



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE  
CENTRO DE TECNOLOGIA (CT)  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA (CCET)  
**PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE  
MATERIAIS**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**COMPÓSITO DE ZIRCÔNIA COMERCIAL COM HIDROXIAPATITA PURA  
PRODUZIDA VIA MÉTODO SOL GEL PARA APLICAÇÕES BIOMÉDICAS**

Camyla Regina Dantas Ferreira

Orientador:

Prof. Dr. Mauricio Roberto Bomio Delmonte

Co-orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Fabiana Villela da Motta

NATAL-RN

2018

CAMYLA REGINA DANTAS FERREIRA

**COMPÓSITO DE ZIRCÔNIA COMERCIAL COM HIDROXIAPATITA PURA  
PRODUZIDA VIA MÉTODO SOL GEL PARA APLICAÇÕES BIOMÉDICAS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador:

Prof. Dr. Mauricio Roberto Bomio Delmonte

Co-orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Fabiana Villela da Motta

NATAL-RN  
2018

Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN  
Sistema de Bibliotecas - SISBI  
Catalogação de Publicação na Fonte. UFRN - Biblioteca Central Zila Mamede

Ferreira, Camyla Regina Dantas.

Compósito de zircônia comercial com hidroxiapatita pura produzida via método sol gel para aplicações biomédicas / Camyla Regina Dantas Ferreira. - 2018.

81 f.: il.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Centro de Tecnologia, Centro de Ciências Exatas e da Terra, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Mauricio Roberto Bomio Delmonte.

Coorientador: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Fabiana Villela da Motta.

1. Biocerâmicas - Dissertação. 2. Bioinerte - Dissertação. 3. Bioativo - Dissertação. 4. Hidroxiapatita - Dissertação. 5. Zircônia dopada com ítria - Dissertação. 6. Compósito - Dissertação. I. Delmonte, Mauricio Roberto Bomio. II. Motta, Fabiana Villela da. III. Título.

RN/UF/BCZM

CDU 666.3

CAMYLA REGINA DANTAS FERREIRA

**COMPÓSITO DE ZIRCÔNIA COMERCIAL COM HIDROXIAPATITA PURA  
PRODUZIDA VIA MÉTODO SOL GEL PARA APLICAÇÕES BIOMÉDICAS**

Dissertação apresentada ao Curso de Engenharia de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Aprovação em: \_\_ / \_\_ / \_\_\_\_

**BANCA EXAMINADORA**

---

Prof. Dr. Mauricio Roberto Bomio Delmonte

UFRN

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Fabiana Villela da Motta

UFRN

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Maria Inês Basso Bernardi

USP

Dedico este trabalho à minha família que sempre me apoiou e deu suporte em todas as etapas de minha vida.

## **AGRADECIMENTOS**

À Deus.

À minha família, pais e irmãos, por todo o apoio e suporte ao longo de minha vida, fundamentais na conquista dos meus objetivos.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Mauricio Roberto Bomio Delmonte, pelo apoio durante a pesquisa.

À Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Fabiana Villela da Mota, co-orientadora, pela contribuição para a pesquisa.

Ao Prof. Dr. Carlos Alberto Paskocimas, pela disponibilidade em me ajudar quando necessário.

Aos alunos do Programa de Pós Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais que de forma direta ou indireta contribuíram para a realização desta dissertação, com destaque aos alunos do Laboratório de Síntese Química dos Materiais, Laurênia, Fernanda, Eduarda, Laura, Yara, Anderson, Eduardo, Erik e Nivaldo.

Aos técnicos Roberto, Igor, Carla e Hudson, como também aos bolsistas de apoio técnico, por todo o empenho em me ajudar nos processos de caracterização do trabalho.

## RESUMO

Por apresentar excelentes propriedades mecânicas como tenacidade, resistência mecânica e módulo de elasticidade semelhantes à de ligas de aço inoxidável, além de baixa toxicidade, a zircônia é um biomaterial cerâmico com diversas aplicações. No entanto, a zircônia possui baixa afinidade com células e tecidos, pois é um material bioinerte, e em decorrência de suas elevadas propriedades mecânicas em relação ao osso, podem surgir concentrações de tensão irregulares, resultando em fratura. A hidroxiapatita, por sua vez, pertence à família dos fosfatos de cálcio, apresenta elevado módulo de elasticidade, e está presente em compostos naturais como o tecido duro, osso, dentina e esmalte dental, sendo um material bioativo sem resistência mecânica adequada. Com o intuito de obter um material com elevada tenacidade à fratura e afinidade com células e tecidos, foram desenvolvidos e investigados compósitos de zircônia e hidroxiapatita. Para este trabalho a zircônia utilizada foi a zircônia dopada com 8% de ítria, comercial, e a hidroxiapatita foi sintetizada via método sol-gel a diferentes temperaturas e tempos de calcinação (500°C/2h, 500°C/4h, 500°C/6h; 700°C/1h, 700°C/2h, 700°C/4h; 900°C/4h). As amostras apresentaram camada de zircônia dopada com ítria comercial seguida de camada do material compósito, produzido com zircônia comercial e hidroxiapatita calcinada a 700°C/4h, nas seguintes proporções YSZ/HA 95/5, YSZ/HA 90/10, YSZ/HA 85/15 e YSZ/HA 80/20. As amostras foram caracterizadas por: Difração de Raios X (DRX), Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Método BET, Ensaio de Arquimedes, Microdureza Vickers e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Os resultados do DRX mostraram a formação de fase majoritária hidroxiapatita a diferentes temperaturas e tempos de calcinação, havendo a formação dos materiais compósitos com área superficial e dureza diminuindo com o aumento da presença de hidroxiapatita. As amostras YSZ/HA 85/15 e YSZ/HA 80/20, apresentaram o melhor comportamento mecânico com maiores valores de tenacidade à fratura de 9,2 e 9,3 MPa.m<sup>1/2</sup>, respectivamente. A amostra YSZ/HA 85/15 com menor porosidade aparente (0,60%) e absorção de água (0,10%).

Palavras-chaves: Biocerâmicas, bioinerte, bioativo, hidroxiapatita, zircônia dopada com ítria, compósito cerâmico.

## ABSTRACT

Due to its excellent mechanical properties such as toughness, mechanical strength and modulus of elasticity similar to that of stainless steel alloys, in addition to low toxicity, zirconia is a ceramic biomaterial with several applications. However, zirconia has low affinity with cells and tissues, since it is a bioinert material, and because of its high mechanical properties in relation to the bone, irregular concentrations of tension can appear, resulting in fracture. Hydroxyapatite, in turn, belongs to the calcium phosphate family and has a high modulus of elasticity, and is present in natural compounds such as hard tissue, bone, dentin and dental enamel, being a bioactive material without adequate mechanical resistance. In order to obtain a material with high fracture toughness and affinity with cells and tissues, zirconia and hydroxyapatite composites were developed and investigated. For this work the zirconia used was doped with 8% of yttria, commercial, and the hydroxyapatite was synthesized by sol-gel method at different temperatures and calcination times (500°C/2h, 500°C/4h, 500°C/6h; 700°C/1h, 700°C/2h, 700°C/4h; 900°C/4h). The samples showed commercial yttria doped zirconia layer followed by composite material layer produced with commercial zirconia and hydroxyapatite calcined at 700°C/4h in the following proportions YSZ/HA 95/5, YSZ/HA 90/10, YSZ/HA 85/15 and YSZ/HA 80/20. The samples were characterized by: X-ray Diffraction (XRD), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), BET Method, Archimedes Assay, Vickers Microhardness and Scanning Electron Microscopy (SEM). The XRD results showed the formation of the hydroxyapatite major phase at different temperatures and calcination times, with the formation of the composite materials with surface area and hardness decreasing with increasing presence of hydroxyapatite. The samples YSZ/HA 85/15 and YSZ/HA 80/20, presented the best mechanical behavior with higher fracture toughness values of 9.2 and 9.3 MPa.m<sup>1/2</sup>, respectively. The sample YSZ/HA 85/15 with lower apparent porosity (0.60%) and water absorption (0.10%).

Keywords: Bioceramics, bioinert, bioactive, hydroxyapatite, yttria doped zirconia, ceramic composite.



## SUMÁRIO

<b>LISTA DE FIGURAS.....</b>	<b>9</b>
<b>LISTA DE TABELAS.....</b>	<b>11</b>
<b>LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS.....</b>	<b>13</b>
<b>CAPÍTULO 1.....</b>	<b>14</b>
<b>1. INTRODUÇÃO.....</b>	<b>14</b>
<b>CAPÍTULO 2.....</b>	<b>17</b>
<b>2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....</b>	<b>17</b>
2.1 Biomateriais.....	17
2.2 Biocerâmicas.....	18
2.2.1 Fosfato de Cálcio.....	19
2.2.2 Hidroxiapatita.....	21
2.2.3 Zircônia dopada com ítria.....	23
2.3 Tipos de Método de Síntese de Hidroxiapatita.....	24
2.3.1 Método Sol-gel.....	25
2.3.1.1 Método Sol-gel na obtenção de hidroxiapatita.....	27
2.4 Compósitos de biocerâmicas.....	28
2.5 Propriedades Mecânicas.....	30
<b>CAPÍTULO 3.....</b>	<b>34</b>
<b>3. MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>34</b>
3.1 Materiais.....	34
3.2 Método Experimental.....	34
3.2.1 Síntese Sol-Gel de obtenção da hidroxiapatita.....	34
3.2.2 Compósitos YSZ/HA.....	36
3.3 Caracterização.....	37
3.3.1 Difração de Raios X.....	37
3.3.2 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier.....	38

3.3.3 Método de análise superficial (BET) .....	38
3.4 Processamento cerâmico para obtenção de compósitos YSZ/HA.....	39
3.4.1 Compactação .....	39
3.4.2 Sinterização.....	40
3.5 Caracterização dos corpos-de-prova .....	40
3.5.1 Medidas Físicas.....	40
3.5.2 Microscopia Eletrônica de Varredura .....	42
3.5.3 Microdureza Vickers .....	42
3.5.3.1 Tenacidade à Fratura .....	43
<b>CAPÍTULO 4.....</b>	<b>44</b>
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>44</b>
4.1 Difração de Raios X.....	44
4.1.1 Difração de Raios X dos compósitos .....	53
4.2 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier .....	54
4.3 Método de análise superficial (BET) .....	57
4.4 Ensaio de Arquimedes.....	58
4.4.1 Densidade .....	58
4.4.2 Absorção de Água .....	61
4.5 Microdureza Vickers .....	64
4.5.1 Tenacidade à Fratura .....	66
4.6 Microscopia Eletrônica de Varredura .....	69
<b>CAPÍTULO 5.....</b>	<b>72</b>
<b>5. CONCLUSÕES.....</b>	<b>72</b>
<b>CAPÍTULO 6.....</b>	<b>73</b>
<b>6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>73</b>
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>74</b>

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1:</b> Imagem da estrutura da hidroxiapatita obtida com o auxílio do programa VESTA, partindo da posição dos átomos adquirida através do refinamento. ....	21
<b>Figura 2:</b> Estruturas cristalinas monoclinica (a), tetragonal (b) e zircônia cúbica (c) (Volpato, 2011). ....	23
<b>Figura 3:</b> Esquema de método de síntese sol-gel.....	26
<b>Figura 4:</b> Marca gerada pelo indentador Vickers e Knoop (GARCIA, 2008, adaptado). .....	30
<b>Figura 5:</b> Marca gerada pelo indentador Vickers (ROCHA-RANGEL, 2011).....	32
<b>Figura 6:</b> Ilustração referente a trincas: (a) radial-mediana e mediana; (b) lateral; e (c) Palmqvist (DIAS et al., 2009). ....	32
<b>Figura 7:</b> Fluxograma para obtenção da hidroxiapatita via método sol-gel. ....	35
<b>Figura 8:</b> Ilustração de corpo de prova de zircônia dopada com ítria e de material compósito, respectivamente.....	39
<b>Figura 9:</b> Ciclo térmico utilizado no processo de sinterização.....	40
<b>Figura 10:</b> Difratoograma de raios X das amostras de hidroxiapatita calcinadas a 500°C por 2h, 4h e 6h.....	44
<b>Figura 11:</b> Difratoograma de raios X das amostras de hidroxiapatita calcinadas a 700°C por 1h, 2h e 4h.....	45
<b>Figura 12:</b> Difratoograma de raios X das amostras de hidroxiapatita calcinadas durante 4h à 500°C, 700°C e 900°C. ....	46
<b>Figura 13:</b> Gráfico do refinamento da amostra de hidroxiapatita calcinada durante 2h à 500°C.....	48
<b>Figura 14:</b> Gráfico do refinamento da amostra de hidroxiapatita calcinada durante 4h à 500°C.....	49
<b>Figura 15:</b> Gráfico do refinamento da amostra de hidroxiapatita calcinada durante 6h à 500°C.....	49
<b>Figura 16:</b> Gráfico do refinamento da amostra de hidroxiapatita calcinada durante 1h à 700°C.....	50
<b>Figura 17:</b> Gráfico do refinamento da amostra de hidroxiapatita calcinada durante 2h à 700°C.....	51

<b>Figura 18:</b> Gráfico do refinamento da amostra de hidroxiapatita calcinada durante 4h à 700°C.....	51
<b>Figura 19:</b> Gráfico do refinamento da amostra de hidroxiapatita calcinada durante 4h à 900°C.....	52
<b>Figura 20:</b> Difrátogramas dos materiais base e dos compósitos obtidos a partir destes. .....	53
<b>Figura 21:</b> FTIR das amostras de zircônia dopada com ítria, hidroxiapatita pura sinterizada a 700 °C/4h, e dos compósitos YSZ/HA 95/5, YSZ/HA 90/10, YSZ/HA 85/15 e YSZ/HA 80/20, no intervalo de 4000 cm <sup>-1</sup> a 400 cm <sup>-1</sup> .....	54
<b>Figura 22:</b> FTIR das amostras de zircônia dopada com ítria, hidroxiapatita pura sinterizada a 700 °C/4h, e dos compósitos YSZ/HA 95/5, YSZ/HA 90/10, YSZ/HA 85/15 e YSZ/HA 80/20, no intervalo de 1000 cm <sup>-1</sup> a 500 cm <sup>-1</sup> .....	55
<b>Figura 23:</b> Imagens de MEV com ampliação de 1500x das amostras de zircônia dopada com ítria (a) e YSZ/HA 95/5 (b), YSZ/HA 90/10 (c), YSZ/HA 85/15 (d) e YSZ/HA 80/20 (e).....	69
<b>Figura 24:</b> Análise de MEV de uma região qualquer de amostra de composto.....	70
<b>Figura 25:</b> Análise qualitativa geral dos elementos da região exposta na Figura 24. .....	70
<b>Figura 26:</b> Análise de MEV de uma região qualquer de amostra de composto.....	71

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1:</b> Fosfatos de cálcio, fórmula química e relação Ca/P (GOMES et al., 2012). .....	20
<b>Tabela 2:</b> Pureza e origem dos reagentes. ....	34
<b>Tabela 3:</b> Composições das amostras analisadas. ....	36
<b>Tabela 4:</b> Dados de hidroxiapatita obtidos a partir do refinamento realizado no programa MAUD. ....	47
<b>Tabela 5:</b> Regiões identificadas no FTIR e suas respectivas designações. ....	55
<b>Tabela 6:</b> Valores de área superficial específica obtidos a partir de análise BET.....	57
<b>Tabela 7:</b> Densidade aparente e porosidade aparente das amostras de zircônia dopada com ítria. ....	58
<b>Tabela 8:</b> Densidade aparente e porosidade aparente das amostras de zircônia dopada com ítria com YSZ/HA 95/5. ....	58
<b>Tabela 9:</b> Densidade aparente e porosidade aparente das amostras de zircônia dopada com ítria com YSZ/HA 90/10. ....	59
<b>Tabela 10:</b> Densidade aparente e porosidade aparente das amostras de zircônia dopada com ítria com YSZ/HA 85/15. ....	59
<b>Tabela 11:</b> Densidade aparente e porosidade aparente das amostras de zircônia dopada com ítria com YSZ/HA 80/20. ....	59
<b>Tabela 12:</b> Tabela resumo contendo as médias e os desvios padrões para densidade e porosidade aparente de todas as amostras analisadas.....	60
<b>Tabela 13:</b> Medidas de absorção de água das amostras de zircônia dopada com ítria. .....	61
<b>Tabela 14:</b> Medidas de absorção de água das amostras de zircônia dopada com ítria e YSZ/HA 95/5. ....	61
<b>Tabela 15:</b> Medidas de absorção de água das amostras de zircônia dopada com ítria e YSZ/HA 90/10. ....	61
<b>Tabela 16:</b> Medidas de absorção de água das amostras de zircônia dopada com ítria e YSZ/HA 85/15. ....	62
<b>Tabela 17:</b> Medidas de absorção de água das amostras de zircônia dopada com ítria e YSZ/HA 80/20. ....	62

<b>Tabela 18:</b> Tabela resumo contendo valores de média e desvio padrão para absorção de água de todas as amostras analisadas. ....	62
<b>Tabela 19:</b> Valores de microdureza, médias e desvio padrão das amostras YSZ e dos compósitos. ....	64
<b>Tabela 20:</b> Medidas de tamanho de trinca e semi-diagonal das amostras YSZ e dos compósitos. ....	66
<b>Tabela 21:</b> Valores de tenacidade à fratura, médias e desvio padrão das amostras YSZ e dos compósitos. ....	67
<b>Tabela 22:</b> Percentual atômico e erro da região mais escura. ....	71

## **LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS**

DRX – Difração de Raios X

FTIR – Espectroscopia no Infravermelho com transformada de Fourier

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

HA – Hidroxiapatita

YSZ – Zircônia estabilizada com ítria

BET – Braunauer-Emmet-Teller

$K_{IC}$  – Tenacidade à Fratura

## **CAPÍTULO 1**

### **1. INTRODUÇÃO**

Os materiais cerâmicos são materiais inorgânicos e não-metálicos consistindo em sua maioria em compostos formados entre elementos metálicos e não-metálicos, com ligações interatômicas totalmente iônicas ou predominantemente iônicas com alguma natureza covalente. Devido às suas ligações, com elétrons localizados entre os íons/átomos, os materiais cerâmicos se comportam como tendo baixa condutividade elétrica e térmica, e ainda como consequência de suas fortes ligações interatômicas também são duros, frágeis e predisposto a fraturas, não apresentando ou apresentando pouca deformação plástica, e possuindo ainda melhor resistência a ambientes abrasivos e à altas temperaturas do que materiais metálicos e poliméricos (CALLISTER,1999.; CARTER et al., 2007; PIRES et al., 2015).

Embora inicialmente seu uso tenha sido limitado em função de características como, fragilidade inerente, susceptibilidade a entalhes ou microtrincas, baixa resistência à tração e baixa resistência ao impacto, materiais cerâmicos vêm sendo utilizados pela humanidade a anos. Através de novas técnicas de produção e processamento, foi possível a inclusão das cerâmicas na classe dos materiais de alta tecnologia. As cerâmicas e os compósitos podendo ser usados para aumentar ou substituir partes do corpo humano, sendo estes chamados de materiais biocerâmicos (CARTER et al., 2007).

Materiais biocerâmicos são muito utilizados na odontologia em função de seus aspectos estéticos, alta resistência à compressão, e sua relativa inércia a fluidos corporais, como também em componentes de reforço de implantes de materiais compósitos e aplicação de carregamento de tração como tendões artificiais e ligamentos em função de sua elevada força específica como fibras e sua biocompatibilidade (PARK et al., 2003).

A zircônia é um biomaterial cerâmico bastante utilizado por apresentar elevadas propriedades mecânicas como tenacidade, resistência mecânica e módulo de elasticidade semelhantes à de ligas de aço inoxidável, além de estabilidade química e baixa toxicidade. Contudo, para determinadas aplicações, devido a suas elevadas propriedades mecânicas em relação ao osso, podem surgir concentrações de tensões irregulares resultando em fratura. Outro ponto crítico na utilização de zircônia como



biomaterial é sua baixa afinidade com células e tecidos (CANILLAS et al., 2017; MATSUMATO et al., 2011; SEQUEIRA et al., 2017).

Os fosfatos de cálcio, por sua vez, são biocerâmicas que se destacam por apresentarem similaridade química com dentes e ossos de mamíferos, melhorando a nova formação óssea e auxiliando uma habilidade de ligação óssea, embora em função de suas ligações iônicas de alta resistência, possuam característica frágil (CANILLAS et al., 2017).

Pertencente à família dos fosfatos de cálcio, a hidroxiapatita, apresenta elevado módulo de elasticidade, e está presente em compostos naturais como o tecido duro, osso, dentina e esmalte dental, com também proteínas, outros materiais orgânicos e água (ANDREIUOLO et al., 2011). No que diz respeito à sua utilização, a hidroxiapatita não apresenta resistência mecânica adequada, além de ser menos solúvel que outros fosfatos de cálcio e por isso se degradar rapidamente ao ser implantada. Ao interagir com o tecido ósseo, forças de tensão são desenvolvidas na interface material-tecido pela diferença no módulo de elasticidade osso-material (CANILLAS et al., 2017).

Visando a obtenção de um material com elevada tenacidade à fratura e afinidade com células e tecidos, foram desenvolvidos e investigados compósitos de zircônia e hidroxiapatita. Para este trabalho a zircônia utilizada foi a zircônia dopada com 8% de ítria, comercial.

## 1.1 Objetivos

Este trabalho teve como objetivo a produção de compósitos zircônia dopada com ítria/hidroxiapatita e a análise da influência das diferentes proporções YSZ/HA em suas propriedades mecânicas, como dureza e tenacidade à fratura.

