

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA**

ANDRÉ LUIZ CARVALHO DE REZENDE SILVA

Processamento e Caracterização de Ligas de Mg-Zn Obtidas por Moagem de Alta Energia
Visando Aplicações Biomédicas

Lorena
2021

ANDRÉ LUIZ CARVALHO DE REZENDE SILVA

Processamento e Caracterização de Ligas de Mg-Zn Obtidas por Moagem de Alta Energia
Visando Aplicações Biomédicas

Dissertação apresentada à Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Ciências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais na área de concentração de Materiais Convencionais e Avançados.

Orientador: Prof. Dr. Durval Rodrigues Jr.

Versão Corrigida

Lorena
2021

**AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE
TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO,
PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE**

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema
Automatizado da Escola de Engenharia de Lorena,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Silva, André Luiz Carvalho de Rezende
Processamento e caracterização de ligas de Mg-Zn
obtidas por moagem de alta energia visando aplicações
biomédicas. / André Luiz Carvalho de Rezende Silva;
orientador Durval Rodrigues Jr. - Versão
Corrigida. - Lorena, 2021.
202 p.

Dissertação (Mestrado em Ciências - Programa de Pós
Graduação em Engenharia de Materiais na Área de
Materiais Convencionais e Avançados) - Escola de
Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo.
2021

1. Biomateriais . 2. Scaffolds. 3. Ligas de
magnésio. 4. Moagem de alta energia. 5. Moinho spex.
I. Título. II. Rodrigues Jr. , Durval , orient.

À minha avó Idalina.
Amor em plenitude.
À minha mãe Solange.

AGRADECIMENTOS

À *Escola de Engenharia de Lorena, Departamento de Engenharia de Materiais*, espaço de ciência e promoção social.

Ao meu orientador *Prof. Dr. Durval Rodrigues Jr.* por compartilhar e orientar o curso das minhas ações nesta pesquisa.

Ao *Prof. Dr. Paulo Atsushi Suzuki* e à *Profa. Dra. Rosa Ana Conte*, por inspirarem através do conhecimento.

Ao doutorando *Pérsio Mozart Pinto*, grande amigo e parceiro na elaboração e realização deste trabalho.

Aos técnicos e funcionários do DEMAR: *Dainesi, Serginho, Valdir, Sebastião e Braz Carlos*, raros seres humanos.

Aos amigos *Júlio César P. dos Santos, Alexandre Dutra Golanda e Paulo Montagner*.

RESUMO

SILVA, A. L. C. R. **Processamento e caracterização de ligas de Mg-Zn obtidas por moagem de alta energia visando aplicações biomédicas.** 2021. 202p. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2021.

Como uma alternativa aos tradicionais materiais metálicos utilizados como implantes ósseos, é proposto um estudo de misturas do sistema Mg-Zn, Mg-(94 ≤ x ≤ 99%p.)Zn, produzidas por moagem de alta energia. Para o processo de moagem das amostras, álcool isopropílico foi utilizado como agente controlador de processo (ACP) em um moinho SPEX modelo 8000D com jarros e esferas de carbeto de tungstênio. Inicialmente, dois lotes, contendo nove amostras cada, foram produzidos com tempos de moagem de 1, 2 e 4 horas. O lote 1 possuía amostras com frações mássicas de 1, 2 e 3% de Zn. Após as moagens, as contaminações por tungstênio provocadas pelo desgaste das esferas foram cuidadosamente verificadas pelas etapas de pesagem individual de cada esfera e pela determinação de um histórico de suas perdas mássicas. Análises de fluorescência de raios X (FRX) determinaram teores de Zn inferiores aos idealizados, e isto foi atribuído ao processo de transferência das amostras para a secagem. Estas ocorrências conduziram à criação do lote 2, com os mesmos tempos de moagem do lote 1, mas com o dobro das frações mássicas de Zn. Valendo-se do histórico de perdas mássicas das esferas, novas combinações de esferas foram propostas e a FRX confirmou a eliminação desta fonte de contaminação. Os teores de Zn idealizados, agora, também foram atendidos. Pelos difratogramas de raios X (DRX) produzidos, apenas fases vinculadas aos padrões de Mg e Zn surgiram, o mesmo comportamento observado para as amostras do lote 1. Adicionalmente, a ação do álcool isopropílico induziu a aglomeração das partículas de Mg e de picos cristalográficos largos no início do intervalo angular de medição de DRX, relacionados a uma possível amorfização, que se mantiveram mesmo após o processo de secagem das amostras. Assim, para efeito de comparação, um lote 3 foi produzido sem a utilização de qualquer ACP (com frações mássicas de 1, 2 e 3% de Zn e tempo de moagem de 2 horas). As amostras do lote 3 apresentaram reprodutibilidade, teor de zinco aceitável, nenhum teor de contaminação pelo processo, além de suas concentrações nominais não ter apresentado variações quando analisadas por FRX, DRX, MEV e EDS. Apenas uma distribuição granulométrica mais estreita para a amostra de 3%p. Zn foi observada pelo analisador de partículas. Não houve a formação de novas fases.

