de Pigmentos Nanométricos de Al₂O₃ dopados com Cobalto e Cromo**. Universidade Federal de São Carlos. São Carlos, p. 101. 2003.

CUNHA, M. A. D. **Síntese e Caracterização de Hidroxiapatita nanoestruturada obtidos por aspersão de solução chama**. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, p. 60. 2010.

ELLIOTT, J. C.; WILSON, R. M.; DOWKER, S. E. P. Apatite Structure. **Advances in X-ray Analysis**, v. 45, p. 172-181, 2002.

GARCIA, A.; SPIM, J. A.; SANTOS, C. A. **Ensaio dos Materiais**. Nova Iorque: John Wiley & Sons, Inc, 1999.

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

HUAXIA, J.; MARQUIS, P. M. Preparation and characterization of Al₂O₃ reinforced hydroxyapatite. **Biomaterials**, v. 13, n. 11, p. 744-748, Janeiro 1992.

KAWACHI, E. Y. et al. Biocerâmicas: Tendências e Perspectivas de uma área interdisciplinar. **Química Nova**, Campinas, v. 23, n. 4, p. 518-522, Fevereiro 2000.

KIM, H.-W. et al. Properties of fluoridated hydroxyapatite–alumina biological composites densified with addition of CaF₂. **Materials, Science & Engineering**, Seoul, n. 23, p. 515-521, Dezembro 2002.

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

LI, J.; FARTASH, B.; HERRNANSSON, L. Hydroxyapatite-alumina composites and bone-bonding. **Biomaterials**, v. 16, n. 5, p. 417-422, 1995.

MAVROPOLUS, E. **A hidroxiapatita como absorvedor de metais**. Dissertação de mestrado. Rio de Janeiro. 1999.

NETO, J. D. S. R. Hidroxiapatita Sintética e Nanoestruturada e Esmalte Dental Aquecidos e Irrradiados por Laser de Er, Cr:YSGG. Caracterização por FTIR e DRX. **Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares**, São Paulo, p. 120, 2009.

ORÉFICE, R. L.; PEREIRA, M. M.; MANSUR, H. S. **Biomateriais - Fundamentos & Aplicações**. 1^a. ed. Rio de Janeiro: Cultura Médica, 2012.

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

ROSÁRIO, D. C. C. D. **Estudo da influência dos íons Mg^{2+} e Zr^{4+} na Transição de Fase da Amorfo-Gama Alumina**. Universidade de São Paulo. São Paulo, p. 91. 2012.

SADAT-SHOJAI, M. et al. Synthesis methods for nanosized hydroxyapatite with diverse structures. **Acta Biomaterialia**, 11 Abril 2013. 7591–7621.

SANDOVAL , M. L. et al. Mechanical testing of cordierite porous ceramics using high temperature diametral compression. **Journal of Materials Science**, Rio de Janeiro, 05 Abril 2010. 5109–5117.

SUPERIOR TECHNICAL CERAMICS. AZO Materials, 2013. Disponível em: <<http://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=5464>>. Acesso em: 1 Julho 2016.

TAS, A. C. Chemical Preparation of the Binary Compounds in the Calcia–Alumina System by Self-Propagating Combustion Synthesis. **Journal of the American Ceramic Society**, Ankara, 81, Novembro 1998. 2863-2853.

VALLET-REGI, M. (Ed.). **Bioceramics With Clinical Applications**. Chennai: John Wiley & Sons Ltd, 2014.

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

ANEXO A – Classificação Corpos de Prova

- HA100Al0Ca5- amostras hidroxiapatita de via ácida com 5% em fração mássica de fluoreto de cálcio.
- HA100Al0Ca0- amostras de hidroxiapatita via ácida sem fluoreto de cálcio.
- HB100Al0Ca5- amostras hidroxiapatita de via básica com 5% em fração mássica de fluoreto de cálcio.
- HB100Al0Ca0- amostras de hidroxiapatita via básica sem fluoreto de cálcio.
- HA90Al10Ca5- amostras de hidroxiapatita via ácida com 10% em fração mássica de alumina e com 5% em fração mássica de fluoreto de cálcio.
- HA90Al10Ca0- amostras de hidroxiapatita via ácida com 10% em fração mássica de alumina e sem fluoreto de cálcio.
- HB90Al10Ca5- amostras hidroxiapatita de via básica com 10% em fração mássica de alumina e com 5% em fração mássica de fluoreto de cálcio.
- HB90Al10Ca0- amostras de hidroxiapatita via básica com 10% em fração mássica de alumina e sem fluoreto de cálcio.
- HA80Al20Ca5- amostras hidroxiapatita de via ácida com 20% em fração mássica de alumina e com 5% em fração mássica de fluoreto de cálcio.
- HA80Al20Ca0- amostras de hidroxiapatita via ácida com 20% em fração mássica de alumina e sem fluoreto de cálcio.
- HB80Al20Ca5- amostras hidroxiapatita de via básica com 20% em fração mássica de alumina e com 5% em fração mássica de fluoreto de cálcio.
- HB80Al20Ca0- amostras de hidroxiapatita via básica com 20% em fração mássica de alumina e sem fluoreto de cálcio.
- HA70Al30Ca5- amostras hidroxiapatita de via ácida com 30% em fração mássica de alumina e com 5% em fração mássica de fluoreto de cálcio.
- HA70Al30Ca0- amostras de hidroxiapatita via ácida com 30% em fração mássica de alumina e sem fluoreto de cálcio.
- HB70Al30Ca5- amostras hidroxiapatita de via básica com 30% em fração mássica de alumina e com 5% em fração mássica de fluoreto de cálcio.
- HB70Al30Ca0- amostras de hidroxiapatita via básica com 30% em fração mássica de alumina e sem fluoreto de cálcio.