### 1.1.1 Objetivos específicos

- Sintetizar os pós de hidroxiapatita pura via Método Sol-Gel;
- Estudar a influência de diferentes temperaturas e tempos de calcinação;
- Produção de materiais compósitos zircônia dopada com ítria/hidroxiapatita em diferentes proporções;
- Caracterização por meio das técnicas de: Difração de Raios-X (DRX), Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR),

Método de análise superficial – BET, Ensaio de Arquimedes, Ensaio de Microdureza e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

## CAPÍTULO 2

### 2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

#### 2.1 Biomateriais

Biomateriais podem ser determinados como dispositivos que entram em contato com sistemas biológicos, com aplicações diagnósticas, vacinais, cirúrgicas ou terapêuticas, e que podem ser sintéticos ou naturais, bem como de materiais naturais quimicamente modificados, sob a forma de sólidos, géis, pastas ou mesmo líquidos e não necessariamente sendo fabricados (PIRES et al., 2015).

Uma definição importante para compreender a intenção da ciência dos biomateriais é a da biocompatibilidade. Segundo Williams, a biocompatibilidade pode ser dita como a capacidade do material de atuar de maneira apropriada com uma resposta do hospedeiro em uma aplicação específica (PARK; BRONZINO, 2003).

Um comportamento adequado de um biomaterial no corpo a princípio se relaciona com as propriedades do material, seu design e biocompatibilidade. Todo material ao ser implantado desencadeia resposta do tecido vivo, podendo ser de quatro tipos. Para um material tóxico, ocorre a morte do tecido que o rodeia, material não tóxico e quase inerte há a formação de tecido fibroso de espessura variável, não tóxico e bioativo se dá a formação de ligação interfacial e não tóxico e dissolvido, ocorre substituição do tecido circundante (RATNER et al., 2004; PARK et al., 2003).

O controle ou a influência das propriedades em massa e superficiais dos biomateriais para uso em implantes médicos, nas interações dinâmicas na interface tecido-implante, influenciam na escolha do biomaterial de maneira que não haja mudanças em suas características ao longo do tempo, já que materiais sintéticos possuem propriedades em massa e superficiais ou características específicas (PARK et al., 2003).

Além da propriedade biológica de biocompatibilidade, propriedades físicas, químicas e mecânicas dos biomateriais também possuem grande importância variando de acordo com sua aplicação. Das propriedades físicas se destacando a morfologia de superfície, energia superficial, rugosidade, porosidade, encaixe anatômico, cor, permeabilidade e transparência, e no que se refere às propriedades químicas a densidade, resistência à esterilização, estabilidade e forma de degradação em contato com o organismo. No caso das propriedades mecânicas, a tensão de ruptura, alongamento e flexibilidade sofrem destaque (PIRES et al. 2015).

Dentre os biomateriais, o material cerâmico vem se destacando com sua elevada resistência à compressão, elevado módulo de elasticidade, inércia química e boa relação entre resistência à fratura e desgaste (PIERRI et al., 2007).

## 2.2 Biocerâmicas

A ampla utilização de materiais cerâmicos no desenvolvimento de biomateriais se relaciona, em sua maioria, com a compatibilidade química das cerâmicas com tecidos rígidos e meios fisiológicos, e com suas propriedades cristalográficas (PIRES et al., 2015). Em geral há dois requisitos básicos para um implante cerâmico: a cerâmica deve ser compatível com o ambiente fisiológico, e as propriedades mecânicas devem condizer com as do tecido a ser substituído (CARTER et al., 2007).

A escolha do material cerâmico em detrimento dos demais, para utilização como implantes, possui como principal vantagem a sua biocompatibilidade, alguns possuindo relação controlada no corpo e outros sendo inertes no ambiente fisiológico. Como principais desvantagens, por sua vez, grande parte dos materiais cerâmicos possuem baixa tenacidade e alto módulo de elasticidade (CARTER et al., 2007).

Para ser classificado como biomaterial, o material cerâmico deve atender ou exceder propriedades como: ser não tóxico, não carcinogênico, não alérgico, não inflamatório, ser biocompatível e ser biofuncional por sua vida no hospedeiro (PARK et al., 2003).

As biocerâmicas são classificadas em subgrupos de acordo com sua reatividade química no organismo. Podendo ser: biocerâmica quase inerte, cerâmica bioativa, biocerâmica reabsorvível (CARTER et al., 2007).

As bioinertes mantêm suas propriedades físicas e mecânicas no hospedeiro, resistindo ao desgaste e à corrosão, apresentando todas as características de um biomaterial já descritas acima, sendo toleradas pelo organismo e não provocando resposta do tecido. Normalmente utilizados para suportes estruturais de implantes, como placas de osso, parafusos de osso e cabeças femorais. A alumina e a zircônia pertencem a esse subgrupo de biocerâmicas (PARK et al., 2003; PIRES et al., 2015).

A hidroxiapatita, os biovidros e as vitrocerâmicas são cerâmicas bioativas. As cerâmicas bioativas ou reativas, após implantação formam fortes ligações com o tecido adjacente, estas cerâmicas estimulam a cura e a resposta do sistema tissular

ao material. Assim, ao ser implantada, ocorre um processo parecido com o do reparo natural dos corpos, ocorrendo a formação de uma ligação através da interface implante-tecido, estas podem ser utilizadas como revestimento, em massa e como parte de compósitos. São muito utilizados como revestimento de próteses metálicas promovendo uma ligação mais forte com o tecido adjacente muito importante em próteses (PARK et al., 2003; PIRES et al., 2015; CARTER et al., 2007).

No que diz respeito às cerâmicas biodegradáveis ou reabsorvíveis, estas sofrem degradação após implantação no hospedeiro, ocorrendo substituição do material reabsorvido por tecidos endógenos. Estas cerâmicas minimizam a chance de liberação do implante e são estáveis com o tempo. Como exemplos desses materiais tem-se gesso de Paris e fosfato tricálcico (PARK et al., 2003; PIRES et al., 2015).

### 2.2.1 Fosfato de Cálcio

Os fosfatos de cálcio são os constituintes inorgânicos mais importantes de tecidos duros em vertebrados e podem ser encontrados em ossos, dentes e tendões de mamíferos para proporcionar estabilidade, dureza e função a esses órgãos (CANILLAS et al., 2017). Em função de sua capacidade de ser solubilizado por fluidos biológicos, promover atividade de osteoblastos e comandar a formação de novos tecidos, o fosfato de cálcio é definido como cerâmica bioativa (FRASNELLI et al., 2017).

O grupo das apatitas, minerais com mesma estrutura cristalográfica, foi o primeiro fosfato de cálcio reconhecido como espécie mineral. Hidroxiapatita, fosfato de  $\beta$ -tricálcio e fosfato de octacálcio são fases pertencentes à família dos fosfatos de cálcio (CANILLAS et al., 2017; METOKI et al., 2016).

Utilizado sob a forma de osso artificial, o fosfato de cálcio tem sido sintetizado e usado para manufatura de diversos implantes, como também para revestimentos sólidos ou porosos em outros implantes (PARK et al., 2003). A utilização do constituinte nanoestruturado se justifica pelas características microestruturais dos microporos interligados, capacidade de solubilidade, bioatividade e capilaridade, sua biocerâmica nanoestruturada também oferece novas micro e nanoestruturas com microporosidade interligada promovendo bioatividade e melhor superfície de contato com tecidos adjacentes. Contudo, há a promoção da osteointegração e formação de

um novo tecido ósseo, através da melhora nas condições de adesão e proliferação de células osteoblásticas (DALMÔNICO et al., 2015).

Dependendo da relação Ca:P, presença de água, impurezas e temperatura, o fosfato de cálcio pode ser cristalizado em sais como a hidroxiapatita e  $\beta$ -whitlockite. A formação da hidroxiapatita ou do hidroxil- sendo mais provável em um ambiente úmido e em temperaturas inferiores a 900 °C, enquanto que a temperaturas mais elevadas e em atmosfera seca, ocorrerá a formação de  $\beta$ -whitlockite. Compatíveis com o tecido, ambas formas são utilizadas como substitutos de ossos em forma granular ou como bloco sólido (PARK et al., 2003).

Os tipos de fosfato de cálcio variam com os valores de solubilidade e fórmula química (SZCZESÍ et al., 2017), quanto menor a solubilidade maior a relação Ca/P. A Tabela 1 mostra os tipos de fosfatos de cálcio e sua relação Ca/P.

**Tabela 1:** Fosfatos de cálcio, fórmula química e relação Ca/P (GOMES et al., 2012).

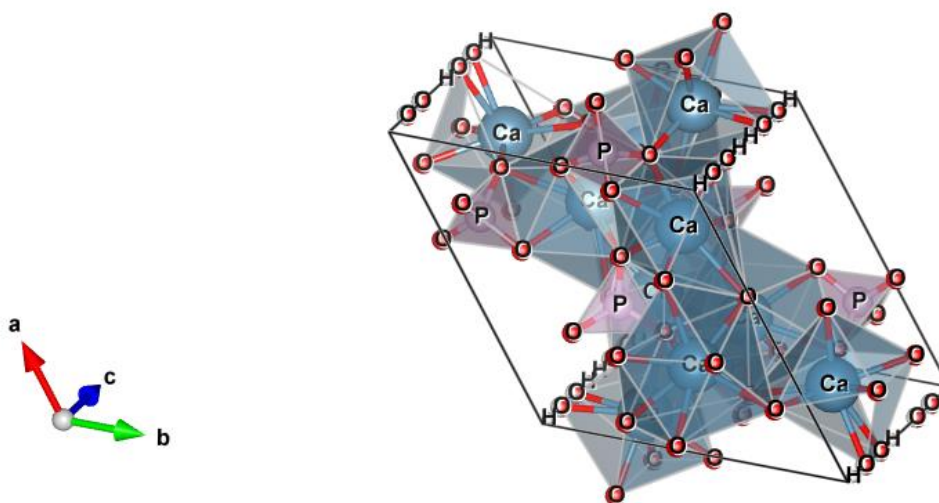
<b>Fosfato de cálcio</b>	<b>Fórmula química</b>	<b>Ca/P</b>
Fosfato tetracálcico (TeCP)	$\text{Ca}_4\text{O}(\text{PO}_4)_2$	2,0
Hidroxiapatita (HA)	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	1,67
Fosfato de cálcio amorfo (ACP)	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	1,5
Fosfato tricálcico ( $\alpha$ , $\alpha'$ , $\beta$ ,g) (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)	$\text{CaHPO}_4$	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 ( $\alpha$ , $\beta$ ,g) (CMP)	$\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$	0,5

Devido a variações em sua estrutura e processos de manufatura, as propriedades mecânicas do fosfato de cálcio policristalino sofrem grandes alterações (PARK; BRONZINO, 2003). Em função de propriedades como baixa solubilidade, habilidade de adsorção e permuta iônica, ocorre uma maior utilização da hidroxiapatita, dentre os fosfatos de cálcio (METWALLY et al., 2017).

### 2.2.2 Hidroxiapatita

Quimicamente similar a um componente inorgânico de tecidos duros, a hidroxiapatita é uma cerâmica bioativa que possui fórmula  $(Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2)$ , de forma que em sua forma sintética é muito utilizado para substituições em aplicações biomédicas. A hidroxiapatita faz parte da família das apatitas sendo uma das formas mais estáveis de fosfatos de cálcio, consistindo de cálcio e fosfato a uma razão molar de 1,67. No corpo humano corresponde a cerca de 70% do esqueleto e 90% do esmalte dentário (AN et al., 2015; CARTER et al., 2007; ZHOU et al., 2011).

A hidroxiapatita possui grupo espacial  $P6_3/m$  e estrutura hexagonal com  $a = b = 0,9432$  nm e  $c = 0,6881$  nm,  $\alpha = \beta = 90^\circ$  e  $\gamma = 120^\circ$  (CHEN et al., 2016). A Figura 1 representa a estrutura hexagonal da hidroxiapatita.



**Figura 1:** Imagem da estrutura da hidroxiapatita obtida com o auxílio do programa VESTA, partindo da posição dos átomos adquirida através do refinamento.

Ainda em função de sua similaridade, há uma forte afinidade com os tecidos rígidos dos hospedeiros, sua ligação química com o tecido hospedeiro sendo uma grande vantagem para sua aplicação. Como vantagens da hidroxiapatita sintética tem-se biocompatibilidade, biodegradabilidade lenta *in situ*, boas capacidades osteocondutoras e osteoindutivas (ZHOU et al., 2011). A biocompatibilidade da hidroxiapatita como biomaterial acaba sendo sua propriedade mais importante, formando uma ligação química direta com tecidos duros (PARK et al., 2002).

Em função de sua densificação aumentada e sinterabilidade melhorada, a hidroxiapatita nanocristalina pode apresentar melhoras de propriedades mecânicas como a resistência à fratura. Podendo ainda interferir em sua biocompatibilidade e bioatividade, destacando sua utilização como implante em detrimento de outros materiais (ZHOU et al., 2011).

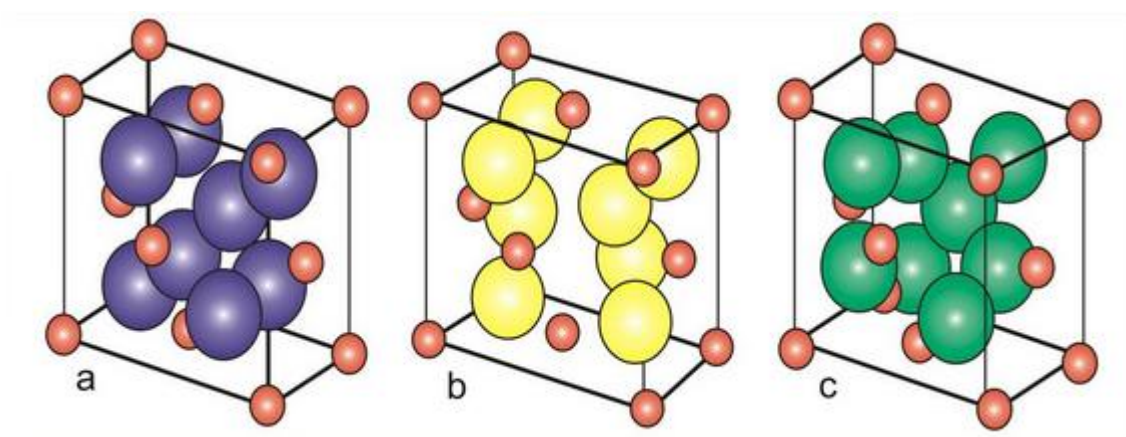
Uma desvantagem é que sua utilização acaba sendo limitada em função de suas baixas propriedades mecânicas, como baixa resistência e fragilidade, da hidroxiapatita sintética (ZAIN et al., 2014; ZHANG et al., 2016). Em 2012, Galdino et al., com o intuito de melhorar a resistência mecânica da hidroxiapatita porosa, confeccionou compósitos porosos de HA-TiO<sub>2</sub> e comprovou melhoras nos valores de dureza nas amostras analisadas por meio de ensaio de microdureza, a hidroxiapatita porosa apresentando como valor mais baixo de dureza 580 HV, enquanto a amostra do compósito com diferentes proporções de titânia mas sinterizadas à mesma temperatura obtiveram medidas de dureza variando de 620 HV a 709 HV (GALDINO et al., 2012).

Como uma alternativa à sua utilização a cargas mais elevadas, a zircônia vem sendo aplicada em função de sua elevada resistência e melhores características de endurecimento (ZAIN et al., 2014).

Para aplicações de nanomateriais de hidroxiapatita além de implantes, são destacadas a reabilitação oral, regeneração óssea, tratamento contra câncer, como também materiais fluorescentes, na engenharia de fabricação de papéis e em sensores (AN et al., 2015).



### 2.2.3 Zircônia dopada com ítria



**Figura 2:** Estruturas cristalinas monoclínica (a), tetragonal (b) e zircônia cúbica (c) (Volpato, 2011).

A zircônia é uma cerâmica polimorfa com três estruturas cristalinas mais comuns: a monoclínica ( $m\text{-ZrO}_2$ ), cúbica ( $c\text{-ZrO}_2$ ) e tetragonal ( $t\text{-ZrO}_2$ ), ou ainda ortorrômbica (MANICONE et al., 2007; SILVA et al, 2013).

A estrutura monoclínica é a estrutura apresentada pela zircônia pura a temperatura ambiente, sendo estável até  $1170^\circ\text{C}$ . Já a zircônia tetragonal, é obtida entre  $1170^\circ\text{C}$  e  $2370^\circ\text{C}$ , enquanto que a transformação em zircônia cúbica ocorre em temperaturas acima de  $2370^\circ\text{C}$  (BURKE et al., 2013; ABBA et al, 2008). A fase ortorrômbica, por sua vez, ocorre em temperaturas acima de  $1700^\circ\text{C}$  e sob alta pressão, em razão de uma transição entre as fases monoclínicas e tetragonais (SILVA et al, 2013).

No processo de resfriamento, por sua vez, ocorre a transformação da fase tetragonal em fase monoclínica juntamente com uma expansão de volume que ocasiona tensões internas, gerando trincas e tornando o material bastante frágil. O uso de aditivos surge então para melhorar a resistência mecânica e tenacidade das fases tetragonal e cúbica (PIRES, 2015).

Em razão de suas características mecânicas, as zircônias podem ser classificadas, dependendo da quantidade de óxidos estabilizantes adicionados à matriz de zircônia, em: zircônia totalmente estabilizada (FSZ), zircônia parcialmente estabilizada (PSZ), zircônia tetragonal policristalina (TZP) e zircônia dispersa na matriz cerâmica. Sendo a zircônia totalmente estabilizada na forma cúbica obtida pela adição de óxidos estabilizadores, assim como a zircônia parcialmente estabilizada que

é, também, obtida pela adição de óxidos estabilizadores, porém de forma que a zircônia não se torne totalmente estabilizada (SHACKELFORD, 2008).

A zircônia tetragonal policristalina (TZP), por sua vez, é constituída de fase tetragonal e baixa concentração de aditivos estabilizadores e, por fim, a zircônia dispersa na matriz cerâmica sendo utilizada matriz de alumina para precipitados de zircônia. As cerâmicas de zircônia tetragonal policristalina (TZP) apresentam, sob à ação de uma força externa e na temperatura ambiente, um aumento em sua resistência mecânica (SHACKELFORD, 2008).

Com maior vida útil e menor fragilidade, quando comparados a cerâmicas convencionais, os materiais à base de zircônia são muito utilizados na indústria biomédica (MANICONE et al, 2007), por serem biocompatíveis, possuem ainda elevada estabilidade química, além de qualidade estética. São empregados em diversos setores de engenharia, na odontologia, medicina, em membranas prótese, implantes dentários e ortopédicos (SILVA et al, 2013).

### 2.3 Tipos de Método de Síntese de Hidroxiapatita

A síntese de hidroxiapatita pode ser realizada através de métodos como: síntese hidrotermal (JIAO et al., 2017; NAGATA et al., 2013), por combustão (CANILLAS et al., 2017), precipitação (ZHANG et al., 2016), sputtering (JEONG; CHOE; BRANTLEY, 2016) e sol-gel (JOÃO et al., 2016; ROJAEI et al., 2013).

Como resultado do método hidrotermal na síntese da hidroxiapatita, há a produção de material com razão Ca/P próxima da estequiométrica, além de um alto grau de cristalinidade (MOBASHERPOUR et al., 2007). Pressões e temperaturas elevadas favorecendo sua síntese sem defeitos e sua alta cristalinidade (NAGATA et al., 2013).

O método de síntese por combustão permite a obtenção de materiais com diferentes tamanhos e morfologias. Sua utilização na síntese da hidroxiapatita sendo justificada pela possibilidade de obter partículas em escala nanométrica e melhorar a densificação (CANILLAS et al., 2017).

Segundo Othman et al., o método de síntese por precipitação é bastante interessante para a obtenção de partículas de apatita em escala nanométrica. O pH e a temperatura da síntese influenciando no tamanho das partículas obtidas (OTHMAN et al., 2016).

Socol et al., afirma que o método de magnetron sputtering permite um bom controle da espessura e da composição de revestimentos de hidroxiapatita. Permitindo a deposição de filmes uniformes e de alta pureza em grandes áreas (SOCOL et al., 2010).

Dentre os métodos de síntese mencionados, o método sol-gel se destaca por ser um método simples e que permite a obtenção da hidroxiapatita sem a necessidade de utilizar equipamentos caros (POINERN et al., 2011).

### 2.3.1 Método Sol-gel

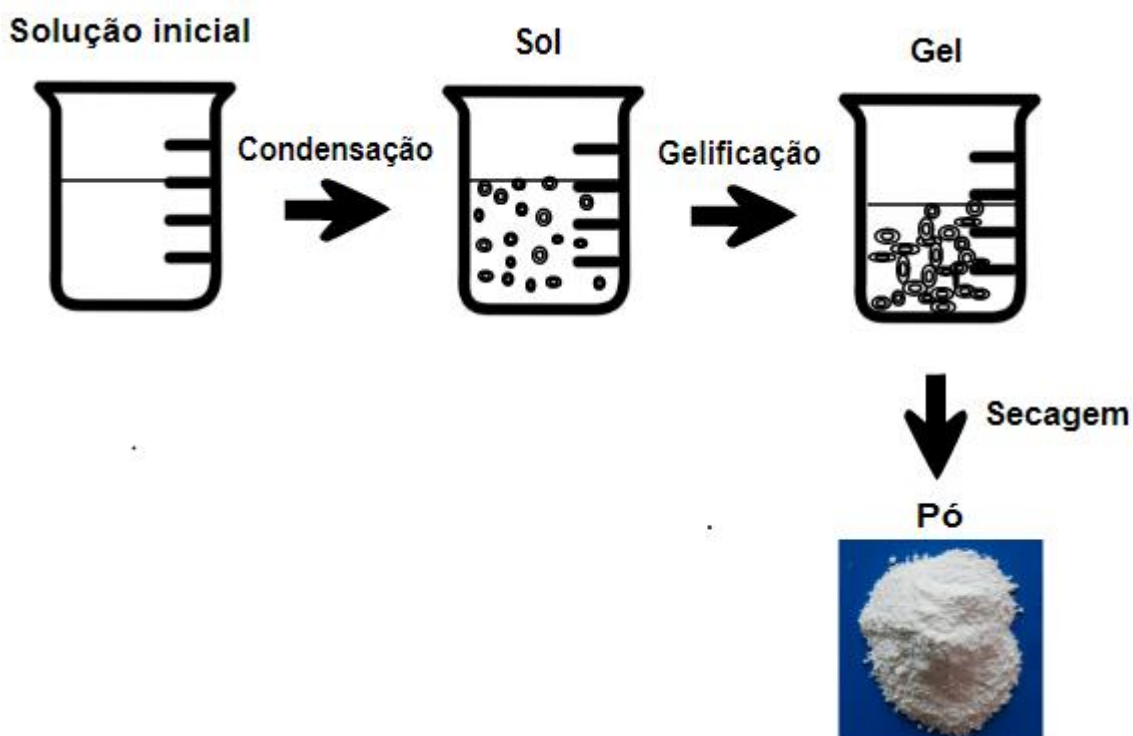
Formando a rota precursora líquida mais importante para a produção de óxidos simples ou complexos, o processo sol-gel desperta o interesse desde meados de 1970. Neste método, o sol, solução de compostos metálicos ou suspensão de partículas muito finas em um líquido, é transformado em uma massa altamente viscosa, o gel (RAHAMAN, 2003). Para a síntese cerâmica são identificadas duas rotas diferentes, a depender da estrutura do gel, gel particulado ou gel polimérico, sendo gel polimérico a rota mais útil nesse caso (CARTER et al., 2007).

