



08 a 11 de Outubro de 2018  
Instituto Federal Fluminense  
Búzios - RJ

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

**Marcelo Vitor Ferreira Machado**<sup>1</sup> – [marcelovfmachado@gmail.com](mailto:marcelovfmachado@gmail.com)

**José Brant de Campos**<sup>2</sup> – [brantjose@gmail.com](mailto:brantjose@gmail.com)

**Marilza Sampaio Aguilar**<sup>3</sup> – [marilzasa@oi.com.br](mailto:marilzasa@oi.com.br)

**Vitor Santos Ramos**<sup>4</sup> – [vramos00@gmail.com](mailto:vramos00@gmail.com)

<sup>1</sup>Instituto Federal de Ciência, Educação e Tecnologia Fluminense – Quissamã, RJ, Brasil

<sup>2</sup>Universidade do Estado do Rio de Janeiro – Rio de Janeiro, RJ, Brasil

<sup>3</sup>Universidade Estácio de Sá – Rio de Janeiro, RJ, Brasil

<sup>4</sup>Universidade do Estado do Rio de Janeiro e Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas – Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

**Resumo.** A proposta deste trabalho é determinar uma das mais importantes propriedades mecânicas dos materiais cerâmicos, a dureza. Nosso material de trabalho é uma cerâmica chamada de hidroxiapatita (HAP), neste caso sintetizada usando cascas de ovos de galinha como precursor. Uma vez considerando os parâmetros experimentais de força do indentador e tempo determinados, foram obtidas medidas de microdureza Vickers para novos corpos de prova, tanto para a HAP sintetizada a partir de cascas de ovos de galinha como para a hidroxiapatita comercial para fins de comparação de resultados. A caracterização microestrutural dos materiais, bem como de seus corpos de prova, foi realizada pelos ensaios em microscópio eletrônico de varredura, onde obteve-se o tamanho médio das partículas das hidroxiapatitas (comercial e cascas de ovos de galinha), de difração de raio-X em conjunto com as análises termogravimétricas feitas para os pós e as imagens de microscopia para determinar tamanhos de partículas.

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

## 1. INTRODUÇÃO

Considerando os avanços nas pesquisas em materiais biocompatíveis, a hidroxiapatita (HAP) tem se revelado uma importante alternativa para reparos ósseos e implantes ortodônticos. Por conta de sua similaridade com a fase inorgânica do tecido ósseos e de suas propriedades osteocondutoras (Andrade, 1998), a HAP é um material cerâmico que não apresenta rejeições.

Em geral, uma das características mais importantes das pesquisas com HAP é a busca em melhorar as propriedades mecânicas da HAP sintetizada, obtida através do uso de diferentes métodos químicos e materiais precursors. Referente às medições de microdureza, outras propriedades mecânicas podem ser determinadas a partir destas, Por exemplo, coeficiente de tenacidade à fratura ( $K_{IC}$ ), módulo de elasticidade (E) e a análise dos efeitos do encruamento (Muralithran & Ramesh, 2000), no comportamento plástico.

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

Usando uma prensa hidráulica uniaxial (M. Moutinho – Máquinas Operatrizes, Ferramentas em Geral e Abrasivos, modelo EVA 6052), foram produzidos corpos de prova a partir dos pós das hidroxiapatitas (comercial e sintetizada a partir de cascas de ovo de galinha) aplicando-se uma força de compressão de 4000 kgf durante 20 minutos, ou seja, Para a conformação destes corpos de prova (6 de HAP oriunda de cascas de ovos de galinha e 3 de HAP comercial), utilizou-se uma matriz de aço 4340 com 15,20 mm de diâmetro, totalizando uma tensão média aplicada de aproximadamente 216,25 MPa. Posteriormente, houve o processo de sinterização, o qual ocorreu em um forno Mufla da fabricante Quimis a 1000 °C durante duas horas. Vale salientar ainda que as densidades dos corpos de prova foram determinadas antes e após o processo de sinterização, através da medição das massas e das medidas geométricas dos corpos de prova.