De acordo com a utilização de um sol ou uma solução pode haver dois processos sol-gel diferentes. Partindo de um sol, a composição do material gelificado é composta por partículas coloidais identificáveis unidas pelas forças de superfície de modo a formar uma rede. No caso da utilização de uma solução, normalmente uma solução de compostos metálicos orgânicos, o material gelificado em muitos casos pode consistir de uma rede de cadeias poliméricas formada a partir de reações de hidrólise e condensação (RAHAMAN, 2003).

Inicialmente o material consiste de uma solução de metais alcóxidos em um álcool apropriado. Na solução ocorre a adição de água ou no estado puro ou diluída com mais álcool. As reações de hidrólise e condensação podem ocorrer sob agitação constante e a temperaturas ligeiramente acima da temperatura ambiente, além de

concentração adequada de reagentes e do pH da solução, levando à formação de cadeias poliméricas (RAHAMAN, 2003).

Para a síntese utilizando metais alcóxidos ou sais metálicos pode ser utilizado álcool ou água como solvente, e como resultados são obtidos coloides em meio aquoso (ASRI et al., 2016; RODRIGUES et al., 2012).



**Figura 3:** Esquema de método de síntese sol-gel.

Neste método de síntese, a natureza do solvente, temperatura e pH utilizados durante o processo e natureza química dos reagentes utilizados possuem importante influencia na taxa de formação do gel (FIHRI et al., 2017). Ao contrário de outros métodos, o método sol-gel para pós cerâmicos permite a produção de composições homogêneas a temperaturas mais baixas, seus reagentes estão disponíveis em alta pureza permitindo a obtenção de cerâmicas cristalinas com pós de alta pureza, sendo ainda possível a obtenção de pós muito finos (FATHI et al., 2007; CARTER et al., 2007).

Dentre as dificuldades encontradas no processo tem-se: escassez de precursores à base de alcóxido utilizados com frequência e alto custo; processos delicados e demorados (FIHRI et al., 2017).

Como resultado desta técnica na síntese de hidroxiapatita, as dimensões das partículas primárias são nanométricas, podendo melhorar reação de contato e estabilidade na interface artificial/natural do osso e reduzir a temperatura de processamento e fenômenos de degradação durante a sinterização. Como desvantagens tem-se alto custo das matérias-primas e possível hidrólise de fosfatos (FATHI et al., 2007).

### 2.3.1.1 Método Sol-gel na obtenção de hidroxiapatita

Zhang et al., utilizando como precursores fosfito de trietilo e nitrato de cálcio, sintetizou a hidroxiapatita por método sol-gel para revestimento de liga porosa de NiTi. O resultado foi um aumento na capacidade de formação de apatita da liga em solução contendo cálcio e excelente estabilidade do revestimento (ZHANG et al., 2011).

Choudhury et al., realizou a síntese via método sol-gel de hidroxiapatita e de material compósito de hidroxiapatita e zircônia para avaliar a resistência à cisalhamento da interface revestimento superfície de titânio comercial. Para a geração do filme de hidroxiapatita por método sol-gel foi utilizada uma solução de precursor orgânico contendo tetrahidrato de nitrato de cálcio e fosfito de trietilo (TEP). Como resultado foram obtidos valores elevados de força interfacial tanto para a hidroxiapatita pura quanto para o filme compósito (CHOUDHURY et al., 2011).

Azem et al., com o objetivo de produzir revestimento de hidroxiapatita para promover crescimento e fixação às superfícies do implante, sintetizou revestimentos de hidroxiapatita substituída por silício via método sol-gel. Segundo os autores a baixa temperatura de processo e possibilidade de ajuste de microestrutura e morfologia se destacam no processo. Como resultado a adição de silício aos precursores mostrou a produção do revestimento de hidroxiapatita com estrutura porosa e livre de fratura (AZEM et al., 2011).

Santos et al., sintetizou hidroxiapatita via método sol-gel com nitrato de cálcio e ácido fosfórico como precursores da síntese e metanol como solvente. As amostras foram calcinadas a 300°C, 500°C e 700°C sendo observado que o aumento na temperatura resultou em aumento do tamanho do cristal e no teor de hidroxiapatita na amostra (SANTOS et al., 2005).

Fathi et al., realizou a síntese de partículas de hidroxiapatita em escala nanométrica via método sol-gel visando a obtenção de pós com melhores reações de

contato e estabilidade na interface osso artificial/natural. Para a síntese, os precursores escolhidos foram  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Como resultado da síntese foi possível observar a presença de fases amorfa e cristalina com presença de hidroxiapatita confirmada, e para os pós submetidos a temperaturas acima de  $600^\circ\text{C}$  foi confirmada a presença de partículas nanocristalinas de hidroxiapatita (FATHI et al., 2007).

Asri et al., utilizou dois processos de deposição mais utilizados em pesquisas, o dip coating em sol-gel e a deposição eletroquímica em amostras com e sem revestimento. Segundo os autores, a síntese sol-gel da hidroxiapatita normalmente utiliza cálcio e fósforo como precursores e água ou álcool como solventes. A deposição utilizando o método sol-gel permite o revestimento de formas complexas, como também a adesão e resistência a corrosão de superfícies metálicas (ASRI et al., 2016).

#### 2.4 Compósitos de biocerâmicas

Um material compósito pode ser descrito como qualquer material multifásico feito artificialmente que apresente propriedades das fases primárias em proporções significativas, resultando em uma melhor combinação de propriedades. Assim, as propriedades finais do compósito se relacionam com as propriedades das fases que o constituem, suas quantidades relativas e a geometria da fase dispersa (CALLISTER, 1999).

Com o objetivo de melhorar as propriedades mecânicas do material cerâmico utilizado sozinho, há a formação dos compósitos. O aumento na tenacidade à fratura e diminuição do módulo de elasticidade são as características normalmente procuradas nos materiais cerâmicos (CARTER, 2007).

Na literatura é possível encontrar várias referências acerca da utilização de compósitos cerâmicos para aplicações biomédicas. A zircônia, alumina e hidroxiapatita se destacam nessa categoria. Ghaemi et al., produziu compósitos de zircônia e alumina com adições de 5%, 10% e 15% de alumina a fim de analisar a influência da composição e propriedades estruturais da zircônia nos parâmetros mecânicos dos compósitos cerâmicos. Como resultado das análises foi observado que um acréscimo de 5-10% de alumina permite melhoras nas propriedades mecânicas e tribológicas do material (GHAEMI et al., 2017).

A zircônia também foi utilizada por Liu et al., mas dessa vez uma cerâmica de zircônia-mulita visando a obtenção de material com excelentes propriedades para aplicações na odontologia. O processo de fabricação se deu por gel-casting e o tempo de sinterização foi analisado. Os resultados indicaram uma distribuição uniforme da mulita na matriz de zircônia, a amostra sinterizada a 1500°C sendo a mais densa, com maiores valores de resistência a fratura, 10,2 MPa/m<sup>1/2</sup>, e dureza Vickers, 13,2 GPa (LIU et al., 2018).

Para melhorar baixas propriedades mecânicas, como baixa resistência e fragilidade, da hidroxiapatita sintética, Zhang et al. produziu pós compósitos de nano-alumina e hidroxiapatita e investigou a influência dos parâmetros de síntese e calcinação nas propriedades finais. Foi possível observar que um aumento nas temperaturas de síntese e calcinação resultou em aumento na cristalinidade dos pós (ZHANG et al., 2016).

QIU et al., adicionou zircônia à hidroxiapatita para utilizar como revestimento de liga NiTi. Como resultado dessa adição há melhora na força de ligação interfacial da matriz e do revestimento, pois a zircônia é uma cerâmica bioinerte com boa resistência ao desgaste, à corrosão e biocompatibilidade (QIU et al., 2010).

Matsumato et al., produziu compósitos de zircônia-hidroxiapatita, utilizando zircônia dopada com ítria, com o objetivo de obter material com altas propriedades mecânicas, semelhantes ao osso biocortical, e baixa toxicidade em organismos vivos. Foram obtidas estruturas porosas e com a proporção de ZrO<sub>2</sub>/HA = 70/30 a força encontrada foi a mesma do osso cortical (MATSUMATO et al., 2011).

No trabalho em questão foram desenvolvidos compósitos de zircônia dopada com ítria e hidroxiapatita, visando a obtenção de um compósito com excelentes propriedades como biocompatibilidade e bioatividade, com um aumento em sua resistência mecânica, permitindo sua aplicação em situações biomédicas onde sejam necessários a aplicação de cargas mais elevadas.

Unindo assim, propriedades da hidroxiapatita como osteocondutividade e bioatividade, com a propriedades da zircônia que é uma cerâmica bioinerte com boa resistência ao desgaste, à corrosão e biocompatibilidade (MUNARIN et al., 2015; QIU et al., 2010).

## 2.5 Propriedades Mecânicas

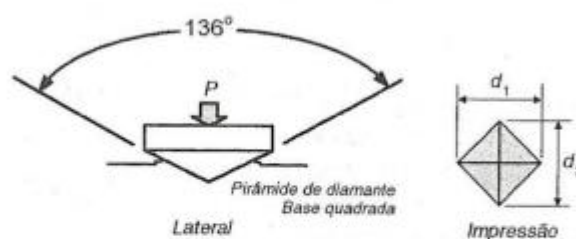
Nos materiais cerâmicos, a dureza é uma das propriedades normalmente medidas pois é importante na caracterização da resistência à deformação, densificação e fratura (QUINN, 1998).

Diretamente ligada às forças de ligações entre átomos e à resistência mecânica, a dureza de um material pode ser dita como uma propriedade mecânica relacionada com a resistência que um material apresenta a risco ou desenvolvimento de marca permanente (GARCIA, 2008). De acordo com a forma que o ensaio é realizado, o ensaio de dureza pode ser dividido em três tipos principais: por risco, por choque e por penetração, o ensaio por penetração sendo aplicado em materiais cerâmicos (SOUZA, 1936).

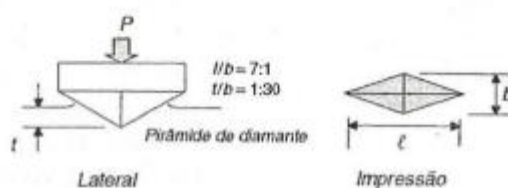
Para a determinação da dureza de constituintes individuais de materiais frágeis, peças pequenas e muito finas, ou a medida do gradiente de dureza em superfícies cementadas, é utilizado o ensaio de microdureza (GARCIA, 2008; SOUZA, 1936).

Em materiais cerâmicos as medidas de dureza normalmente são realizadas em equipamentos de microdureza com indentadores de diamante do tipo Knoop e Vickers. A maior parte da pesquisa em materiais cerâmicos utiliza indentador Vickers (QUINN, 1998). A Figura 4 ilustra as marcas geradas pelo indentador Vickers e Knoop.

### Microdureza Vickers



### Microdureza Knoop



**Figura 4:** Marca gerada pelo indentador Vickers e Knoop (GARCIA, 2008, adaptado).

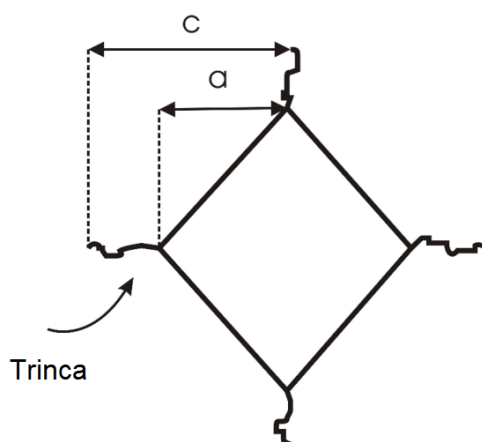


Na literatura é possível encontrar valores de dureza por volta de 450 a 530 HV para a hidroxiapatita (BONAN et al., 2014); 580 HV, 654 HV e 904 HV (GALDINO et al., 2012) e 273,7 HV (INUZUKA et al., 2004). Para a zircônia dopada com 8% de ítria comercial segundo a fabricante TOSOH CORPORATION o valor de dureza esperado é de 1250 HV.

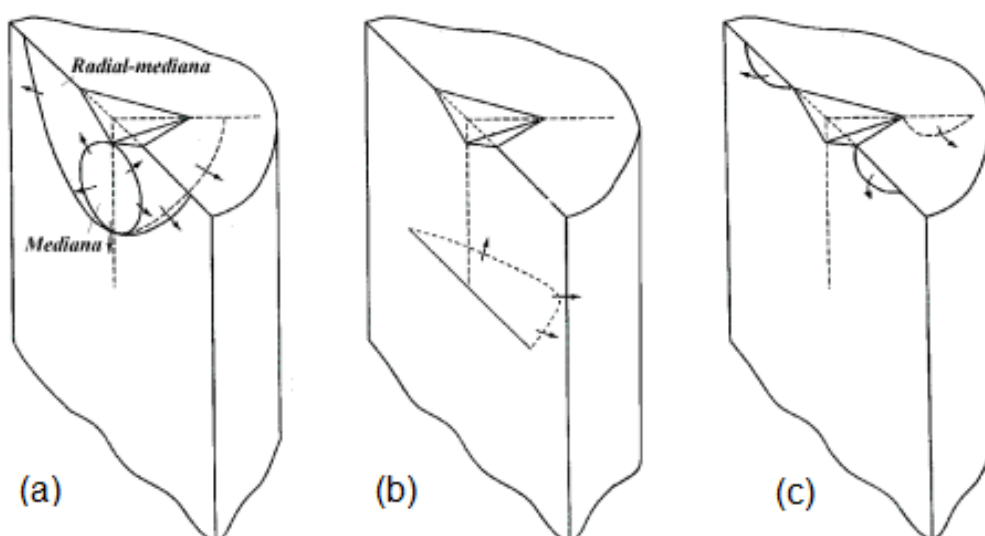
Além da dureza, outra propriedade mecânica que pode ser obtida partindo do método da indentação é a tenacidade à fratura. A tenacidade à fratura auxilia na compreensão do comportamento do material por meio da análise da máxima tensão suportada por um material que contém trincas ou outros defeitos internos de dimensões pequenas (GARCIA, 2008). Ou seja, a tenacidade à fratura descreve a facilidade com que ocorre a propagação de uma trinca ou defeito no material (ROCHA-RANGEL, 2011).

Em se tratando de materiais cerâmicos, uma das vantagens da utilização do método de indentações para análise de tenacidade à fratura é a de serem feitas várias indentações em uma pequena amostra, gerando fissuras de tamanho similar às desenvolvidas em análise clínica, além de não inviabilizar a peça, em função do tamanho dos indentadores (PAGANI et al., 2003). Como grande desvantagem deste método de análise tem-se por haver uma diversidade de equações experimentais disponíveis na literatura, além do surgimento de campo de tensões residuais superficiais oriundas da preparação da amostra (DIAS et al., 2009).

Primeiramente, para a análise da tenacidade à fratura da amostra submetida a ensaio de microdureza é necessário identificar os tipos de trinca gerados como resultado da ação do penetrador na superfície da amostra, que pode ocorrer tanto no carregamento quanto no descarregamento. Sendo necessária a análise da razão  $c/a$ , em que ( $c$ ) é o tamanho de trinca e ( $a$ ) a semi-diagonal de indentação, representados na Figura 5. No ensaio Vickers podem ser geradas trincas do tipo mediana, lateral, Palmqvist e radial, como é possível observar na Figura 6.



**Figura 5:** Marca gerada pelo indentedor Vickers (ROCHA-RANGEL, 2011).



**Figura 6:** Ilustração referente a trincas: (a) radial-mediana e mediana; (b) lateral; e (c) Palmqvist (DIAS et al., 2009).

Após identificação do tipo de trinca é então escolhida a equação que servirá de base para o cálculo da tenacidade à fratura da cerâmica. Neste trabalho, para o cálculo da tenacidade foi utilizada uma equação empírica “universal” proposta por Niihara et al., que utiliza os resultados de Evans e Charles e pode ser utilizada tanto para trinca radial do tipo mediana quanto do tipo Palmqvist (YOSHIMURA et al., 2007). A equação 1 representa a expressão utilizada para o cálculo de tenacidade à fratura segundo Evans e Charles e a equação 2 a expressão utilizada para o cálculo de tenacidade à fratura neste trabalho.

$$K_{IC} = 0,16 \cdot \left(\frac{c}{a}\right)^{-1,5} \cdot H \cdot a^{0,5} \quad (1)$$

$$K_{IC} = 0,0732 \left(\frac{E}{Hv}\right)^{0,4} \cdot Hv \cdot a^{0,5} \cdot \left(\frac{c}{a}\right)^{-1,5} \quad (2)$$

Em que:  $K_{IC}$  é a tenacidade à fratura [ $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ ];  $E$  é o módulo de elasticidade [ $\text{GPa}$ ];  $Hv$  é a dureza Vickers [ $\text{GPa}$ ];  $c$  como o tamanho de trinca e  $a$  sendo a semi-diagonal da indentação.

Pela equação 2 é possível observar que é necessário o módulo de elasticidade do material para a realização do cálculo. Em se tratando do módulo de elasticidade para os materiais compósitos, estas medidas foram realizadas com o auxílio da regra das misturas descrita na equação 3.

$$E_c = E_{HA} V_{HA} + E_{YSZ} V_{YSZ} \quad (3)$$

Os valores de  $E$  correspondem ao módulo de elasticidade da hidroxiapatita e da zircônia dopada com ítria, e os valores de  $V$  aos seus respectivos volumes na composição.

## CAPÍTULO 3

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 Materiais

Os materiais utilizados para a obtenção dos compósitos foram pós de zircônia comercial estabilizada com 8% de ítria, da TOSOH CORPORATION com lote número Z802964P e a hidroxiapatita produzida a partir da utilização de precursores como: ácido fosfórico, nitrato de cálcio tetrahidratado e água destilada (Tabela 2). Como substrato também foi utilizada a zircônia comercial estabilizada com 8% de ítria.

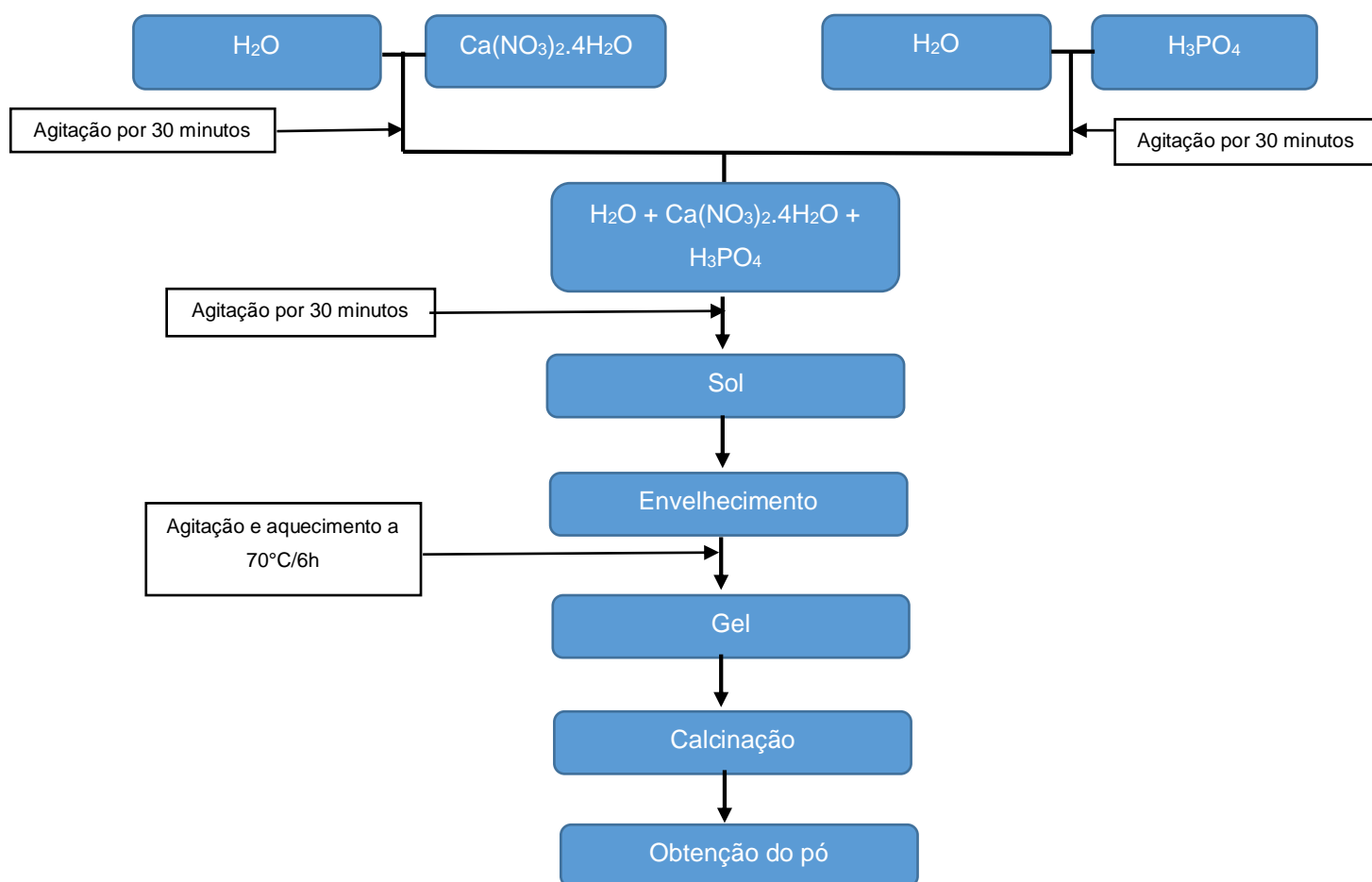
**Tabela 2:** Pureza e origem dos reagentes.

Nome	Fórmula Química	Purezas	Origem
Nitrato de Cálcio Tetrahidratado	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	99 %	Vetec
Ácido Fosfórico	$\text{H}_3\text{PO}_4$	85 %	Vetec

#### 3.2 Método Experimental

##### 3.2.1 Síntese Sol-Gel de obtenção da hidroxiapatita

Obedecendo à relação  $\text{Ca/P} = 1,67$ , a cada 10 mols de cálcio foram utilizados 6 mols de fósforo. Como esquematizado no fluxograma da Figura 7, inicialmente foram utilizados dois béqueres um contendo 57,48 g de nitrato de cálcio tetrahidratado e o outro com 9,4 ml de ácido fosfórico, ambos utilizando como solvente a água destilada. Após agitação isolada por trinta minutos as soluções foram unidas em um único béquer e agitadas por mais trinta minutos, ainda sem aquecimento. Como não houve envelhecimento do sol sem aquecimento, a solução foi então agitada e aquecida a 70°C.



**Figura 7:** Fluxograma para obtenção da hidroxiapatita via método sol-gel.

Como resultado da síntese foi obtido o gel, que foi então calcinado a  $500^\circ\text{C}$  por 2h, 4h e 6h, a  $700^\circ\text{C}$  por 1h, 2h e 4h e a  $900^\circ\text{C}$  por 4h. Para todas as amostras inicialmente o aquecimento se deu a uma taxa de  $3^\circ\text{C}/\text{min}$  até uma temperatura de  $350^\circ\text{C}$  onde permaneceu por duas horas, em seguida, a uma taxa de  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  as amostras foram aquecidas até suas temperaturas de calcinação.

O material obtido foi então macerado com o auxílio do almofariz de ágata. Os pós obtidos foram então caracterizados.

### 3.2.2 Compósitos YSZ/HA

Com as amostras calcinadas a 700°C por 4h deu-se início à etapa de produção de materiais compósitos, com zircônia dopada com ítria e a hidroxiapatita nas seguintes proporções em peso: 95/5, 90/10, 85/15 e 80/20, respectivamente. As composições foram pesadas em uma balança digital SHIMADZU modelo AUY220, em seguida maceradas com o auxílio de um almofariz. Durante o procedimento utilizou-se álcool etílico, em que a solução foi então colocada em um bquer e encaminhada à ponteira ultrassônica para auxiliar na homogeneização da composição. Nesta etapa, cada composição para 2 gramas foi mantida a pulso constante por dois minutos e com amplitude de 20%.

Em paralelo, um recipiente de vidro foi mantido a 150°C em uma estufa modelo BF2-ECF-64. Ao final dos dois minutos, as soluções foram mantidas em agitação com o auxílio de uma placa de agitação até que o recipiente estivesse quente o suficiente. Nesse momento a composição foi vertida rapidamente no recipiente que em seguida foi encaminhado novamente para a estufa de modo a tentar evitar a separação de fases no processo.

Quando seco, o material foi retirado da estufa, macerado e encaminhado para caracterização. A Tabela 3 representa as composições das amostras e suas devidas proporções, estabelecidas a partir de testes preliminares realizados em laboratório.

**Tabela 3:** Composições das amostras analisadas.

<b>Amostra</b>	<b>Peso (%) YSZ</b>	<b>Peso (%) HA</b>
YSZ/HA 95/5	95	5
YSZ/HA 90/10	90	10
YSZ/HA 85/15	85	15
YSZ/HA 80/20	80	20

### 3.3 Caracterização

Os pós de hidroxiapatita, zircônia comercial e os compósitos de YSZ/HA foram caracterizados por intermédio das técnicas de difração de raios X (DRX), espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e método de análise superficial (BET).

#### 3.3.1 Difração de Raios X

A técnica permite o estudo de reticulado cristalino da ordem de ângstrons auxiliando no trabalho de pesquisadores e engenheiros de materiais. Através desse método é possível obter informações da natureza, parâmetros do reticulado, perfeição, orientação e tamanho dos cristais (PADILHA, 2004).

Os estudos foram realizados no equipamento SHIMADZU, modelo XRD-7000, com faixa angular de 20° a 120°, a um passo de 0,02° e velocidade de 1°/min, com o equipamento ajustado com 40 kV.

Para analisar as porcentagens das fases presentes nos pós de HA foram realizados refinamento Rietveld com auxílio do programa Maud. Seguindo o método de Rietveld, a quantificação de fases e o refinamento é realizado por meio de comparação entre o espectro gerado pela amostra, dito com observado, e o espectro calculado que corresponde ao espectro teórico gerado a partir da mistura das supostas fases. As diferenças entre as intensidades dos espectros encontrados em cada ponto sofrendo ajustes pelo método dos mínimos quadrados (MOREIRA et al., 2007). A função residual  $S_y$  está descrita na equação que segue.

$$S_y = \sum_i W_i (y_i - y_{ci})^2 \quad (4)$$

Em que:  $W_i$  representa a intensidade observada no  $i$  enésimo passo,  $y_i$  é a intensidade observada e  $y_{ci}$  como sendo a intensidade calculada. Durante o refinamento são fornecidos indicadores estatísticos que auxiliam na análise quanto à qualidade do refinamento. Dentre estes o indicador  $R_{wp}$  é o mais relevante pois indica se o valor mínimo foi atingido pela função minimização (ARAÚJO et al., 2007).

$$R_{wp} = \left[ \frac{\sum_i W_i (y_i - y_{ci})^2}{\sum_i W_i (y_i)^2} \right]^{1/2} \quad (5)$$

Um outro fator a se considerar é o “goodness of fit”  $\chi^2$ , devendo estar próximo a 1 ao final do refinamento, como também o R-Bragg ( $R_B$ ) que avalia a qualidade do modelo estrutural refinado da estrutura (ARAÚJO et al., 2007).

$$R_{Bragg} = \frac{\sum_{i=1}^N (y_i - y_{ci})}{\sum_{i=1}^N y_i} \quad (6)$$

### 3.3.2 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier

A análise FTIR permite a identificação de estruturas através de vibrações características de cada grupo funcional da amostra. Nesta análise é medida a fração de energia absorvida ou transmitida com relação à incidente em certo número ou comprimento de onda ( SILVERSTEIN, 1994; EVORA et al., 2002).

A espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier auxiliou na caracterização dos pós de hidroxiapatita, zircônia dopada com ítria e compósito YSZ/HA, sendo importante para uma avaliação qualitativa de grupos inorgânicos.

O equipamento utilizado foi o SHIMADZU, modelo IRTracer-100, com faixa de varredura de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ . Para a análise do pó por FTIR, 0,1 g de KBr e 0,01 g de cada amostra foram macerados e prensados a uma carga de 3 toneladas por 60 segundos.

### 3.3.3 Método de análise superficial (BET)

A análise da área superficial específica foi realizada por adsorção de nitrogênio por intermédio do modelo Braunauer-Emmet-Teller (BET). Para a obtenção da área superficial específica o equipamento inicialmente calcula a área superficial total da amostra através do nitrogênio adsorvido ( $\text{m}^2$ ), partindo do volume de gás adsorvido ( $V$ ) em função da pressão relativa ( $P/P_0$ ). Após a medição desta área, ocorre sua divisão pelo peso total da amostra analisada (g), sendo então obtida a área superficial específica ( $\text{m}^2/\text{g}$ ). Para esta análise foi utilizado o equipamento Bel Japan, modelo Belsorp II mini.



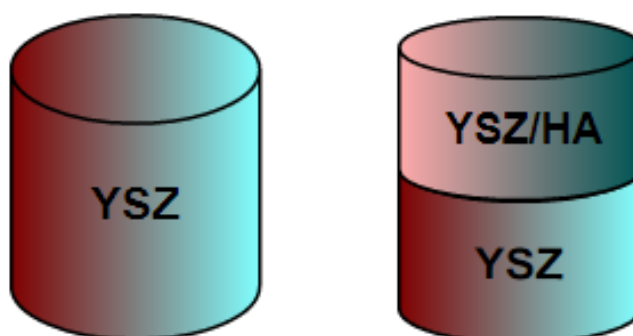
### 3.4 Processamento cerâmico para obtenção de compósitos YSZ/HA

#### 3.4.1 Compactação

As amostras foram compactadas à verde por meio de prensagem uniaxial de efeito simples, em que há a movimentação apenas da punção do topo no sentido de cima para baixo.

Foram compactadas 25 pastilhas, sendo cinco de cada composição e cinco da zircônia dopada com ítria. Para estes experimentos foram utilizados a hidroxiapatita sintetizada e calcinada a uma temperatura de 700 °C durante quatro horas.

Para a confecção destas amostras foram utilizados 0,4 g de pó de zircônia dopada com ítria como substrato, e 0,2 g dos compósitos de zircônia dopada com ítria e hidroxiapatita em uma relação de 95/5, 90/10, 85/15 e 80/20, respectivamente. Nas amostras de substrato puro foram utilizados 0,6 g de pó. A Figura 8 ilustra a formação dos corpos de prova da zircônia comercial pura e das amostras contendo os materiais compósitos. Cada amostra foi pesada em uma balança digital SHIMADZU modelo AUY220 e compactados em prensa BOVENAU, em que se utilizou uma pré-carga de 1 tonelada seguida da aplicação total da carga de 2 toneladas, para compactação total das amostras. Foi utilizada uma matriz de aço comum com diâmetro de 8 mm para a compactação.

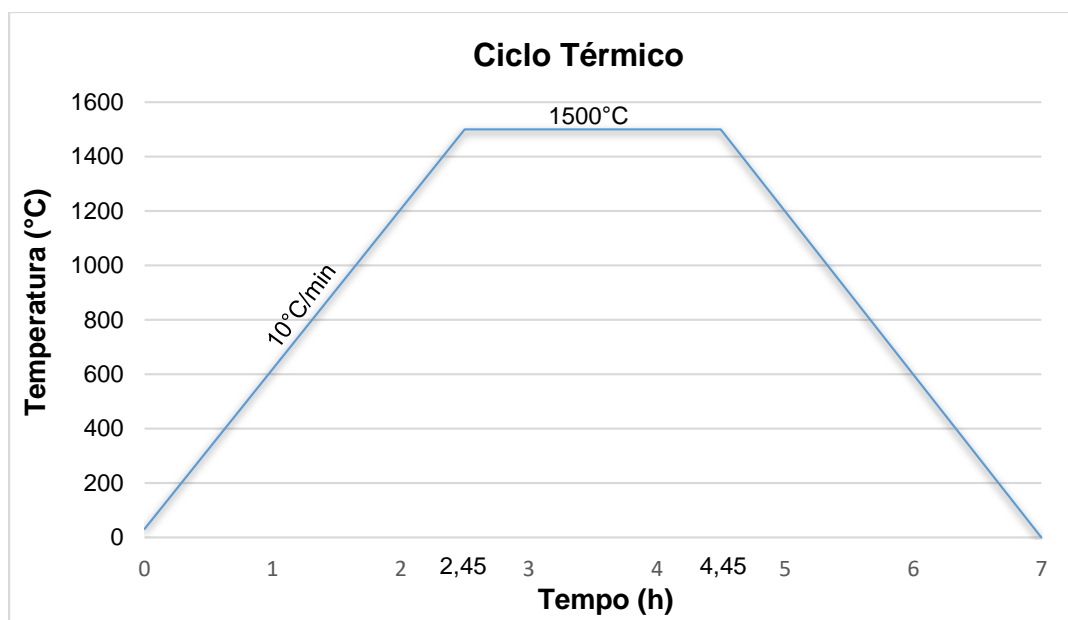


**Figura 8:** Ilustração de corpo de prova de zircônia dopada com ítria e de material compósito, respectivamente.

### 3.4.2 Sinterização

A sinterização foi realizada num forno com temperatura controlada a  $1500^{\circ}\text{C}/2\text{h}$  e taxa de aquecimento de  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . O equipamento utilizado foi da marca CEVIPLA e modelo FV-1600.

O ciclo térmico utilizado durante a sinterização está exposto na Figura 9.



**Figura 9:** Ciclo térmico utilizado no processo de sinterização.

### 3.5 Caracterização dos corpos-de-prova

Para a caracterização dos corpos-de-prova foram utilizados o ensaio de Arquimedes, microdureza Vickers, tenacidade à fratura e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

#### 3.5.1 Medidas Físicas

Após a sinterização, as densidades das amostras foram encontradas pela medição da densidade aparente ( $D_a$ ).

De acordo com o princípio de Arquimedes, foram determinadas as medidas através do método de imersão.

Para as medidas de massa seca, as pastilhas sinterizadas e lavadas com álcool ficaram na estufa por um dia. Ao serem retiradas e quando frias as amostras foram medidas e imersas em água destilada por 24 h, após a retirada do excesso de água, foram realizadas as medidas de massa úmida.

A massa imersa, por sua vez, foi medida com o auxílio de um sistema de medida acoplado à balança de precisão, sendo empregada a relação abaixo:

$$Da = \left[ \frac{m_s}{m_u - m_i} \right] \times D \quad (7)$$

Em que:

$m_s$  – massa seca da amostra (g);

$m_u$  – massa úmida (g);

$m_i$  – massa imersa em água (g);

$D$  – densidade da água em temperatura ambiente (1 g/cm<sup>3</sup>).

Contudo, foi calculada a porosidade aparente (Pa) a partir da equação abaixo:

$$Pa = \left[ \frac{m_u - m_s}{m_u - m_i} \right] \times 100\% \quad (8)$$

A absorção de água (AA) pela amostra foi encontrada por meio da equação 6.

$$AA = \left[ \frac{m_u - m_s}{m_s} \right] \times 100\% \quad (9)$$

### 3.5.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

Em função de seu custo e variedade de informação, a microscopia eletrônica de varredura permite a obtenção de imagem da superfície do material, com resolução que pode se aproximar de nanômetros. As imagens produzidas, a princípio, por esta técnica são: imagens de elétrons secundários, imagens de elétrons retroespalhados e mapas elementares de raios X (BRUDLE et al, 1992).

Para a análise da indentação dos corpos-de-prova e medição dos tamanhos de trinca e semi-diagonais das marcas do indentador, foi realizada a análise MEV no equipamento HITACHE, modelo 3M-3000.

### 3.5.3 Microdureza Vickers

A microdureza é utilizada para a determinação da dureza de constituintes individuais de materiais frágeis, peças pequenas e muito finas, ou a medida do gradiente de dureza em superfícies cementadas. Este ensaio mecânico utiliza um penetrador de diamante e cargas menores que 1 kgf para produzir uma impressão microscópica no material. Para a realização deste ensaio a amostra precisa estar plana (GARCIA, 2008; SOUZA, 1936).

Em se tratando de materiais cerâmicos avançados, para a determinação da dureza das amostras pelo método de indentação Vickers foi utilizada a norma ASTM C 1327-03.

As amostras foram preparadas utilizando as lixas 180, 420, 600 e 1200, e em seguida polidas utilizando pasta de diamante de 1 $\mu$ m. Foram realizadas 8 indentações em cada amostra, feitas de forma aleatória sendo aplicada carga de 500 gf durante 15 segundos, com espaçamento de cerca de três vezes entre indentações. O equipamento utilizado foi da marca Futuretech, modelo FM-810.

### 3.5.3.1 Tenacidade à Fratura

Para analisar o tipo de trinca presente nas amostras foi analisada a razão  $c/a$ . Quando essa razão é menor que 2,5 a trinca é do tipo Palmqvist (DIAS et al., 2009). Nas amostras em análise, a razão  $c/a$  foi menor que 2,5 (YSZ = 1,97; YSZ/HA 95/5 = 1,43; YSZ/HA 90/10 = 1,40; YSZ/HA 85/15 = 1,24; YSZ/HA 80/20 = 1,26) caracterizando trinca do tipo Palmqvist em todas as amostras. Assim, para o cálculo da tenacidade foi utilizada uma equação empírica “universal” proposta por Niihara et al., correspondente à equação 2.

A medição dos tamanhos de trinca das amostras foi realizada com o auxílio do programa Image J e as medidas da diagonal de indentação Vickers foram fornecidas pelo equipamento da marca Futuretech, modelo FM-810.

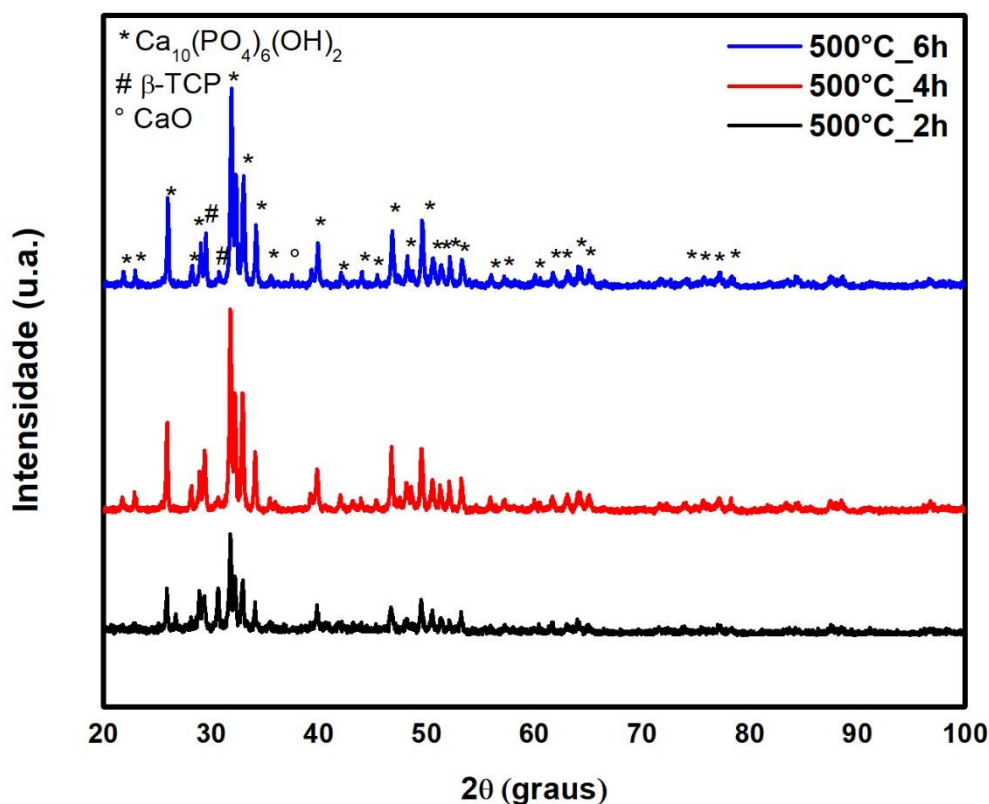
Em relação ao módulo de elasticidade, as amostras contendo os materiais compósitos YSZ/HA 95/5, YSZ/HA 90/10, YSZ/HA 85/15 e YSZ/HA 80/20 apresentam os seguintes módulos, respectivamente, 214,75 GPa, 209,5 GPa, 204,25 GPa e 199 GPa. Para a zircônia dopada com ítria pura e para a hidroxiapatita foram admitidos 220 GPa (HE et al., 2011) e 115 GPa (SONG et al., 2011), respectivamente, como valores de módulo de elasticidade.

## CAPÍTULO 4

### 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

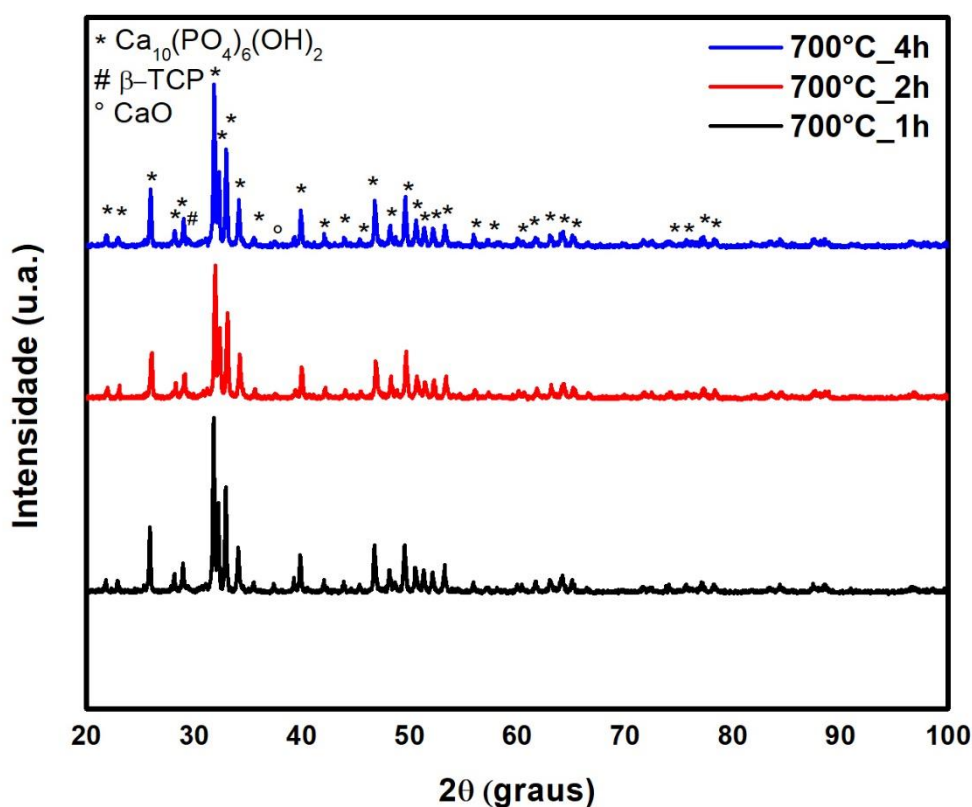
#### 4.1 Difração de Raios X

A Figura 10 apresenta os difratogramas de raios X obtidos via método sol-gel das amostras de hidroxiapatita calcinadas a 500°C por 2h, 4h e 6h. A partir do difratograma é possível observar a presença da fase hidroxiapatita (ICSD N° 26205) a 500°C independente do tempo de calcinação. Além disso, como encontrada na literatura, foi possível confirmar a presença da fase beta fosfato tricálcico ( $\beta$ -TCP) próxima aos 30° na escala  $2\theta$  (CANILLAS et al., 2017; RODRIGUES et al., 2012; ZHANG et al., 2016), com presença de difrações de óxido de cálcio na amostra calcinada por seis horas (YORUÇ et al., 2017).