A preparação dos corpos de prova para as medições de microdureza Vickers, consistiu no lixamento das superfícies a serem testadas. Após essa etapa, 36 medidas de microdureza Vickers foram obtidas nas superfícies dos 6 corpos de prova de HAP sintetizada a partir de cascas de ovos de galinha e outras 36 medidas foram obtidas nos 3 corpos de prova de HAP comercial. As medidas foram realizadas em um microdurômetro, marca Panambra modelo Pantec HDX-1000TM.

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

A análise microscópica dos pós das duas HAPs foi realizada afim de determinar o tamanho médio das partículas de cada um dos pós utilizados, o equipamento SEM-FEG, modelo JEOL JSM 7100F, do NanoFab, Laboratório de Nano Fabricação do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da UERJ. As difrações de raios X foram realizadas para evidenciar as fases presentes nas amostras ensaiadas. Os ensaios de difração de raio X realizados neste estudo foram para ambos os pós de hidroxiapatitas (a oriunda de casca de ovo de galinha e a comercial), para os corpos de prova não sinterizados das duas hidroxiapatitas, para os corpos de prova sinterizados e para os sinterizados e ensaiados também destes dois materiais a serem confrontados. As difrações foram realizadas no equipamento PANalytical, modelo XPD X'Pert PRO do Laboratório de Difração de Raios X do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF), já os refinamentos, foram obtidos com auxílio do software TOPAS, o qual usa o método de Rietveld. Para complementar as caracterizações microestruturais, realizou-se uma análise termogravimétrica na termo-balança da marca Netzsch, modelo STA 449 F3 do Laboratório de Análises Térmicas (LAT) do Departamento de Ciências dos Materiais e Metalúrgica da PUC-Rio.

### **3. RESULTADOS**

Os parametros experimentais para os ensaios de microdureza Vickers determinados foram: 200 gf para a força de aplicação do indentador sobre a superfície dos corpos de prova (mostrou uma melhor impressão entre as forças testadas, 50 gf, 100gf) e 15 s para o tempo de indentação de acordo com a norma ASTM C1327 – 08. Após a definição destes parâmetros experimentais, executaram-se as medições de microdureza Vickers nos corpos de prova das HAPs, oriunda de cascas de ovos de galinha e comercial. Naqueles, os resultados obtidos foram:

Média: 35.846 HV

Desvio Padrão: 4.198

Amplitude: 19.347 HV

E em sequência, para a HAP comercial obteve-se:

Média: 40.860 HV

Desvio Padrão: 5.952

Amplitude: 21.503 HV

Nota-se, que a média das medidas feitas nos corpos de prova de HAP de cascas de ovos está contida na dispersão em relação à média dos valores determinados para os corpos de prova de HAP comercial. A maior média dos valores de HAP comercial em relação à média calculada para os valores medidos nos corpos de prova de HAP sintetizada a partir de cascas de ovos de galinha, está associada a uma maior compactação, densidade, daqueles em relação a estes, haja vista, que o tamanho médio das partículas dos pós de HAP comercial são menores do que as de HAP de cascas de ovos de galinha, como pode ser visto adiante.

### 3.1 Gráficos

Os histogramas relacionando o número de medidas (eixo vertical) com as respectivas faixas de valores medidos para microdureza Vickers para cada tipo de HAP (eixo horizontal), estão mostrados a seguir:

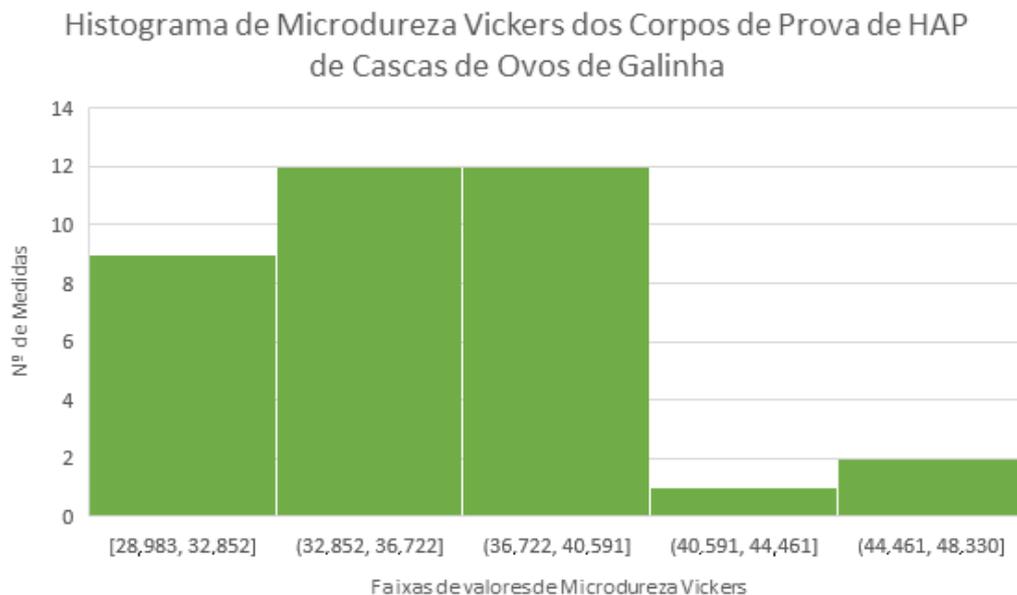


Figura 1: Histograma para HAP de cascas de ovos.

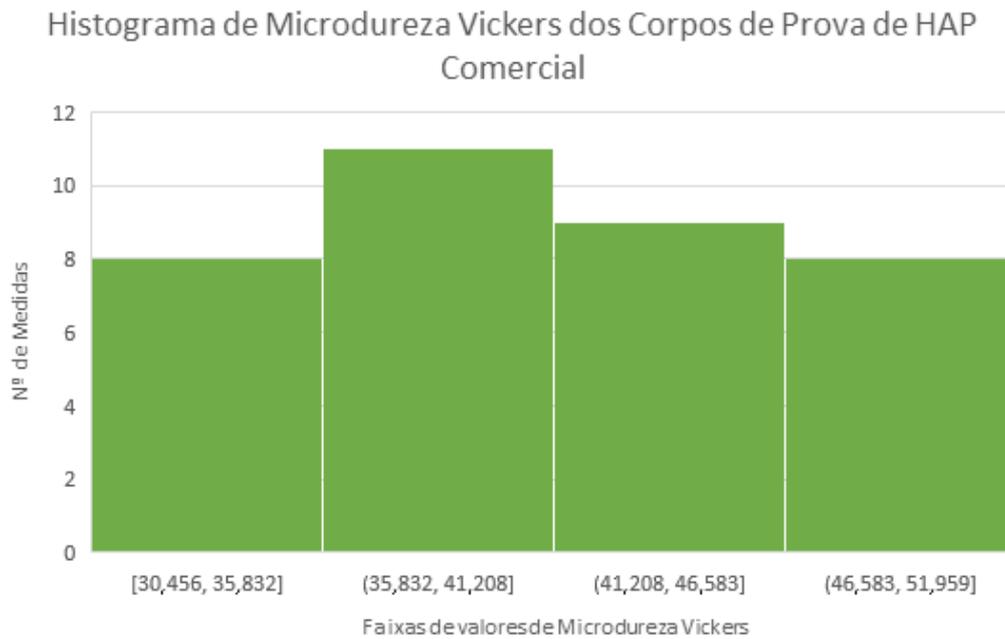


Figura 2: Histograma para HAP comercial.

Alguns dos principais resultados dos ensaios relativos à caracterização microestrutural estão comentados e podem ser vistos abaixo:

A microscopia eletrônica de varredura mostrou que as partículas do pó de HAP comercial são menores que as do pó de HAP de cascas de ovos, o que proporcionou uma maior compactação nos corpos de prova de HAP comercial.