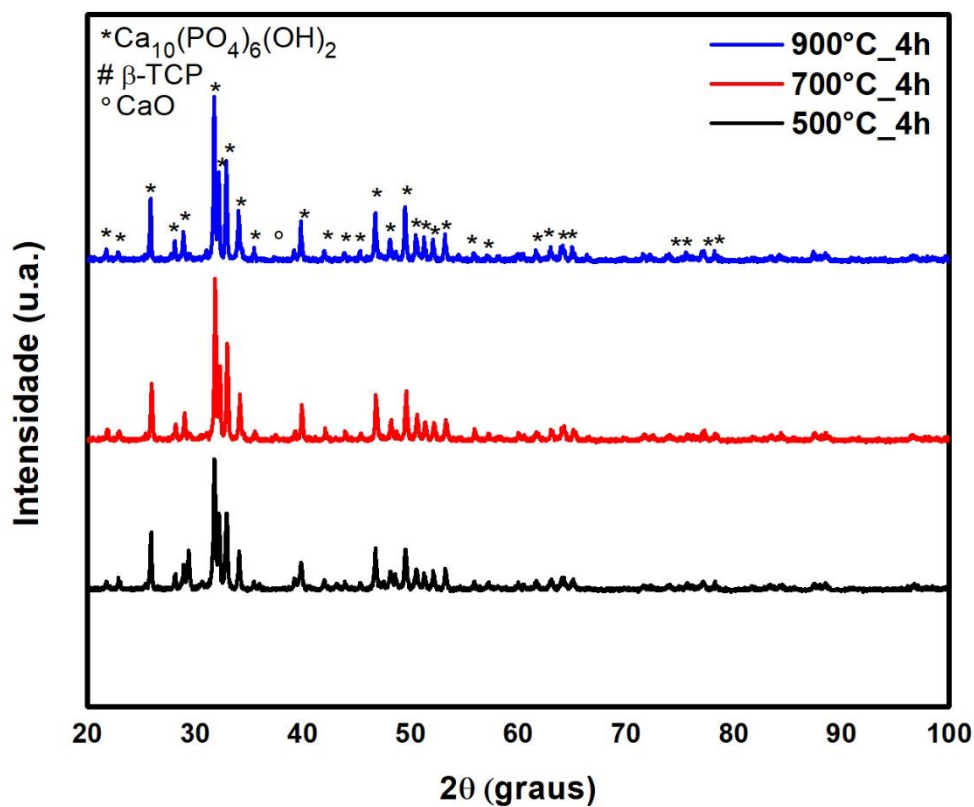
**Figura 10:** Difratograma de raios X das amostras de hidroxiapatita calcinadas a 500°C por 2h, 4h e 6h.

Os difratogramas da Figura 11 representam amostras de hidroxiapatita obtidas via método sol-gel a 700°C e também com variação do tempo de permanência no forno. Em todas as amostras calcinadas a 700°C independente do patamar foi obtida, de acordo com o refinamento realizado, a presença majoritária de fase hidroxiapatita (ICSD N° 26205) variando de 94,79% a 95,99%, com presença de óxido de cálcio e fase beta fosfato tricálcico.



**Figura 11:** Difratograma de raios X das amostras de hidroxiapatita calcinadas a 700°C por 1h, 2h e 4h.

A Figura 12 apresenta as amostras de hidroxiapatita calcinadas com tempo de permanência de 4h nas temperaturas de 500°C, 700°C e 900°C. Nas amostras analisadas é possível observar a presença majoritária da fase hidroxiapatita (ICSD N° 26205) em todas as amostras, bem como a presença, em baixa composição, de óxido de cálcio na amostra calcinada a 900°C durante quatro horas.



**Figura 12:** Difratograma de raios X das amostras de hidroxiapatita calcinadas durante 4h à 500°C, 700°C e 900°C.

As porcentagens das fases presentes nas amostras de hidroxiapatita foram obtidas através do refinamento com o auxílio do programa Maud, utilizando como referências as cartas ICSD N° 26205 para a hidroxiapatita, ICSD N° 75785 para o óxido de cálcio e N° 1517238 para a fase beta fosfato tricálcico. A Tabela 4 expõe as porcentagens de cada fase, os indicadores estatísticos do refinamento e parâmetros de rede, tamanho de cristalito e volume de célula unitária das amostras refinadas.



**Tabela 4:** Dados de hidroxiapatita obtidos a partir do refinamento realizado no programa MAUD.

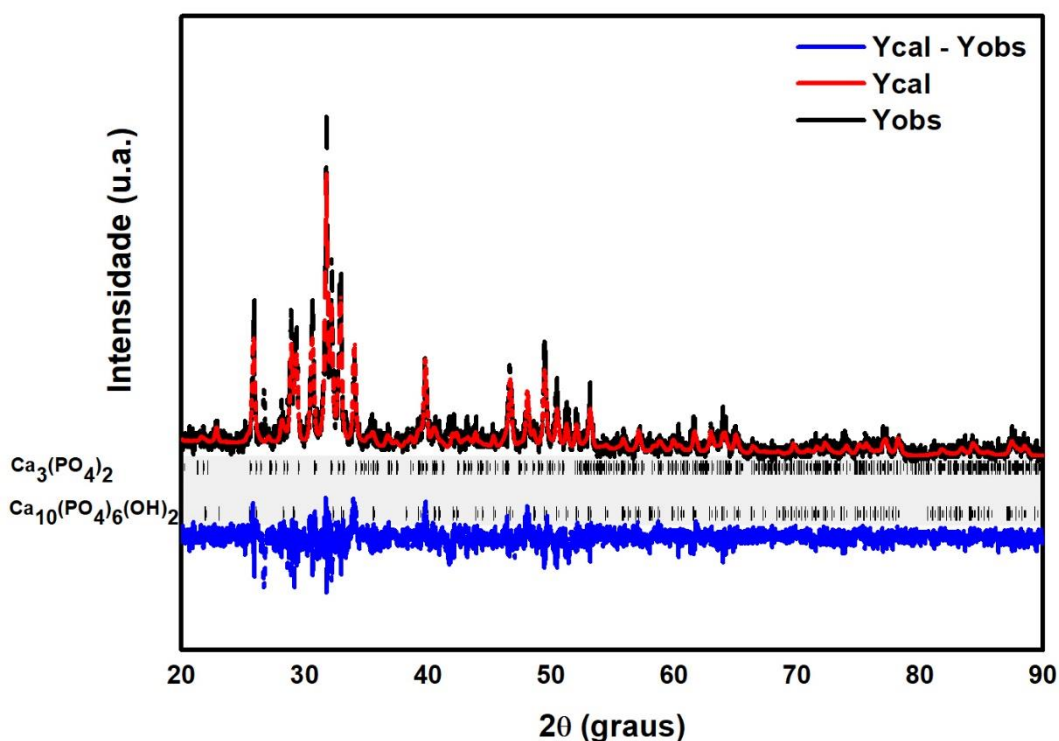
Amostras	Grupo espacial	R <sub>B</sub> (%)	R <sub>wp</sub> (%)	$\chi^2$	a (Å)	c (Å)	Tamanho de cristalito (nm)	V (Å <sup>3</sup> )	Composição de hidroxiapatita (%)
500 °C_2h	P63/m	20,73	26,52	1,29	9,42	6,88	72,63	529,04	71,96
500 °C_4h	P63/m	20,00	28,64	1,48	9,42	6,88	100,77	528,73	99,62
500 °C_6h	P63/m	23,98	31,23	1,58	9,40	6,86	92,00	525,73	97,68
700 °C_1h	P63/m	15,95	21,75	1,26	9,42	6,89	112,57	529,73	95,54
700 °C_2h	P63/m	19,86	26,66	1,50	9,43	6,89	103,12	530,99	95,99
700 °C_4h	P63/m	16,45	22,43	1,32	9,42	6,88	126,67	528,45	94,79
900 °C_4h	P63/m	17,91	24,86	1,25	9,42	6,88	190,52	529,68	92,16

De acordo com a Tabela 4 é possível perceber que os refinamentos apresentaram valores próximos aos encontrados na literatura, com valores de R<sub>B</sub> variando de 17,91 a 23,98 e valores de R<sub>wp</sub> de 21,75 a 31,23 (FAHAMI et al., 2017). A variável “goodness of fit” ou  $\chi^2$  variou de 1,25 a 1,58, apresentando assim um excelente ajuste já que para tal seus valores devem estar próximos de 1 (ASHIMA et al., 2012).

Em relação aos parâmetros de rede, todas as amostras mostram uma tendência relativamente uniforme em suas variações, a amostra calcinada a 500°C/6h apresentando os menores valores de parâmetro de rede, sendo próximos aos parâmetros encontrados na ficha ICSD 26205, os quais são a=9,42 Å e c=6,88 Å. Com relação ao tamanho de cristalito, a amostra calcinada a 500°C/2h apresentou o menor valor correspondente a 68,75 nm, enquanto à amostra calcinada a 900°C/4h possui valor de 190,52, de modo geral é possível observar que quanto maior a temperatura maiores foram os tamanhos de cristalito, mas sem influência direta na porcentagem em volume da fase hidroxiapatita presente nas amostras. Ainda na carta ICSD 26205, o volume de célula unitária corresponde a 529,09 Å<sup>3</sup>, valor próximo aos encontrados como resultado do refinamento, o menor valor tendo sido encontrada na calcinação a 500°C/6h.

Nas Figuras 13 a 19, é possível observar gráficos referentes aos refinamentos das amostras de hidroxiapatita obtidos com o auxílio do programa Maud. O espectro gerado pela amostra é representado pela linha preta correspondendo ao valor observado (Yobs), e a linha vermelha sobreposta é dita como o espectro calculado (Ycal), correspondendo ao espectro teórico. A diferença entre os espectros calculado e observado (Ycal – Yobs), representada pela linha em cor azul, por sua vez, fornece informações referentes à qualidade do refinamento realizado.

As Figuras 13 a 15 ilustram os refinamentos realizados nas amostras calcinadas a 500°C respectivamente por 2h, 4h e 6h. Em duas amostras, com o refinamento, foi possível confirmar a presença de fases secundárias correspondentes, à fase  $\beta$ -TCP e ao óxido de cálcio nas amostras calcinadas por 6h, e a apenas fase  $\beta$ -TCP na amostra a 500°C/2h. A amostra calcinada na mesma temperatura por 4h não apresentou fase secundária.



**Figura 13:** Gráfico do refinamento da amostra de hidroxiapatita calcinada durante 2h à 500°C.

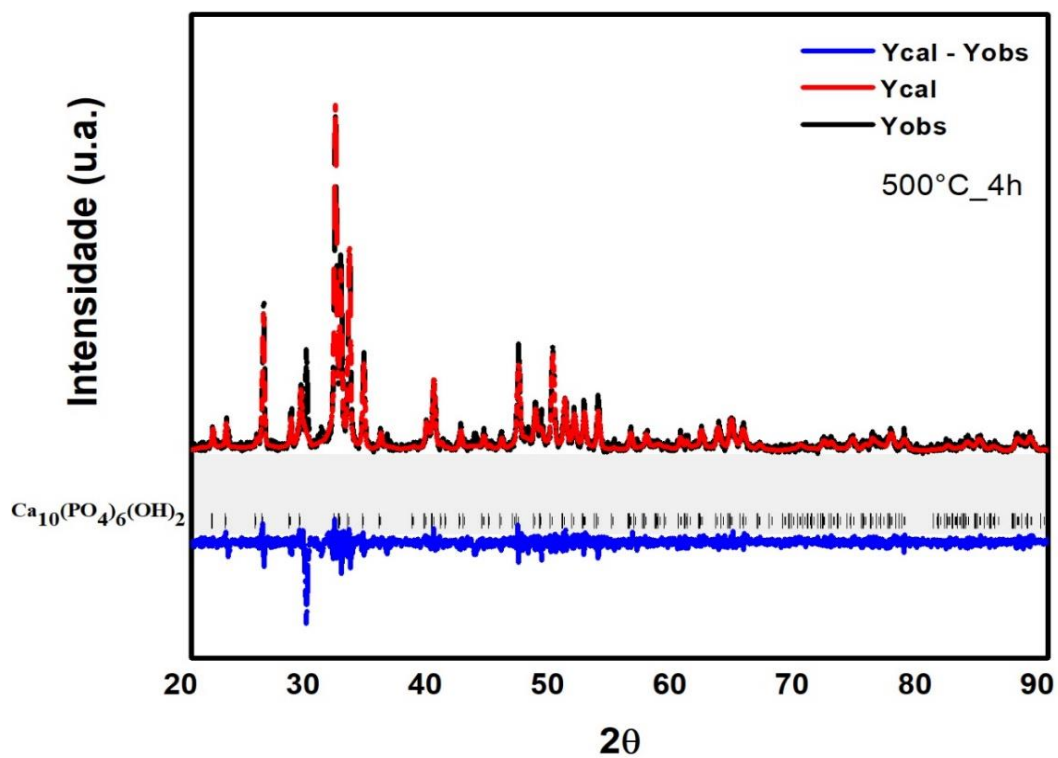


Figura 14: Gráfico do refinamento da amostra de hidroxiapatita calcinada durante 4h à 500°C.

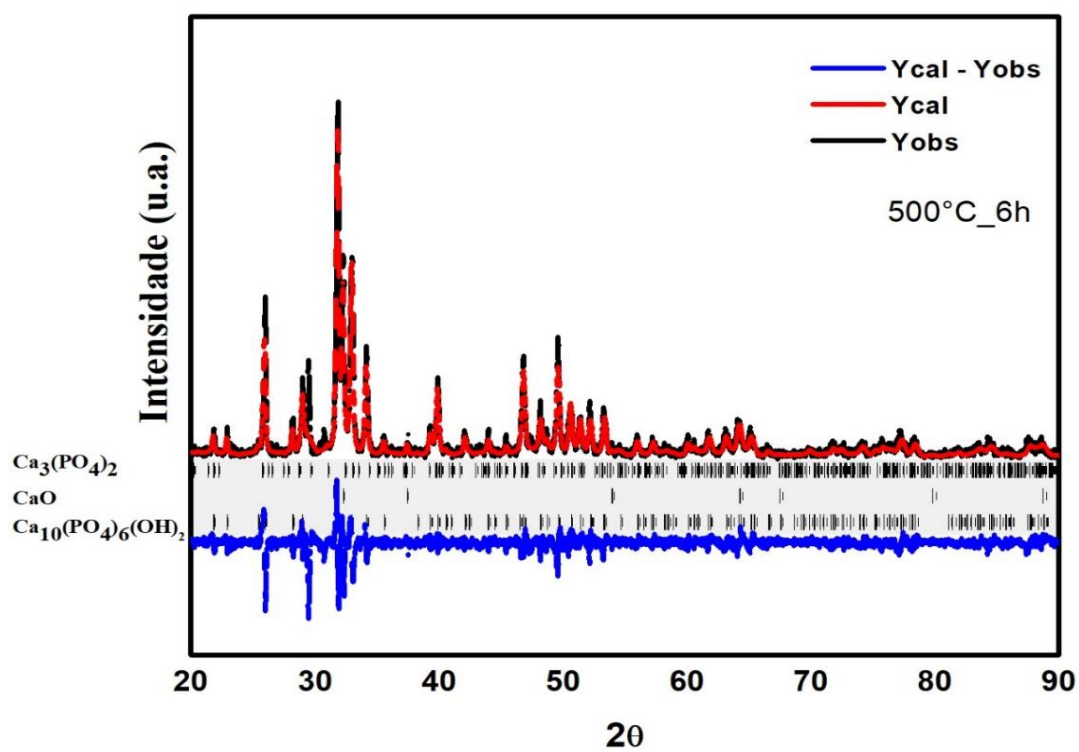


Figura 15: Gráfico do refinamento da amostra de hidroxiapatita calcinada durante 6h à 500°C.

Nas Figuras 16 a 18 estão representados os refinamentos das amostras calcinadas a 700°C, todas as amostras apresentaram a presença de fases secundárias. Sendo confirmadas a presença de fases secundárias  $\beta$ -TCP e CaO na amostra calcinada a 700°C/4h e apenas de fase  $\beta$ -TCP nas amostras calcinadas a 700°C/1h e 700°C/2h.

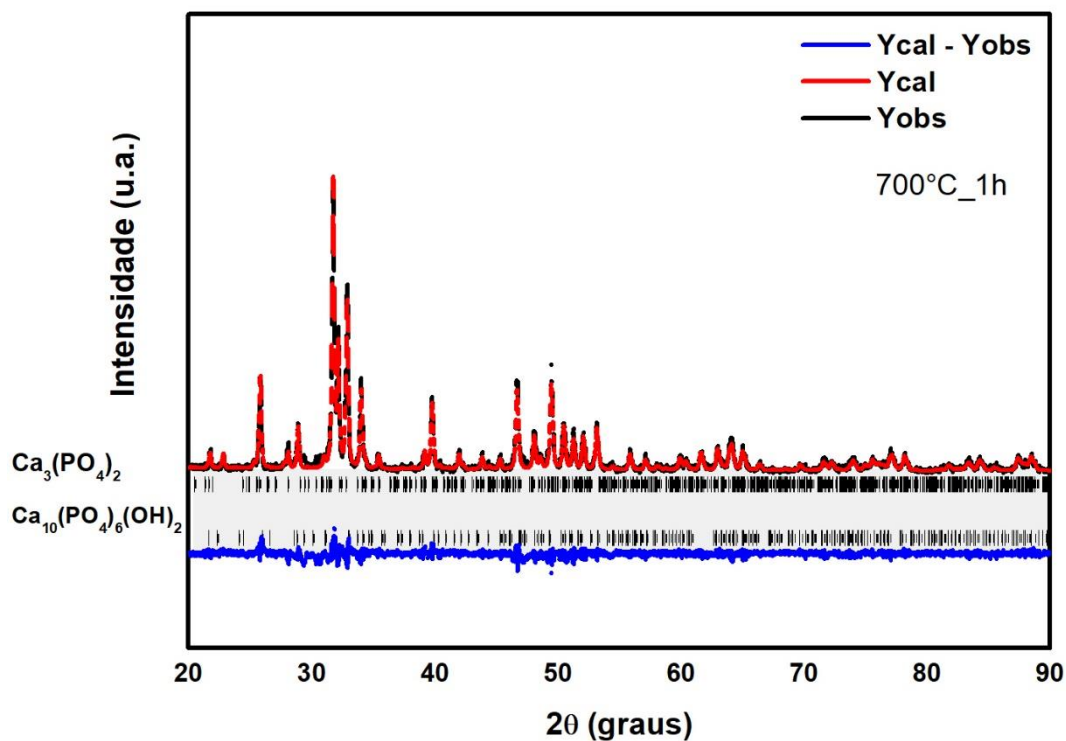


Figura 16: Gráfico do refinamento da amostra de hidroxiapatita calcinada durante 1h à 700°C.

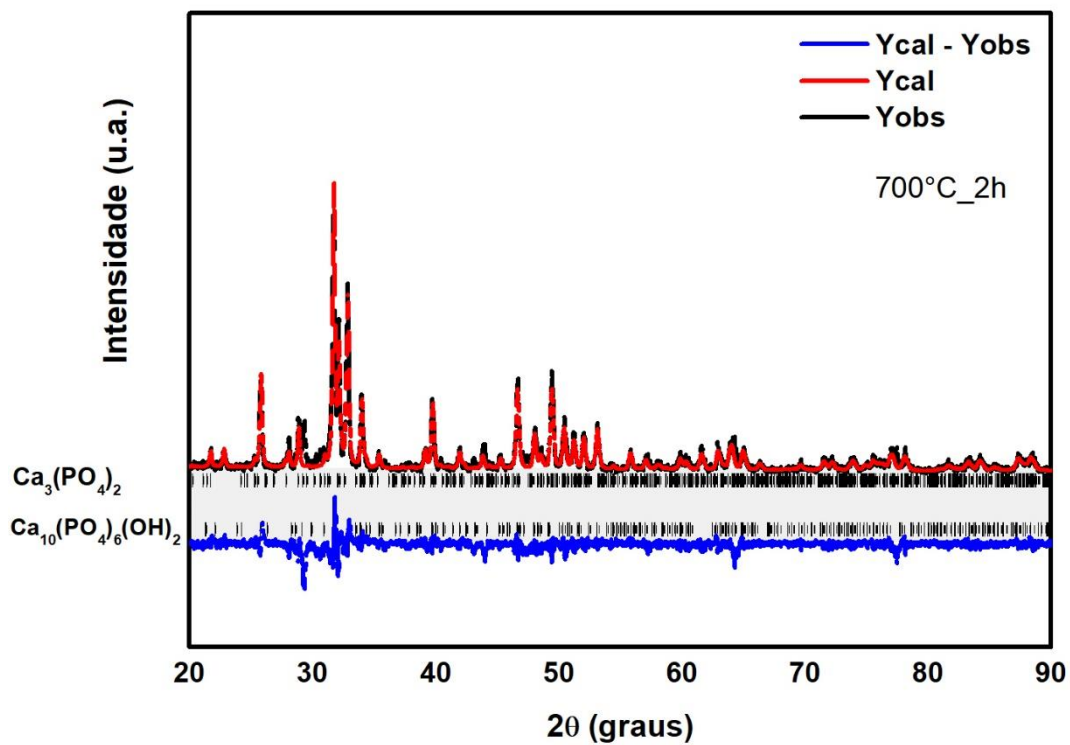


Figura 17: Gráfico do refinamento da amostra de hidroxiapatita calcinada durante 2h à 700°C.

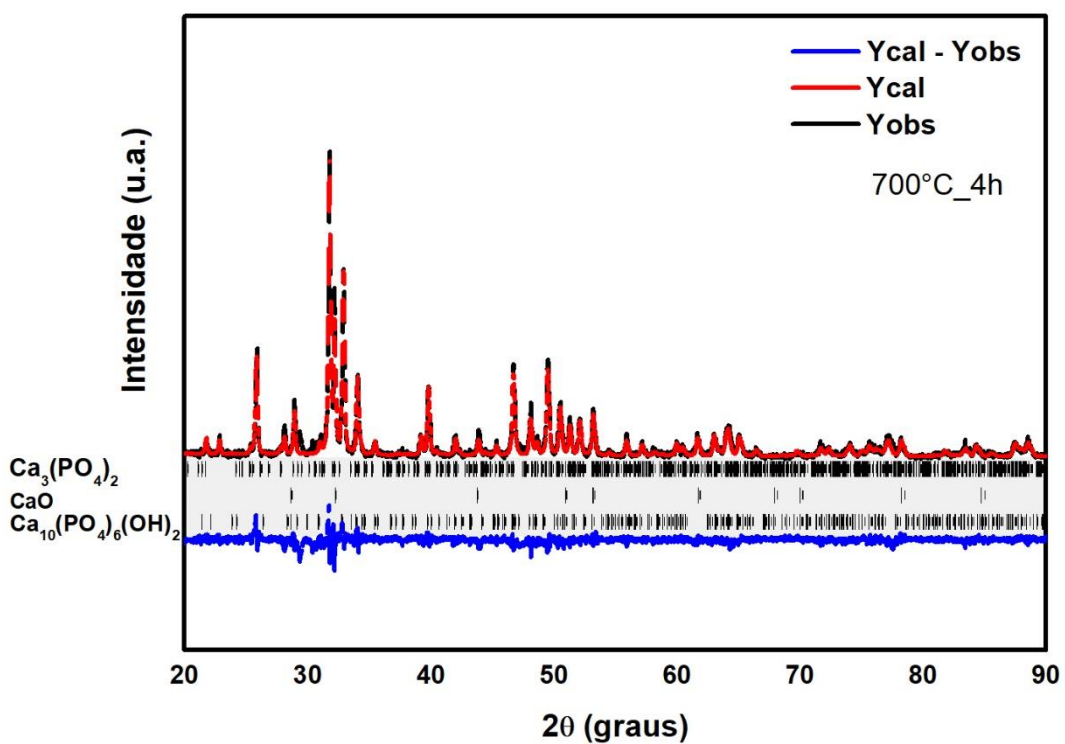


Figura 18: Gráfico do refinamento da amostra de hidroxiapatita calcinada durante 4h à 700°C.

Para a amostra calcinada a 900°C por 4h (figura 19), o refinamento foi realizado utilizando as mesmas cartas referência para a hidroxiapatita, fase beta tricálcio fosfato ( $\beta$ -TCP) e óxido de cálcio (CaO). A presença das duas fases secundárias já descritas anteriormente, fase  $\beta$ -TCP e CaO, também foram encontradas nesse caso, desta vez nas quantidades 7,41% e 0,43%, respectivamente, sendo a hidroxiapatita a fase majoritária correspondendo a 92,16% da amostra, de acordo com o refinamento.

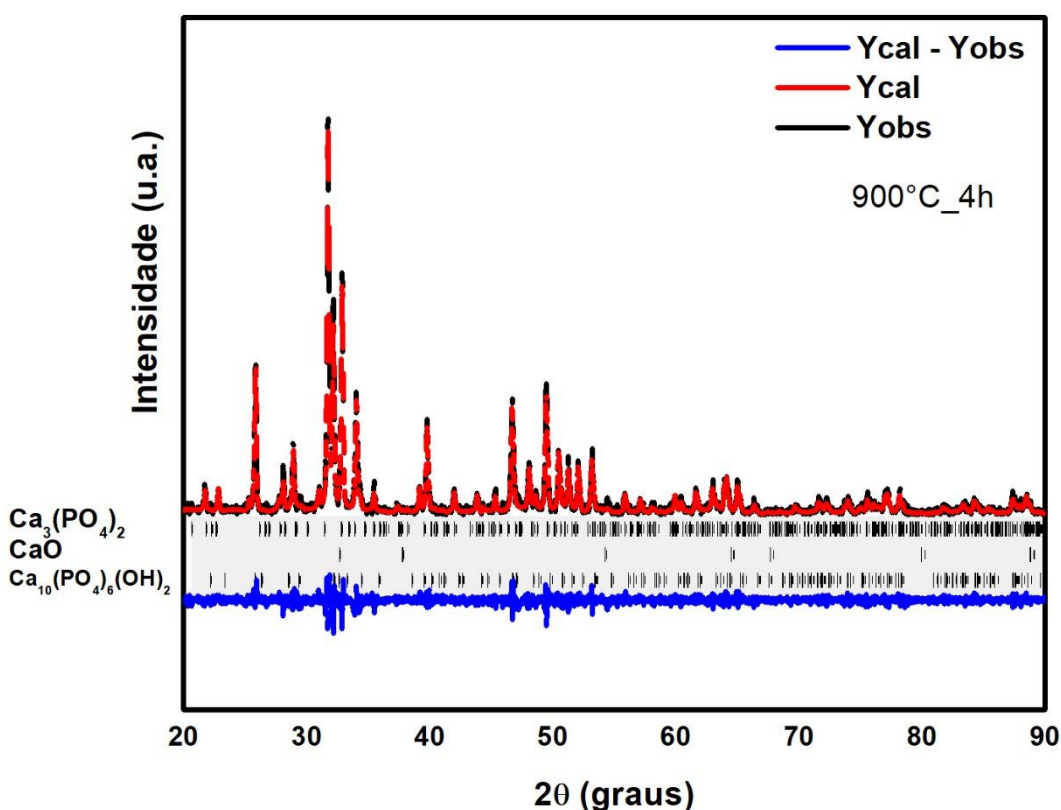
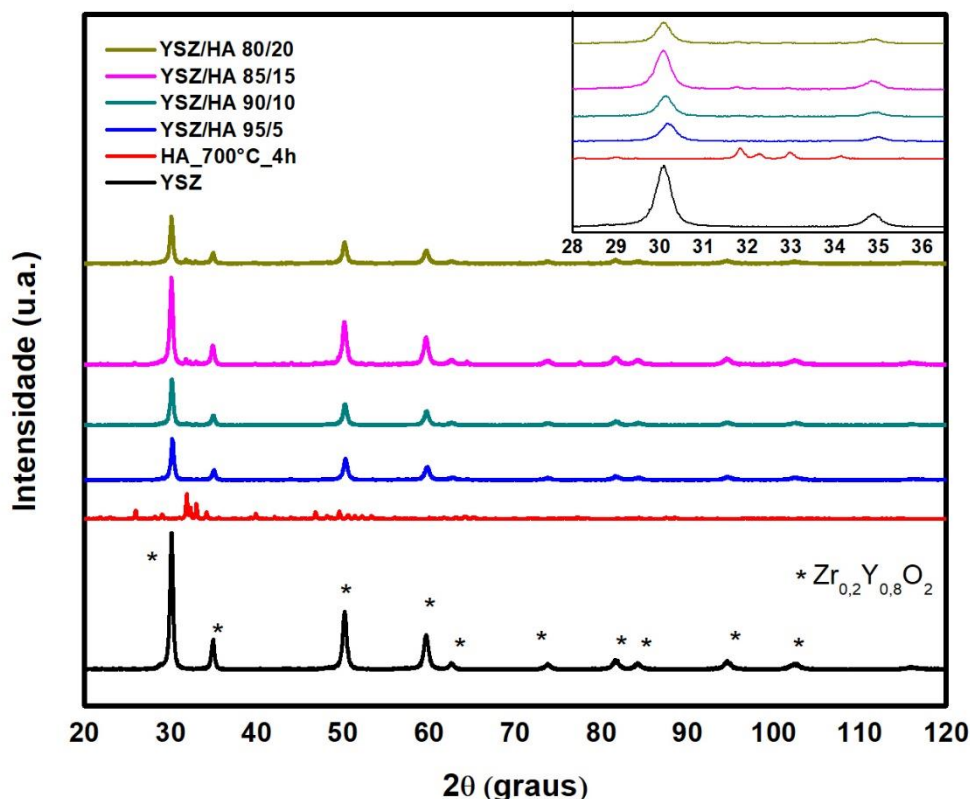


Figura 19: Gráfico do refinamento da amostra de hidroxiapatita calcinada durante 4h à 900°C.

A amostra calcinada a 700°C por 4h, com presença de fase majoritária hidroxiapatita e pequenas quantidades de fases secundárias  $\beta$ -TCP e CaO, foi utilizada para a obtenção dos materiais compósitos.

#### 4.1.1 Difração de Raios X dos compósitos

A Figura 20 apresenta os difratogramas das amostras de zircônia dopada com ítria, hidroxiapatita calcinada a 700°C/4h e dos materiais compósitos.



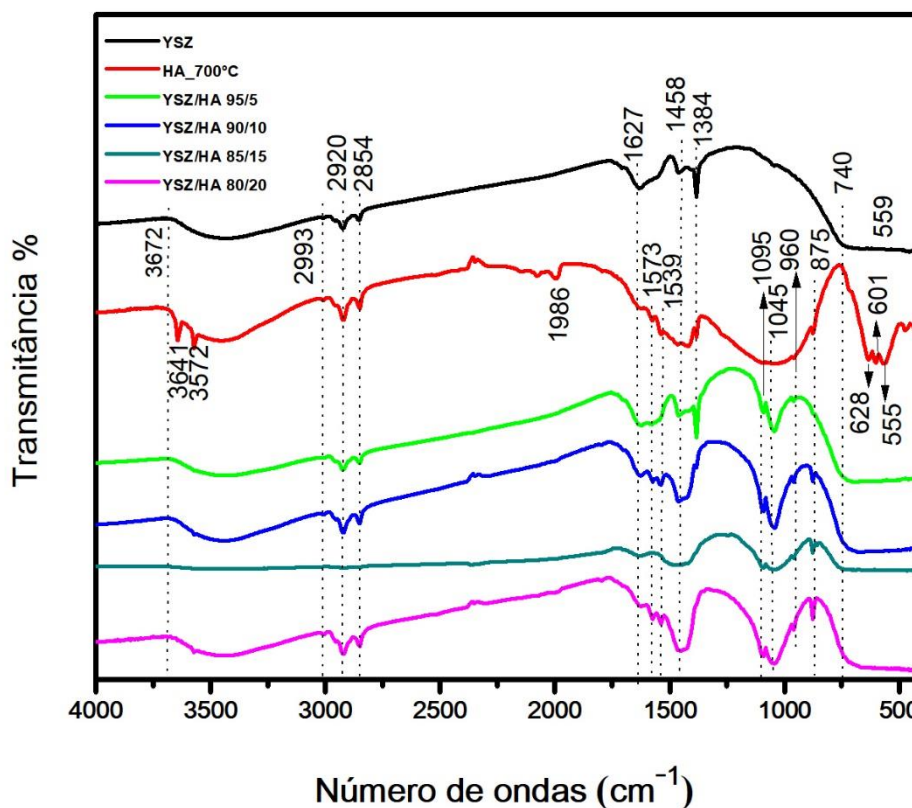
**Figura 20:** Difratogramas dos materiais base e dos compósitos obtidos a partir destes.

A princípio, como é possível observar, apenas com base nos difratogramas não foi possível confirmar a presença significativa de hidroxiapatita nos materiais compósitos. Os difratogramas dos materiais com composição de YSZ/HA 95/5, YSZ/HA 90/10, YSZ/HA 85/15 e YSZ/HA 80/20 apresentaram as mesmas características do difratograma da zircônia dopada com ítria a 8%, com picos bem discretos de hidroxiapatita entre 30° e 35°, nas amostras YSZ/HA 90/10, YSZ/HA 85/15 e YSZ/HA 80/20. Os resultados obtidos no difratograma acima podem ser justificados pela baixa quantidade de hidroxiapatita presente nas amostras dos compósitos. A existência de zircônia dopada com 8% de ítria sendo comprovada

através da carta ICSD N°075316. Assim, foi realizada a análise FTIR para auxiliar numa possível identificação de hidroxiapatita nas amostras dos compósitos.

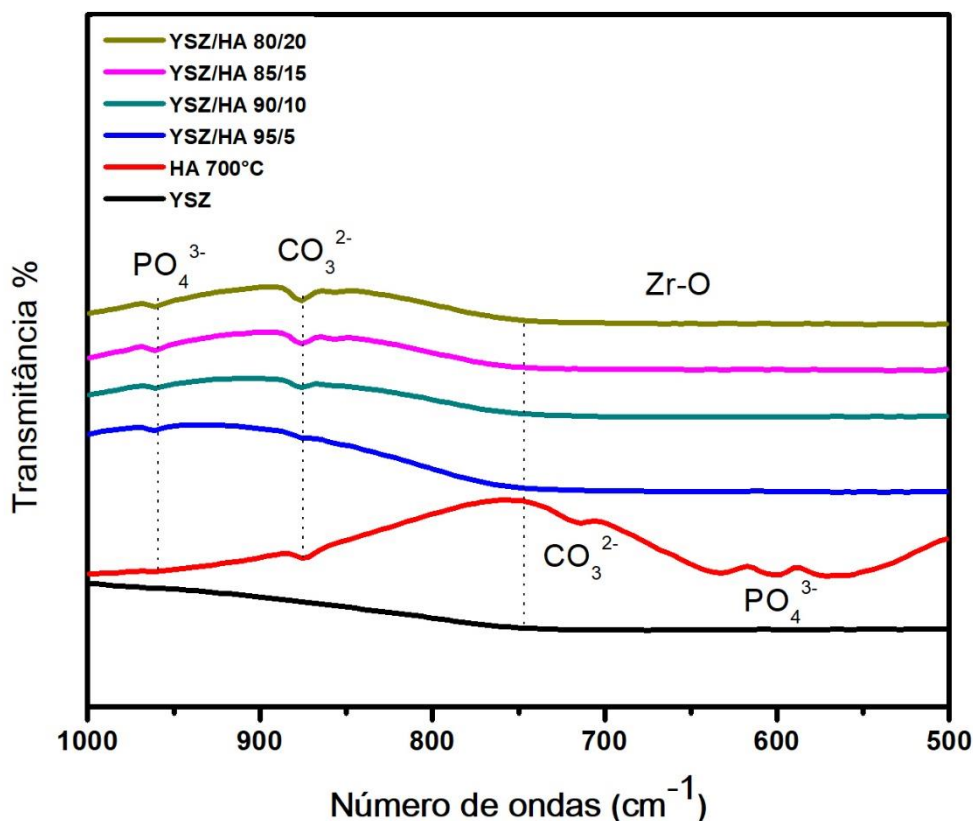
#### 4.2 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier

Nas Figuras 21 e 22 pode-se observar os espectros de FTIR da zircônia dopada com ítria, hidroxiapatita pura sintetizada a 700 °C/4h, e dos compósitos YSZ/HA 95/5, YSZ/HA 90/10, YSZ/HA 85/15 e YSZ/HA 80/20 em uma escala de 4000  $\text{cm}^{-1}$  a 400  $\text{cm}^{-1}$ , e de 1000  $\text{cm}^{-1}$  a 500  $\text{cm}^{-1}$ . A Tabela 5 sintetiza as regiões identificadas e suas respectivas designações.



**Figura 21:** FTIR das amostras de zircônia dopada com ítria, hidroxiapatita pura sinterizada a 700 °C/4h, e dos compósitos YSZ/HA 95/5, YSZ/HA 90/10, YSZ/HA 85/15 e YSZ/HA 80/20, no intervalo de 4000  $\text{cm}^{-1}$  a 400  $\text{cm}^{-1}$ .





**Figura 22:** FTIR das amostras de zircônia dopada com ítria, hidroxiapatita pura sinterizada a 700 °C/4h, e dos compósitos YSZ/HA 95/5, YSZ/HA 90/10, YSZ/HA 85/15 e YSZ/HA 80/20, no intervalo de 1000  $\text{cm}^{-1}$  a 500  $\text{cm}^{-1}$ .

**Tabela 5:** Regiões identificadas no FTIR e suas respectivas designações.

Região observada ( $\text{cm}^{-1}$ )	Designação
3670 – 2920, 3641, 3572	Estiramento OH
2993, 2920, 2854, 1986	Estiramento OH da $\text{H}_2\text{O}$
1627, 1573, 1539	Deformação H-O-H da $\text{H}_2\text{O}$
1458, 875, 713	Estiramento de $\text{CO}_3^{2-}$
1384	Estiramento N-O do grupo $\text{NO}_3^-$
1045, 1095, 960	Estiramento de $\text{PO}_4^{3-}$
740 - 400	Zr-O
628, 601, 555, 543, 513	Banda de adsorção $\text{PO}_4^{3-}$
559	Y-O

O resultado dos espectros mostra a presença, na maioria das amostras, com exceção da amostra HA 15%, de uma região de 2920 a 3670  $\text{cm}^{-1}$  característica de uma banda de estiramento OH, assim como os picos a 3641  $\text{cm}^{-1}$  e 3572  $\text{cm}^{-1}$  observados na amostra de hidroxiapatita. Bandas características de estiramento OH da  $\text{H}_2\text{O}$  são observadas nas amostras de zircônia dopada com ítria, hidroxiapatita e nos compósitos, com exceção do YSZ/HA 85/15, nos picos a 2993  $\text{cm}^{-1}$ , 2920  $\text{cm}^{-1}$  e 2854  $\text{cm}^{-1}$ , a amostra de hidroxiapatita apresentando também o pico a 1986  $\text{cm}^{-1}$ . O pico a 1627  $\text{cm}^{-1}$  é referente à deformação H-O-H da  $\text{H}_2\text{O}$  sendo presente em todas as amostras analisadas, as bandas a 1573  $\text{cm}^{-1}$ , presentes na hidroxiapatita e nos compósitos YSZ/HA 95/5, YSZ/HA 90/10 e YSZ/HA 80/20, e 1539  $\text{cm}^{-1}$  nas amostras de hidroxiapatita e nos compósitos YSZ/HA 90/10 e YSZ/HA 80/20, correspondem à  $\text{H}_2\text{O}$ . Presente em todas as amostras, o pico a 1458  $\text{cm}^{-1}$  é característico de estiramento de  $\text{CO}_3^{2-}$ , enquanto o pico a 1384  $\text{cm}^{-1}$  corresponde ao estiramento N-O do grupo  $\text{NO}_3^-$  (DONADEL et al., 2009), sendo encontrado nas amostras de zircônia dopada com ítria e no compósito com 5% de hidroxiapatita. Exceto na amostra de zircônia dopada com ítria, o pico a 1045  $\text{cm}^{-1}$  e 960  $\text{cm}^{-1}$  correspondem ao estiramento de  $\text{PO}_4^{3-}$ , bem como o pico a 1095  $\text{cm}^{-1}$ , visualizado nos compósitos. Outro pico encontrado nas amostras HA, YSZ/HA 90/10, YSZ/HA 85/15 e YSZ/HA 80/20 foi a 875  $\text{cm}^{-1}$  correspondente ao  $\text{CO}_3^{2-}$  (VOLKMER et al., 2007; POINERN et al., 2011; ZHANG et al., 2016). A banda de 740  $\text{cm}^{-1}$  a 400  $\text{cm}^{-1}$ , corresponde ao Zr-O (AKTUG; KUTBAY; USTA, 2017), estando presente nas amostras de zircônia e nos compósitos. Ainda sobre a zircônia dopada com ítria, foi encontrado um pequeno pico a 559  $\text{cm}^{-1}$  característico da ligação Y-O (LÜ et al., 2008). Na amostra de hidroxiapatita pura os picos a 628  $\text{cm}^{-1}$ , 601  $\text{cm}^{-1}$  e 555  $\text{cm}^{-1}$  características da banda de adsorção  $\text{PO}_4^{3-}$  (AN et al., 2016; ZHANG et al., 2016).

A análise realizada em escala de 1000  $\text{cm}^{-1}$  a 500  $\text{cm}^{-1}$  evidenciou alguns picos não vistos na Figura 21, como o pico a 713  $\text{cm}^{-1}$  correspondente ao  $\text{CO}_3^{2-}$  (POINERN et al., 2011). Ainda na Figura 21 é possível observar que a amostra YSZ não apresentou pico a 559  $\text{cm}^{-1}$  característico da ligação Y-O.

### 4.3 Método de análise superficial (BET)

Na Tabela 6 abaixo estão representados os valores de área superficial específica das amostras analisadas.