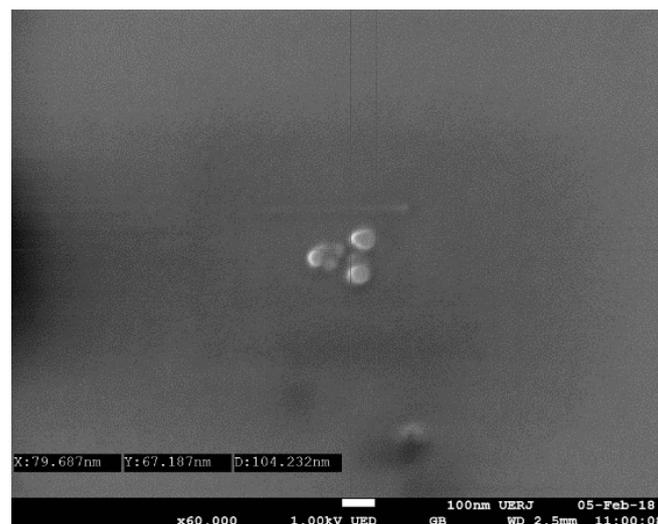


Figura 3 – Tamanho de partícula do pó de HAP comercial.

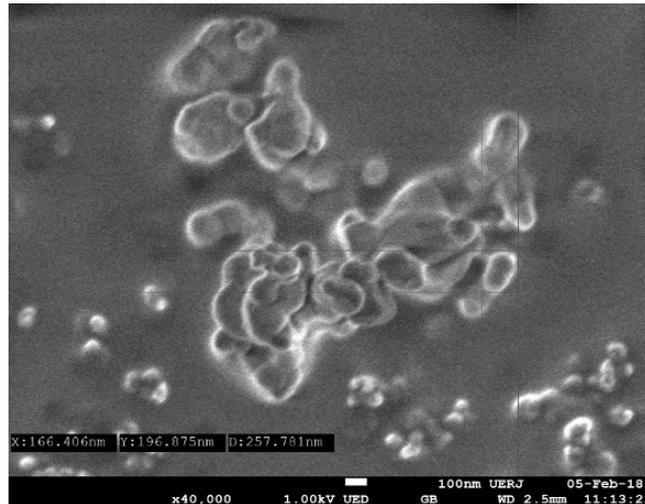


Figura 4 – Tamanho de partícula do pó de HAP de cascas de ovos.

Para a análise da difração de raio-x, destacam-se as fases obtidas a partir dos difratômetros dos corpos de prova de HAP sintetizada a partir de cascas de ovos de galinha sinterizados e ensaiados no microdurômetro e os corpos de prova de HAP comercial sinterizados e ensaiados no microdurômetro. Respectivamente, obteve-se:

Casca de Ovo

HAP = 8,59%

Beta-TCP = 5,61%

Whitiloquita = 85,80%

Comercial

HAP = 39,32%

Beta-TCP = 9,64%

Whitiloquita = 51,04%

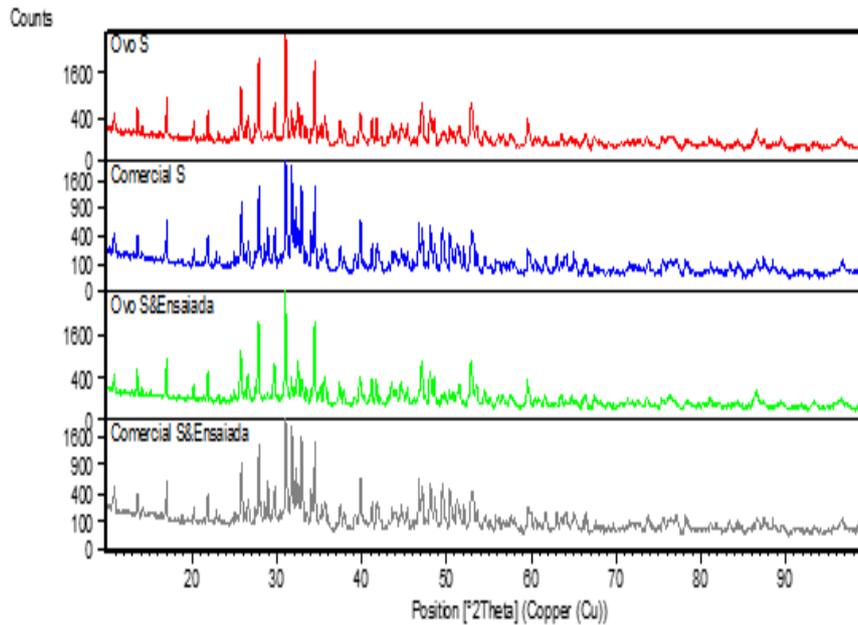


Figura 5 – Comparação entre difratogramas de corpos de prova sinterizados de HAP de casca de ovo de galinha e comercial e corpos de prova sinterizados e ensaiados dos dois materiais.

A análise termogravimétrica realizada com os pós das duas HAPs, mostrou para o pó de hidroxiapatita sintetizada a partir de cascas de ovos de galinha próxima a 100 °C, referente ao processo de vaporização de água que estava presente no material, ou seja, ocorre uma desidratação do material nesta etapa. Posteriormente, observa-se uma perda de massa em torno de 1000 °C, possivelmente associado a adsorção de gases durante essa etapa do teste, levantando a suspeita de que este material seja microporoso. Como há uma acentuada adsorção, a suspeita de microporosidade da hidroxiapatita sintetizada a partir de cascas de ovos de galinha pode vir a ser confirmada por uma análise de BET em um trabalho futuro.

Todas essas características da análise termogravimétrica destacadas acima, podem ser verificadas nos gráficos a seguir, os quais representam a análise para o pó de HAP sintetizada a partir de cascas de ovos de galinha e para o pó de HAP comercial, respectivamente.