**Tabela 6:** Valores de área superficial específica obtidos a partir de análise BET.

<b>Amostras</b>	<b>Área superficial específica (m<sup>2</sup>/g)</b>
YSZ	11,83
HA	3,08
YSZ/HA 95/5	11,17
YSZ/HA 90/10	10,67
YSZ/HA 85/15	9,52
YSZ/HA 80/20	9,48

Como resultado da síntese sol-gel são esperados pós com elevada área superficial, o que favorece a densificação das amostras, que por sua vez melhora suas propriedades mecânicas. Dos valores da Tabela 6 é possível verificar que as amostras de zircônia dopada com ítria a 8% apresentam maiores áreas superficiais, 11,83 m<sup>2</sup>/g, valor próximo ao fornecido pelo fabricante, de cerca de 16 m<sup>2</sup>/g. A hidroxiapatita, por sua vez, apresentou um valor bem menor de área superficial específica, 3,08 m<sup>2</sup>/g. Layrolle et al. sintetizou pós de hidroxiapatita via método sol-gel com área superficial específica de 26 m<sup>2</sup>/g (LAYROLLE et al., 2003), sendo assim, o valor baixo de área superficial específica para a hidroxiapatita pode ser justificado pela presença de aglomerados ou agregados que podem ter sido interpretados como partículas individuais.

Contudo, à medida que a quantidade de hidroxiapatita na composição aumenta, ocorre a diminuição dos valores de área específica, com valores dos compósitos variando de 11,17 a 9,48. Assim, à medida que foram acrescentadas certas quantidades de hidroxiapatita, houve um aumento do tamanho de partícula que pode ter ocorrido em função da formação de aglomerados nos materiais compósitos.

#### 4.4 Ensaio de Arquimedes

##### 4.4.1 Densidade

Os compósitos foram sinterizadas a 1500°C/2h. As Tabelas 7 a 11 apresentam os resultados referentes às medidas de densidade aparente e porosidade aparente das amostras de zircônia dopada com ítria, YSZ/HA 95/5, YSZ/HA 90/10, YSZ/HA 85/15 e YSZ/HA 80/20, respectivamente. Para o cálculo da densidade aparente e porosidade aparente foram utilizadas as equações 7 e 8. A Tabela 12 contém as médias e desvios padrão das densidades aparentes e porosidades aparentes de todas as amostras analisadas.

**Tabela 7:** Densidade aparente e porosidade aparente das amostras de zircônia dopada com ítria.

<b>Amostras YSZ</b>	<b>Ms (g)</b>	<b>Mu (g)</b>	<b>Mi (g)</b>	<b>Densidade aparente (g/cm<sup>3</sup>)</b>	<b>Porosidade aparente (%)</b>
1	0,5793	0,5806	0,4828	5,9233	1,3292
2	0,5774	0,5785	0,4811	5,9281	1,1294
3	0,5787	0,5797	0,4818	5,9111	1,0215
4	0,5853	0,5862	0,4867	5,8824	0,9045
5	0,5788	0,5789	0,4802	5,8642	0,1013

**Tabela 8:** Densidade aparente e porosidade aparente das amostras de zircônia dopada com ítria com YSZ/HA 95/5.

<b>Amostras YSZ/HA 95/5</b>	<b>Ms (g)</b>	<b>Mu (g)</b>	<b>Mi (g)</b>	<b>Densidade aparente (g/cm<sup>3</sup>)</b>	<b>Porosidade aparente (%)</b>
1	0,5798	0,5813	0,4805	5,752	1,4881
2	0,5761	0,578	0,4769	5,6983	1,8793
3	0,5625	0,5636	0,4647	5,6876	1,1122
4	0,5776	0,5786	0,4778	5,7302	0,9921
5	0,5096	0,5106	0,4212	5,7002	1,1186

**Tabela 9:** Densidade aparente e porosidade aparente das amostras de zircônia dopada com ítria com YSZ/HA 90/10.

<b>Amostras YSZ/HA 90/10</b>	<b>Ms (g)</b>	<b>Mu (g)</b>	<b>Mi (g)</b>	<b>Densidade aparente (g/cm<sup>3</sup>)</b>	<b>Porosidade aparente (%)</b>
1	0,578	0,5792	0,4763	5,6171	1,1662
2	0,5819	0,5823	0,4784	5,6006	0,385
3	0,5778	0,5816	0,4749	5,4152	3,5614
4	0,5749	0,5758	0,4745	5,6752	0,8885
5	0,57	0,5712	0,4704	5,6548	1,1905

**Tabela 10:** Densidade aparente e porosidade aparente das amostras de zircônia dopada com ítria com YSZ/HA 85/15.

<b>Amostras YSZ/HA 85/15</b>	<b>Ms (g)</b>	<b>Mu (g)</b>	<b>Mi (g)</b>	<b>Densidade aparente (g/cm<sup>3</sup>)</b>	<b>Porosidade aparente (%)</b>
1	0,6253	0,6264	0,514	5,5632	0,9786
2	0,5735	0,5738	0,4716	5,6115	0,2935
3	0,5799	0,5802	0,476	5,5653	0,2879
4	0,5752	0,5758	0,473	5,5953	0,5837
5	0,5717	0,5726	0,4678	5,4552	0,8588

**Tabela 11:** Densidade aparente e porosidade aparente das amostras de zircônia dopada com ítria com YSZ/HA 80/20.

<b>Amostras YSZ/HA 80/20</b>	<b>Ms (g)</b>	<b>Mu (g)</b>	<b>Mi (g)</b>	<b>Densidade aparente (g/cm<sup>3</sup>)</b>	<b>Porosidade aparente (%)</b>
1	0,5788	0,5791	0,4757	5,5977	0,2901
2	0,576	0,5766	0,4707	5,4391	0,5666
3	0,5731	0,5741	0,4661	5,3065	0,9259
4	0,5751	0,5786	0,4671	5,1578	3,139
5	0,5761	0,5767	0,4687	5,3343	0,5556

**Tabela 12:** Tabela resumo contendo as médias e os desvios padrões para densidade e porosidade aparente de todas as amostras analisadas.

Amostras	Densidade aparente (g/cm <sup>3</sup> )		Porosidade aparente (%)	
	Média	Desvio padrão	Média	Desvio padrão
YSZ	5,90182	0,0275	0,8972	0,4716
YSZ/HA 95/5	5,71366	0,0266	1,3181	0,3648
YSZ/HA 90/10	5,59258	0,1035	1,4383	1,2303
YSZ/HA 85/15	5,5581	0,061	0,6005	0,317
YSZ/HA 80/20	5,36708	0,1635	1,0954	1,1645

De acordo com as tabelas apresentadas quanto maiores as porcentagens de hidroxiapatita, menores foram os valores de densidade aparente. As amostras com 20% de hidroxiapatita apresentaram, em média, os menores valores de densidade aparente e o maior desvio padrão dentre as amostras analisadas, com isso pode-se concluir que a densificação do material foi menor, em média, à medida que aumentou a quantidade de hidroxiapatita no compósito. As amostras sem hidroxiapatita ou com menores quantidades apresentando valores de densidade aparente próximos a densidade teórica para zircônia dopada com ítria, com densidade correspondendo a 5,90 g/cm<sup>3</sup>. A densidade teórica da hidroxiapatita sendo de 3,156 g/cm<sup>3</sup>. Com relação aos valores de porosidade aparente não foi possível observar uma relação com o aumento da porcentagem de hidroxiapatita, os valores das médias de porosidade aparente variando de 0,6005 a 1,3181, e com amostras YSZ/HA 80/20 e YSZ/HA 90/10 apresentando os maiores desvios padrão. As amostras YSZ/HA 85/15 com os menores valores de média e desvio padrão de porosidade aparente. Canillas et al., visando a obtenção de hidroxiapatita densa com melhores propriedades mecânicas obteve valores de porosidade aparente inferiores a 6% para a hidroxiapatita produzida em meio aquoso (CANILLAS et al., 2017). Relacionando com os valores obtidos por meio da técnica de análise superficial, a diminuição nos valores de densidade aparente pode ser associada com a diminuição nos valores de área superficial específica e aumento nos valores de porosidade aparente que ocorre nos materiais compósitos, já que a diminuição na área superficial se relaciona com a menor densificação das amostras.

#### 4.4.2 Absorção de Água

Com base na Equação 9 os valores de absorção de água das amostras foram obtidos. As Tabelas 13 a 17 correspondem aos valores das amostras de zircônia dopada com ítria, YSZ/HA 95/5, YSZ/HA 90/10, YSZ/HA 85/15 e YSZ/HA 80/20, respectivamente. A Tabela 18 contém valores de média e desvio padrão da absorção de água de todas as amostras analisadas.

**Tabela 13:** Medidas de absorção de água das amostras de zircônia dopada com ítria.

<b>Amostras YSZ</b>	<b>AA (%)</b>
1	0,2244
2	0,1905
3	0,1728
4	0,1538
5	0,0173

**Tabela 14:** Medidas de absorção de água das amostras de zircônia dopada com ítria e YSZ/HA 95/5.

<b>Amostras YSZ/HA 95/5</b>	<b>AA (%)</b>
1	0,2587
2	0,3298
3	0,1956
4	0,1731
5	0,1962

**Tabela 15:** Medidas de absorção de água das amostras de zircônia dopada com ítria e YSZ/HA 90/10.

<b>Amostras YSZ/HA 90/10</b>	<b>AA (%)</b>
1	0,2076
2	0,0687
3	0,6577
4	0,1565
5	0,2105

**Tabela 16:** Medidas de absorção de água das amostras de zircônia dopada com ítria e YSZ/HA 85/15.

<b>Amostras YSZ/HA 85/15</b>	<b>AA (%)</b>
1	0,1759
2	0,0523
3	0,0517
4	0,1043
5	0,1574

**Tabela 17:** Medidas de absorção de água das amostras de zircônia dopada com ítria e YSZ/HA 80/20.

<b>Amostras YSZ/HA 80/20</b>	<b>AA (%)</b>
1	0,0518
2	0,1042
3	0,1745
4	0,6086
5	0,1041

**Tabela 18:** Tabela resumo contendo valores de média e desvio padrão para absorção de água de todas as amostras analisadas.

<b>Amostras</b>	<b>Absorção de água (%)</b>	
	<b>Média</b>	<b>Desvio padrão</b>
YSZ	0,15176	0,079536
YSZ/HA 95/5	0,23068	0,063923
YSZ/HA 90/10	0,2602	0,229493
YSZ/HA 85/15	0,10832	0,057741
YSZ/HA 80/20	0,20864	0,227799

Analisando as Tabelas 13 a 18, em média, as amostras com 10% de hidroxiapatita apresentaram os maiores valores de absorção de água o que podia ser esperado em função das mesmas amostras apresentarem uma maior porosidade aparente, enquanto que as com 15% de hidroxiapatita possuem os menores valores de absorção de água como também uma menor porosidade aparente.

De modo geral, de acordo com os valores de análise de área superficial específica e de densidade, as amostras contendo hidroxiapatita em sua composição apresentam uma pequena diminuição em sua densificação, por consequência valores



de porosidade aparente e absorção de água levemente maiores, quando comparadas às amostras de zircônia dopada com ítria, que possuem elevada área superficial e assim alta densificação.

## 4.5 Microdureza Vickers

Os valores de média e desvio padrão da dureza dos corpos de prova analisados estão expostos na Tabela 19.

**Tabela 19:** Valores de microdureza, médias e desvio padrão das amostras YSZ e dos compósitos.

Amostras		Média Parcial (HV)	Média Geral (HV)	Desvio Padrão
YSZ	1	1362,02	1367,43	±22,16
	2	1340,26		
	3	1398,3		
	4	1379,3		
	5	1357,26		
YSZ/HA 95/5	1	1107,1	1168,16	±49,06
	2	1192,55		
	3	1324,24		
	4	1149,35		
	5	1067,57		
YSZ/HA 90/10	1	908,69	952,14	±91,73
	2	1073,92		
	3	949,66		
	4	830,38		
	5	998,02		
YSZ/HA 85/15	1	886,36	823,65	±37,71
	2	800,06		
	3	830,86		
	4	794,39		
	5	806,56		
YSZ/HA 80/20	1	719,51	711,37	±57,26
	2	800,84		
	3	661,97		
	4	714,12		
	5	660,39		

Como é possível observar na Tabela 19, as amostras com zircônia dopada com ítria pura apresentam os maiores valores de dureza (1367,43 HV), enquanto que a dureza decresce com o aumento da quantidade de hidroxiapatita na amostra. Pode-se observar ainda o aumento no desvio padrão para as amostras de compósitos. As variações nos valores de dureza nas amostras ocorreram porque houve dispersão do material compósito de forma que ao atingir a superfície da amostra o indentador poderia medir valores mais baixos de microdureza, ao atingir região com hidroxiapatita, ou apresentar valores maiores e mais próximos da amostra de zircônia comercial.

Os valores de dureza encontrados se mantiveram próximos da literatura, em razão da dureza esperada para a zircônia comercial dopada com 8% de ítria segundo o fabricante (TOSOH CORPORATION) ser de 1250 HV, e das durezas estimadas para a hidroxiapatita na literatura serem de cerca de 450 a 530 HV (BONAN et al., 2014), o que explica os valores menores das médias parciais, à medida que se aumenta a quantidade de hidroxiapatita na amostra, sendo possível observar valores de 1324,24 HV a 660,39 HV.

## 4.5.1 Tenacidade à Fratura

As medidas da diagonal de indentação Vickers e os tamanhos de trinca estão expostos na Tabela 20.

**Tabela 20:** Medidas de tamanho de trinca e semi-diagonal das amostras YSZ e dos compósitos.

Amostras		Tamanho de trinca ( $\mu\text{m}$ )	Média (c)	Semi-diagonal ( $\mu\text{m}$ )	Média (a)
YSZ	1	29,873	25,62	12,81	12,98
	2	27,608		13,08	
	3	25,069		12,90	
	4	24,460		13,16	
	5	21,092		12,96	
YSZ/HA 95/5	1	16,790	20,74	13,65	14,49
	2	20,639		14,85	
	3	19,743		14,21	
	4	25,770		14,50	
	5	24,255		15,25	
YSZ/HA 90/10	1	24,848	22,17	16,12	15,87
	2	22,462		14,77	
	3	17,521		15,77	
	4	23,845		17,36	
	5	24,075		15,33	
YSZ/HA 85/15	1	20,586	21,33	16,67	17,24
	2	18,090		17,33	
	3	19,596		16,82	
	4	21,744		17,75	
	5	26,656		17,63	
YSZ/HA 80/20	1	24,218	23,33	17,46	18,52
	2	24,055		17,85	
	3	24,593		17,81	
	4	23,342		18,93	
	5	20,459		20,53	

Com base nas medidas da Tabela 20 e utilizando a equação 2 foram encontrados os dados de tenacidade expostos na Tabela 21.

**Tabela 21:** Valores de tenacidade à fratura, médias e desvio padrão das amostras YSZ e dos compósitos.

Amostras		Tenacidade à Fratura (MPa.m <sup>1/2</sup> )	Média	Desvio Padrão
YSZ	1	2,986852	4,0	±0,82
	2	3,50507		
	3	3,940103		
	4	4,25462		
	5	5,153082		
YSZ/HA 95/5	1	8,048648	6,5	±1,24
	2	6,989621		
	3	6,840725		
	4	4,776371		
	5	5,785907		
YSZ/HA 90/10	1	6,234859	7,2	±1,7
	2	6,090067		
	3	10,07764		
	4	7,691962		
	5	5,912465		
YSZ/HA 85/15	1	8,841927	9,2	±1,7
	2	11,6004		
	3	9,692471		
	4	9,234667		
	5	6,711906		
YSZ/HA 80/20	1	7,60177	9,3	±2,5
	2	8,026054		
	3	7,729373		
	4	9,443388		
	5	13,53583		

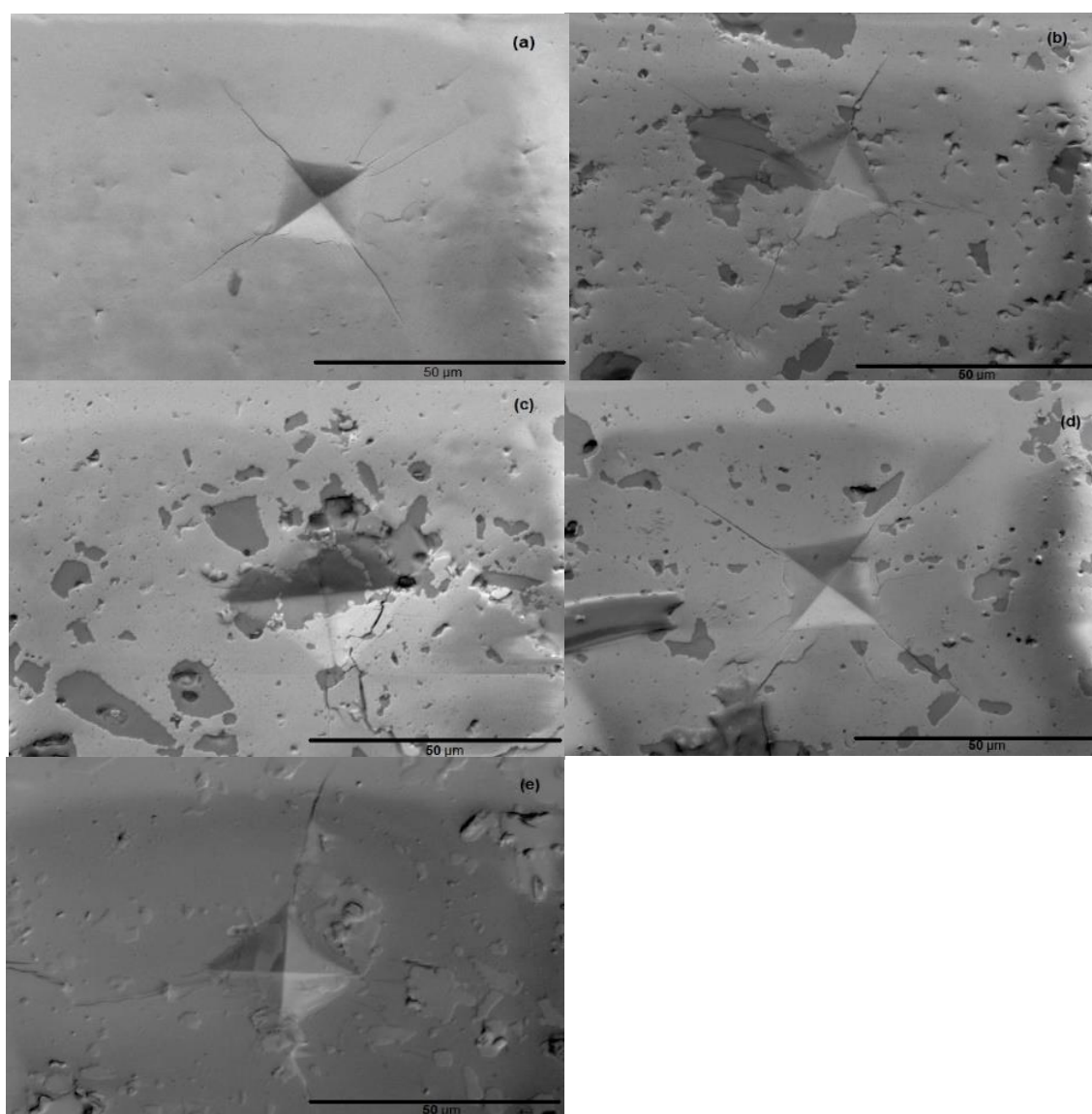
Com base nos resultados obtidos através da equação de tenacidade à fratura, é possível observar que os valores de tenacidade sofreram variações em um mesmo grupo. Para as amostras de zircônia, os valores de tenacidade à fratura variaram entre 2,99 e 5,15 MPa.m<sup>1/2</sup>, com a menor média entre as amostras analisadas, de cerca de 4,0 MPa.m<sup>1/2</sup>, os extremos correspondendo à amostra com maior e menor tamanho de trinca, respectivamente. As tenacidades variaram entre 4,78 MPa.m<sup>1/2</sup> e 8,05 MPa.m<sup>1/2</sup>, para o compósito YSZ/HA 95/5, com média de tenacidade de cerca de 6,5 MPa.m<sup>1/2</sup>. Compósitos YSZ/HA 90/10 apresentaram os menores valores de tamanho de trinca e K<sub>IC</sub> variando entre 5,91 MPa.m<sup>1/2</sup> e 10,08 MPa.m<sup>1/2</sup>, e média de tenacidade à fratura de 7,2 MPa.m<sup>1/2</sup>. As amostras de YSZ/HA 85/15 e YSZ/HA 80/20 apresentaram os maiores valores de K<sub>IC</sub>, respectivamente, com variação entre 6,61 MPa.m<sup>1/2</sup> e 11,60 MPa.m<sup>1/2</sup> e entre 7,60 MPa.m<sup>1/2</sup> e 13,53 MPa.m<sup>1/2</sup>. As amostras com maior quantidade de hidroxiapatita, YSZ/HA 80/20, apresentaram o maior desvio padrão de K<sub>IC</sub> entre os compósitos, com alguma variação no tamanho de trinca e como visto na Tabela 19, menores valores de dureza, a amostra 5 com maior valor de tenacidade, 13,53 MPa.m<sup>1/2</sup>, resultantes de uma menor dureza, 660,39 Hv.

De forma geral, os compósitos com hidroxiapatita apresentaram melhores valores de tenacidade à fratura que a zircônia dopada com ítria pura, os valores de tenacidade à fratura expostos na Tabela 21 mostram que as amostras com 15% e 20% de hidroxiapatita apresentaram em média os maiores valores de tenacidade à fratura e a amostra YSZ/HA 95/5 um menor desvio. Ainda de acordo com a Tabela 21, o aumento na quantidade de hidroxiapatita nas amostras dos materiais compósitos resultou em um aumento na tenacidade à fratura, por sua vez relacionado com uma diminuição nos valores de dureza e de densidade aparente dessas amostras.

Sendo assim, como a tenacidade à fratura se relaciona com a absorção de energia, ao nível de tensão antes da fratura ocorrer, quanto maior K<sub>IC</sub> melhor o comportamento mecânico do material, as amostras com 15% e 20% de hidroxiapatita apresentando melhores comportamentos mecânicos.

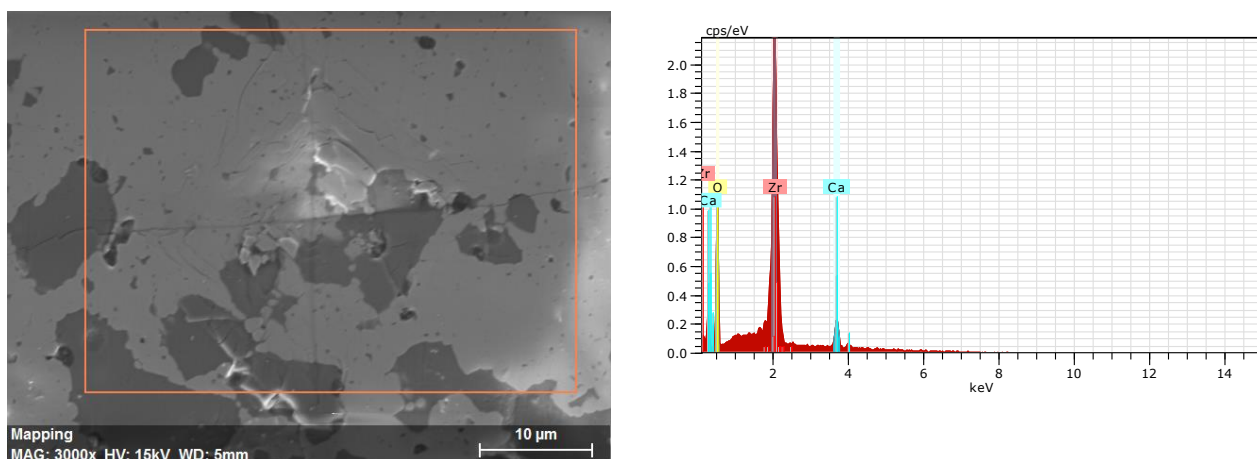
#### 4.6 Microscopia Eletrônica de Varredura

Com o auxílio do MEV foram capturadas imagens das oito indentações de cada amostra, de forma a permitir que fossem realizadas as medidas de tamanho de trinca das amostras. A Figura 23 mostra as indentações realizadas nas amostras de zircônia dopada com ítria e nos compósitos com YSZ/HA 95/5, YSZ/HA 90/10, YSZ/HA 85/15 e YSZ/HA 80/20. A partir das imagens de MEV é possível observar a existência de regiões mais escuras e mais claras, já citadas anteriormente, nos materiais compósitos.

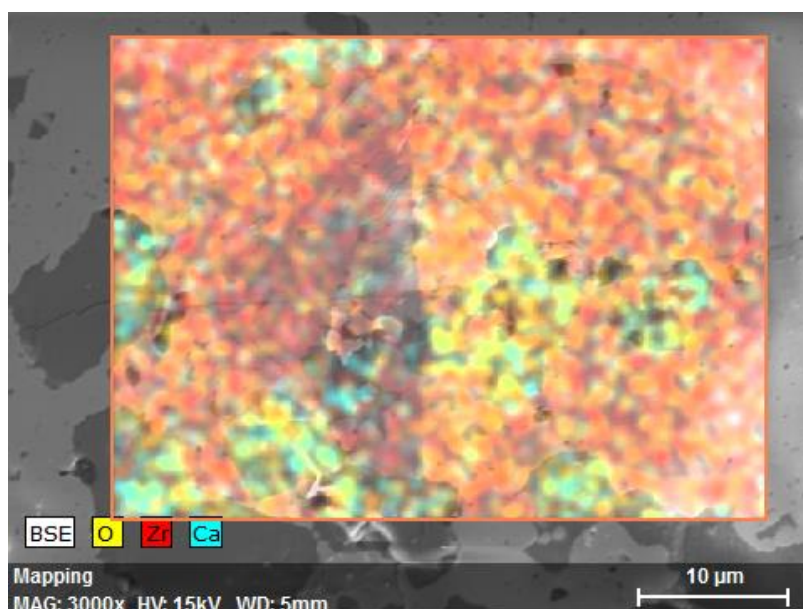


**Figura 23:** Imagens de MEV com ampliação de 1500x das amostras de zircônia dopada com ítria (a) e YSZ/HA 95/5 (b), YSZ/HA 90/10 (c), YSZ/HA 85/15 (d) e YSZ/HA 80/20 (e).

Por meio do EDS foi possível identificar a distribuição dos elementos na amostra. As Figuras 24, 25 e 26 representam a disposição dos elementos em regiões diferentes das amostras dos compósitos. Partindo da análise EDS é possível perceber que os perfis de composição química mostram que a região mais escura corresponde à região com maior quantidade de hidroxiapatita, enquanto que a região mais clara apresenta uma maior quantidade de zircônia.

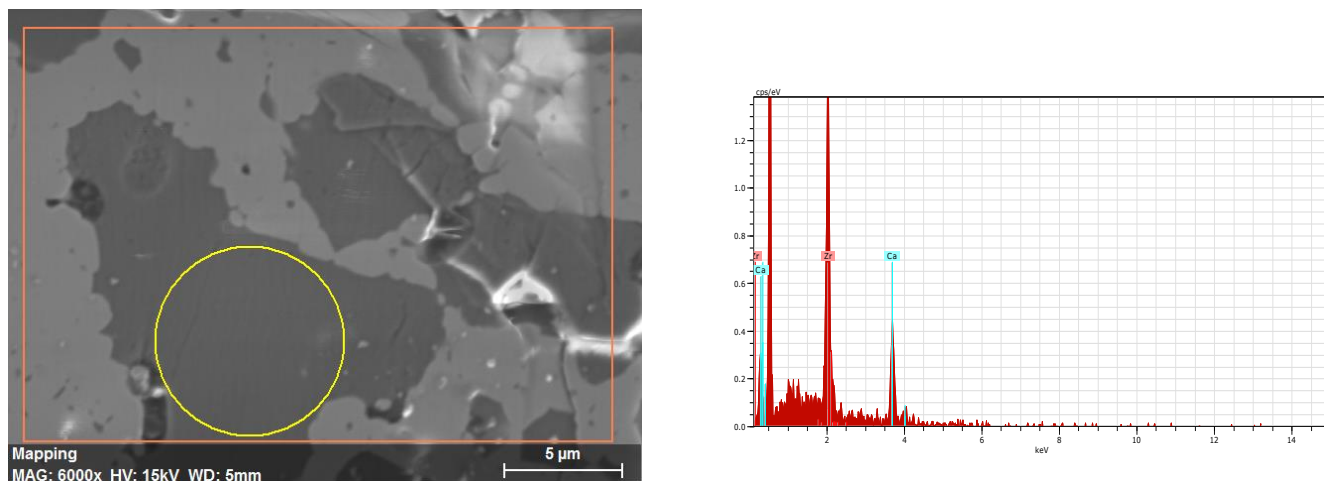


**Figura 24:** Análise de MEV de uma região qualquer de amostra de composto.



**Figura 25:** Análise qualitativa geral dos elementos da região exposta na Figura 24.





**Figura 26:** Análise de MEV de uma região qualquer de amostra de composto.

A Tabela 22 representa o percentual atômico e o erro da região exposta na Figura 26. Indicando novamente que a região mais escura é composta em sua maioria por hidroxiapatita.

**Tabela 22:** Percentual atômico e erro da região mais escura.

<b>Elemento</b>	<b>Percentual atômico (at. %)</b>	<b>Erro (%)</b>
Cálcio	63,15	0,6
Zircônio	36,85	1,0

## CAPÍTULO 5

### 5. CONCLUSÕES

Na pesquisa em questão foi realizada a síntese da hidroxiapatita via método sol-gel, bem como a obtenção de compostos de hidroxiapatita e zircônia dopada com ítria a diferentes proporções. Com base no trabalho realizado pode-se chegar às possíveis conclusões:

- O método sol-gel se mostrou um método eficiente na obtenção de hidroxiapatita, embora tenham sido obtidas fases secundárias, estas ocorreram em proporções bem pequenas;
- Foram obtidos materiais compósitos com a hidroxiapatita, sua presença foi comprovada por meio de análise FTIR;
- Todos os corpos de prova obtidos apresentaram uma boa densificação, com densidade aparente próxima à densidade teórica da zircônia comercial;
- A quantidade de hidroxiapatita nos compósitos teve influência acerca de sua área superficial, microdureza Vickers e tenacidade à fratura, de modo que à medida que a quantidade de hidroxiapatita na amostra aumentou, ocorreu uma diminuição dos valores de área superficial específica e microdureza nos materiais compósitos, acompanhado em aumento de seus valores de tenacidade à fratura;
- As amostras YSZ/HA 85/15 e YSZ/HA 80/20 apresentaram um melhor comportamento mecânico quando comparado aos demais corpos de prova analisados.

## **CAPÍTULO 6**

### **6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

- Realizar ensaio de biocompatibilidade nas amostras dos compósitos produzidos utilizando a hidroxiapatita calcinada a 700°C/4h;
- Produzir compósitos a partir das demais temperaturas e tempos de calcinação e analisar a influência destas variáveis nas propriedades mecânicas finais do compósito.

## REFERÊNCIAS

AKTUG, S. L.; KUTBAY, I.; USTA, M. Characterization and formation of bioactive hydroxyapatite coating on commercially pure zirconium by micro arc oxidation. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 695, p. 998–1004, 2017.

AN, L. et al. Controlled additive-free hydrothermal synthesis and characterization of uniform hydroxyapatite nanobelts. **Ceramics International**, v. 42, n. 2, p. 3104–3112, 2016.

ANDREIUOLO, R.; GONÇALVES, S. A.; DIAS, K. R. H. C. A zircônia na Odontologia Restauradora. **Revistas**, v. 68, n. 1, p. 49, 7 jul. 2011.

ARAÚJO, J. C. DE; SENA, L.; BASTOS, I.N.; SOARES, G. D. A. SÍNTESE DA HIDROXIAPATITA E REFINAMENTO ESTRUTURAL POR DIFRAÇÃO DE RAIOS-X. **Química Nova**, v. 30, n. 8, p. 1853–1859, 2007.

ASRI, R. I. M. et al. A review of hydroxyapatite-based coating techniques: Sol-gel and electrochemical depositions on biocompatible metals. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, v. 57, p. 95–108, 2016.

ASTM C 1327-03. Standard test method for vickers indentation hardness of advanced ceramics, 2003

AZEM, FUNDA AK; EROGLU, E. OVGU; CAKIR, A. Synthesis and structural properties of sol-gel derived Si-substituted hydroxyapatite coatings. **Journal of Biomechanics**, v. 44, p. 13, 2011.

BONAN, R. F. et al. Métodos de reforço microestrutural da hidroxiapatita. **Cerâmica**, v. 60, p. 402–410, 2014.

BURKE, F. J. T. et al. Five-year clinical evaluation of zirconia-based bridges in patients in UK general dental practices. **Journal of Dentistry**, v. 41, n. 11, p. 992–999, 2013.

CALLISTER, W. D. C. Jr. Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução. Salt Lake City, 1999.

CANILLAS, M. et al. Processing of hydroxyapatite obtained by combustion synthesis. **Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio**, 2017.

CARTER, C. B.; NORTON, M. G. Ceramic materials - Science and Engineering. New York: Springer, 2007.

CHEN, W. et al. Hydroxyapatite coatings with oriented nanoplate and nanorod arrays: Fabrication, morphology, cytocompatibility and osteogenic differentiation. **Materials Science and Engineering C**, v. 67, p. 395–408, 2016.

CHOUDHURY, P.; AGRAWAL, D. C. Sol-gel derived hydroxyapatite coatings on titanium substrates. **Surface and Coatings Technology**, v. 206, n. 2–3, p. 360–365, 2011.

DALMÔNICO, G. M. L. et al. Elaboration biphasic calcium phosphate nanostructured powders. **Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio**, v. 54, n. 1, p. 37–43, 2015.

DIAS, A. M. S.; MIRANDA, J. S.; GODOY, G. C. Avaliação da tenacidade à fratura através do ensaio de indentação em pastilhas de metal duro. **Revista Materia**, v. 14, n. 2, p. 869–877, 2009.

DONADEL, K.; FELISBERTO M. D.V.; LARANJEIRA, M. C. M. Preparation and characterization of hydroxyapatite-coated iron oxide particles by spray-drying technique. **Anais da Academia Brasileira de Ciências**, v. 81, p. 179–186, 2009.

EVORA, M. et al. Comparação de Técnicas FTIR de Transmissão, Reflexão e Fotoacústica na Análise de Poliamida-6, Reciclada e Irradiada. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 12, n. 1, p. 60–68, 2002.

FAHAMI, A. et al. Structural insights of mechanically induced aluminum-doped hydroxyapatite nanoparticles by Rietveld refinement. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 25, n. 2, p. 238–247, 2017.

FATHI, M. H.; HANIFI, A. Evaluation and characterization of nanostructure hydroxyapatite powder prepared by simple sol–gel method. **Materials Letters**, v. 61, n. 18, p. 3978–3983, 2007.

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

FRASNELLI, M.; SGLAVO, V. M. Flash sintering of tricalcium phosphate (TCP) bioceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 38, p. 279–285, 2018.

GALDINO, A. G. S.; ZAVAGLIA, C. A. C.; MIRIM, F. M. Titânia Confeccionados Pelo Método Da Esponja Polimérica. **Cerâmica**, v. 58, p. 388–392, 2012.

GARCIA, A.; SPIM, J. A.; SANTOS, C. A. Ensaios dos materiais. Rio de Janeiro, 2008.

GHAEMI, M. H. et al. Zirconia ceramics with additions of Alumina for advanced tribological and biomedical applications. **Ceramics International**, v. 43, n. 13, p. 9746–9752, 2017.

GOMES, L. C. et al. Síntese e caracterização de fosfatos de cálcio a partir da casca de ovo de galinha. **Cerâmica**, v. 58, n. 348, p. 448–452, 2012.

HE, C. R. et al. Effect of alumina on the curvature , Young ' s modulus , thermal expansion coefficient and residual stress of planar solid oxide fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 196, n. 18, p. 7639–7644, 2011.

INUZUKA, M. et al. Hydroxyapatite-doped zirconia for preparation of biomedical composites ceramics. **Solid State Ionics**, v. 172, n. 1–4, p. 509–513, 2004.

JEONG, Y.-H.; CHOE, H.-C.; BRANTLEY, W. A. Hydroxyapatite-silicon film deposited on Ti–Nb–10Zr by electrochemical and magnetron sputtering method. **Thin Solid Films**, v. 620, p. 114–118, 2016.

JIAO, H. et al. Hydrothermal synthesis and properties characterization of barium titanate/hydroxyapatite spherical nanocomposite materials. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 715, p. 73–82, 2017.

JOÃO, C. et al. A simple sol-gel route to the construction of hydroxyapatite inverted colloidal crystals for bone tissue engineering. **Materials Letters**, v. 185, p. 407–410, 2016.

LAYROLLE, P.; ITO, A.; TATEISHI, T. Sol–Gel Synthesis of Amorphous Calcium Phosphate and Sintering into Microporous Hydroxyapatite Bioceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 81, n.6, p. 1421–1428, 1998.

LIU, P. FEI et al. Microstructure and mechanical properties of in-situ grown mullite toughened 3Y-TZP zirconia ceramics fabricated by gelcasting. **Ceramics International**, v. 44, n. 2, p. 1394–1403, 2018.

LÜ, Q. et al. The two-photon excitation of SiO<sub>2</sub> -coated Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> nanoparticles by a near-infrared femtosecond laser. **Nanotechnology**, v. 19, n. 20, p. 205704, 2008.

MANICONE, P. F.; ROSSI IOMMETTI, P.; RAFFAELLI, L. An overview of zirconia ceramics: Basic properties and clinical applications. **Journal of Dentistry**, v. 35, n. 11, p. 819–826, nov. 2007.

MATSUMATO, T. J. et al. Zirconia-hydroxyapatite composite material with micro porous structure. **Dental Materials**, v. 27, n. 11, p. 205–212, 2011.

METOKI, N. et al. Electro-Assisted Deposition of Calcium Phosphate on Self-Assembled Monolayers. *Eletrochimica Acta*, v. 206, p. 400-408, 2016.

METWALLY, S. S.; AHMED, I. M.; RIZK, H. E. Modification of hydroxyapatite for removal of cesium and strontium ions from aqueous solution. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 709, p. 438–444, 2017.

MOBASHERPOUR, I. et al. Synthesis of nanocrystalline hydroxyapatite by using precipitation method. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 430, p. 330–333, 2007.

MOREIRA, E.L.; ARAÚJO, J.C.; MORAES, A. P. D. Análise por difração de raio-x de uma hidroxiapatita carbonatada usando o método de Rietveld. **Revista Matéria**, v. 11, p. 494–502, 2007.

NAGATA, F. et al. Hydrothermal synthesis of hydroxyapatite nanoparticles and their protein adsorption behavior. **Journal of the Ceramic Society of Japan**, v. 121, n. 1417, p. 797–801, 2013.

OTHMAN, R. et al. Effect of calcium precursors and pH on the precipitation of carbonated hydroxyapatite. **Procedia Chemistry**, v. 19, p. 539–545, 2016.

PARK, J. B.; BRONZINO, J. D. **Biomaterials PRINCIPLES AND APPLICATIONS**. CRC PRESS, 2003.

PIERRI, J. J. et al. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> composites coated with hydroxyapatite doped with Ag ions. **Cerâmica**, v. 53, n. 326, p. 160–164, 2007.

PIRES, A. L. R.; BIERHALZ, A. C. K.; MORAES, Â. M. Biomaterials: Types, Applications, and Market. **Química Nova**, v. 38, n. 7, p. 957–971, 2015.

POINERN, G. J. et al. Thermal and ultrasonic influence in the formation of nanometer scale hydroxyapatite bio-ceramic. **International journal of nanomedicine**, v. 6, p. 2083–2095, 2011.

QIU, D.; WANG, A.; YIN, Y. Characterization and corrosion behavior of hydroxyapatite/zirconia composite coating on NiTi fabricated by electrochemical deposition. **Applied Surface Science**, v. 257, n. 5, p. 1774–1778, 2010.

QUINN, G. D. Hardness Testing of Ceramics. *Advanced Materials and Processes*, v.154, n. 2, 1998.

RAHAMAN, M. N.. *Ceramic processing and sintering*. 2 ed. Nova York: Marcel Dekker, 2003.

ROCHA-RANGEL, E. Fracture Toughness Determinations by Means of Indentation Fracture, Nanocomposites with Unique Properties and Applications in Medicine and Industry. Dr. John Cuppoletti (Ed.), ISBN: 978-953-307-351-4, **InTech**, 2011.

RODRIGUES, L. R. et al. Synthesis and characterization of nanocrystalline hydroxyapatite gel and its application as scaffold aggregation. **Materials Research**, v. 15, n. 6, p. 974–980, 2012.

ROJAE, R.; FATHI, M.; RAEISSI, K. Controlling the degradation rate of AZ91 magnesium alloy via sol-gel derived nanostructured hydroxyapatite coating. **Materials Science and Engineering C**, v. 33, n. 7, p. 3817–3825, 2013.

SANTOS, M. L. et al. Síntese de hidroxiapatita pelo método sol-gel utilizando precursores alternativos: Nitrato de cálcio e ácido fosfórico. **Eclética Química**, v. 30, n. 3, p. 29–35, 2005.



SEQUEIRA, S. et al. Development and characterization of zirconia–alumina composites for orthopedic implants. **Ceramics International**, v. 43, n. 1, p. 693–703, 2017.

SHACKELFORD, James F.; DOREMUS, Robert H. **Ceramic and glass materials: structure, properties and processing**. Nova York: Springer, 2008.

SILVA, F. N.; DANTAS, J.; CUNHA, R. B. L.; PALLONE, E. M. J. A.; COSTA, A. C. F. M.. Análise comparativa da estrutura e morfologia de uma zircônia sintetizada por reação de combustão com uma zircônia comercial. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 8.1, p. 51 –54, 2013.

SOCOL, G. et al. Hydroxyapatite thin films synthesized by pulsed laser deposition and magnetron sputtering on PMMA substrates for medical applications. **Materials Science & Engineering B**, v. 169, n. 1–3, p. 159–168, 2010.

SONG, J. et al. Mechanical properties of hydroxyapatite ceramics sintered from powders with different morphologies. v. 528, n. 3, p. 5421–5427, 2011.

SOUZA, S.A. Ensaio mecânicos de materiais metálicos. Fundamentos teóricos e práticos. São Paulo, 1982.

SZCZESÍ, A.; HOŁYSZ, L.; CHIBOWSKI, E. Synthesis of hydroxyapatite for biomedical applications. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 249, p. 321-330, 2017.

VOLKMER, T. M.; SANTOS, L. A. DOS. Influência do tempo de indução nas propriedades de hidroxiapatita porosa obtida por gelcasting de espumas. **Cerâmica**, v. 53, p. 429–435, 2007.

YORUÇ, A. B. H.; AYDINOGLU, A. The precursors effects on biomimetic hydroxyapatite ceramic powders. **Materials Science and Engineering C**, v. 75, p. 934–946, 2017.

YOSHIMURA, H. N. et al. Zircônia parcialmente estabilizada de baixo custo produzida por meio de mistura de pós com aditivos do sistema MgO-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO. **Cerâmica**, v. 53, p. 116–132, 2007.

ZAIN, N. M.; HUSSAIN, R.; KADIR, M. R. A. Surface modification of yttria stabilized

zirconia via polydopamine inspired coating for hydroxyapatite biomineralization. **Applied Surface Science**, v. 322, p. 169–176, 2014.

ZHANG, C. et al. Nano-alumina/hydroxyapatite composite powders prepared by in-situ chemical precipitation. **Ceramics International**, v. 42, n. 1, p. 279–285, 2016.

ZHANG, J. X.; GUAN, R. F.; ZHANG, X. P. Synthesis and characterization of sol-gel hydroxyapatite coatings deposited on porous NiTi alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 509, n. 13, p. 4643–4648, 2011.

ZHOU, H.; LEE, J. Nanoscale hydroxyapatite particles for bone tissue engineering. **Acta Biomaterialia**, v. 7, n. 7, p. 2769–2781, 2011.