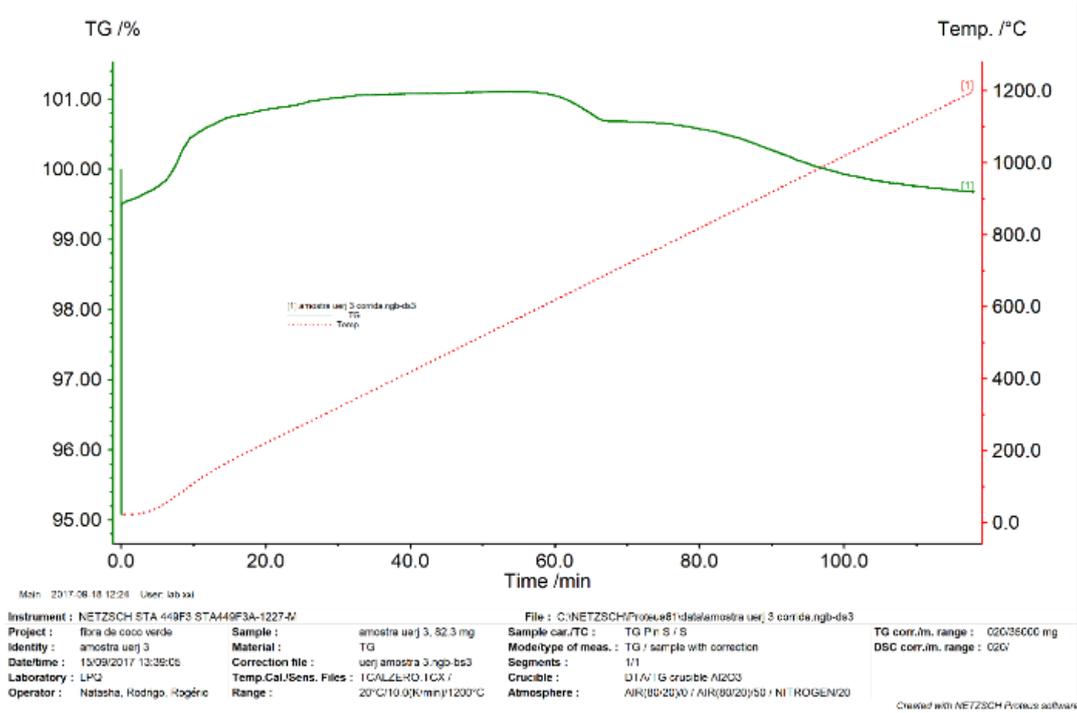


Figura 6 – Análise termogravimétrica do pó de HAP de casca de ovo de galinha.

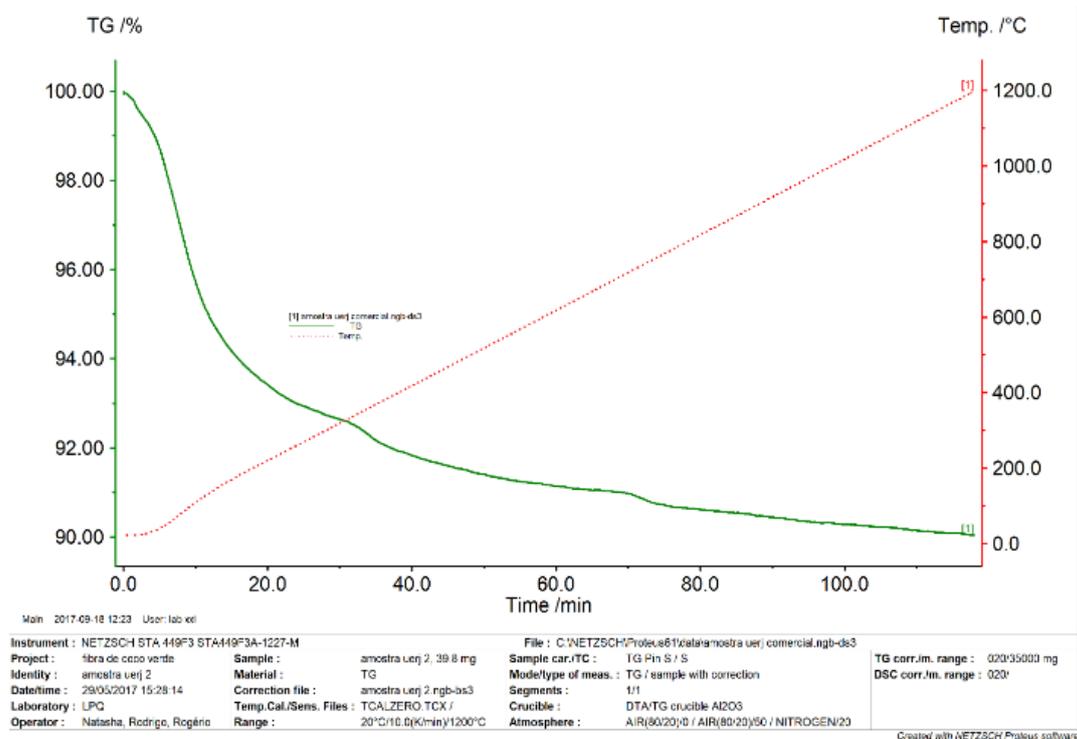


Figura 7 – Análise termogravimétrica do pó de HAP comercial.

## **4 CONCLUSÃO**

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

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

Nota-se uma razoável congruência entre os valores de microdureza Vickers medidos para ambos os materiais, com as médias das medidas diferindo em apenas 12,27%.

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

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

Para a análise termogravimétrica observa-se para a hidroxiapatita comercial uma gradual perda de massa a partir de 100 °C (pó de HAP comercial mostra uma única fase presente) e para a HAP de casca de ovo, um significativo ganho de massa em torno desse mesmo patamar de temperatura com consequente perda de massa a cerca de 1000 °C. Este comportamento distinto, está relacionado às três fases presentes no pó de HAP oriunda de cascas de ovos de

galinha. Além disso, suspeita-se que este último material citado seja microporoso devido a acentuada adsorção de gases em torno de 1000 °C.

### ***Agradecimentos***

Os autores gostariam de agradecer aos professores Francisco José Moura e Rogério Navarro C. de Siqueira do Departamento de Engenharia de Materiais da PUC-Rio e Célio Albano da Costa Neto do Programa de Pós Graduação em Engenharia de Materiais da COPPE/UFRJ.

### **REFERÊNCIAS**

- Andrade, A. L., (1998) “*Synthesis, Characterization, Tests and Use of HAP-91 Obtained from Calcite*”, Dissertação de Mestrado. EQ/UFMG, Belo Horizonte.
- Muralithran, G., Ramesh S., (2000) “*The Effects of Sintering Temperature on the Properties of Hydroxiapatite*” *Ceramics International* 26 221 – 230.
- Zisis, T., Giannakopoulos, A. E. (2011) “*Analysis of Knoop Indentation Strain Hardening Effects*” *International Journal of Solids and Structures* 48 3217 – 3231.
- Marshall, D. B., Lawn B. R. (1979) “*Residual Stress Effects in Sharp Contact Cracking*” *Journal of Materials Science* 14 2001 – 2012.
- Scherrer, S. S., Kelly, J. R., Quinn, G. D., Xu, D. (1999) “*Fracture Toughness of a Dental Porcelain Determined by Fractographic Analysis*” *Dental Materials* 15 342-348.
- Gomes L. C., Di Lello, B. C., Campos, J. B., Sampaio, M. A. (2012) “*Synthesis and Calcium Phosphate Characterization Using Chicken Eggs Shell as Precursor*” *Cerâm. V.* 58 p. 448-452.
- Ferreira, J. R. M., da Rocha, D. N., Louro. L. H. L., Prado da Silva, M. H., (2013) “*Phosphating of Calcium Carbonate for Obtaining Hydroxyapatite from the Ostrich Egg Shell*” *Engineering Materials* v. 587 p. 69-73.
- de Campos, J. B., Sampaio, M. A., Di Lello, B. C. (2009) “*Síntese de Hidroxiapatita Utilizando como Precursor Carbonato de Cálcio de Origem Biológica (1,2,3)*”, Relatório para pedido de patente de síntese de hidroxiapatita.

Sampaio, Maybi Fálker, (2015) “*Fundamentos e Roteiro da Caracterização de Materiais por DRX/MEV-EDS e Aplicação destas Técnicas em um Estudo de Caso: Finos de uma Liga FeCrAC e os Produtos do seu Processamento Químico*”, Dissertação de Mestrado PPG-EM/UERJ, Rio de Janeiro.

Jiang, Y. Y., Zhu, Y. J., Li, H., Zhang, Y. G., Shen, Y. Q., Sun, T. W., Chen, F. (2007) “*Preparation and Enhanced Mechanical Properties of Hybrid Hydrogels Comprising Ultralong Hydroxyapatite Nanowires and Sodium*”, Journal of Colloid and Interface Science 497 266–275.

## **Mechanical and Microstructural Characterization on Commercial and Synthesized by Sol-Gel Method Using Chicken Eggs Shell as Precursor Hydroxyapatite**

**Abstract.** The proposal of this work is determine one of most important mechanical properties of brittle materials, the hardness. Our work brittle material are hydroxyapatite (HAP) synthesized using chicken eggs shells as precursors and commercial hydroxyapatite. Once assuming the experimental parameters to indenter force and time determined, we have measured the Vickers microhardness to HAP synthesized from chicken eggs shell samples and have compared them with Vickers microhardness measures obtained to commercial HAP samples. These microhardness measures are part of mechanical characterization proposal in this research to these two types of hydroxyapatites. Microstructural characterization to these materials and to the samples produced from them, have been achieved using a field emission scanning electron microscope and have obtained the mean size of these HAP particles, using X-ray diffraction and thermogravimetric analysis too.

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