Palavras-chave: Biomateriais. Ligas de magnésio. Moagem de alta energia. Moinho SPEX. *Scaffolds*.

ABSTRACT

SILVA, A. L. C. R. **Processing and characterization of Mg-Zn alloys produced by high-energy milling aiming biomedical applications.** 2021. 202p. Dissertation (Master of Science) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2021.

As an alternative to the traditional metallic materials used as bone implants, a study of mixtures of the Mg-Zn system, Mg-(94 ≤ x ≤ 99%wt.)Zn, produced by high-energy ball milling is proposed. For the milling process, tungsten carbide jars and balls and isopropyl alcohol as process controlling agent (PCA) were used in a SPEX mill model 8000D. Initially, two batches, containing nine samples each, were produced with milling times of 1, 2 and 4 hours. Batch 1 had samples with 1, 2 and 3 wt.% of Zn. After milling, the tungsten contamination caused by the balls wearing was carefully evaluated by the individual weighing steps of each ball and by determining a record of their mass losses. X-Ray Fluorescence (XRF) analyzes determined Zn levels below those idealized, and this was attributed to the procedure of transferring the samples for drying. These events led to the creation of batch 2, with the same milling times as batch 1, but with twice the mass fractions of Zn. Based on the previous records of mass losses of the spheres, new combinations of spheres were proposed and XRF confirmed the elimination of this source of contamination. The idealized Zn levels had now also been fulfilled. As stated by X-ray diffractograms (XRD), only phases related to the Mg and Zn patterns emerged, the same behavior observed for the samples of batch 1. Additionally, the action of isopropyl alcohol induced the agglomeration of the Mg particles and contributed to wide crystallographic peaks at the beginning of the angular interval of XRD, related to a possible amorphization, which remained even after the drying process of the samples. Thus, for comparison, a batch 3 was created without using any PCA (with 1, 2 and 3 wt.% Zn and a milling time of 2 hours). The batch 3 samples demonstrated reproducibility, acceptable zinc contents, no contamination by the process factors, including that their nominal concentrations did not change when analyzed by XRF, XRD, SEM and EDS. Only a narrower particle size distribution for the sample 3wt.%Zn was observed by the particle size analyzer. There was no formation of new phases.

Keywords: Biomaterials. Magnesium alloys. High-energy milling. SPEX mill. Scaffolds.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1 – A evolução da ciência dos biomateriais e de suas tecnologias | 34 |
| Figura 2 – O equilíbrio dinâmico de absorção e excreção de Mg no corpo humano | 44 |
| Figura 3 – Diagrama de fases do sistema binário Mg-Zn..... | 51 |
| Figura 4 – Diagrama de fases do sistema binário Mg-Zn gerado por CALPHAD | 52 |
| Figura 5 – Ampliação do diagrama de fases apresentado na Figura 4 | 52 |
| Figura 6 – Efeito do impacto das esferas de moagem nas partículas, sendo, (a) partícula frágil e, (b) partícula esférica dúctil | 56 |
| Figura 7 – Morfologia geral dos pós | 59 |
| Figura 8 – Distribuições do tamanho de partícula..... | 60 |
| Figura 9 – Princípio de operação do moinho SPEX..... | 65 |
| Figura 10 – Princípio de operação do moinho planetário..... | 66 |
| Figura 11 – Fluxograma dos processos para a produção do suporte, partindo dos pós preparados até a caracterização da amostra final..... | 69 |
| Figura 12 – <i>Glove-bag</i> utilizada na extração e transferência das amostras..... | 74 |
| Figura 13 – Jarro de amostra do lote 1 após a moagem | 75 |
| Figura 14 – Jarro de amostra do lote 3 após a moagem | 75 |
| Figura 15 – Recuperação do álcool isopropílico e secagem das amostras, sendo (a) a visão geral do processo e a coluna de recuperação e, (b), o erlenmeyer após a secagem | 76 |
| Figura 16 – Variação e perda mássica das esferas no decorrer das moagens das amostras do lote 1 | 77 |
| Figura 17 – Variação e perda mássica das esferas no decorrer das moagens das amostras do lote 2 | 78 |
| Figura 18 – Distribuição do tamanho de partículas do pó de magnésio utilizado como matéria-prima..... | 82 |
| Figura 19 – Distribuição do tamanho de partículas do pó de magnésio segundo certificado de qualidade da empresa fornecedora..... | 82 |
| Figura 20 – Distribuição do tamanho de partículas do pó de zinco utilizado como matéria-prima..... | 83 |
| Figura 21 – Difratograma do magnésio com seus picos característicos utilizado como matéria-prima para obtenção das amostras produzidas via moagem de alta energia..... | 88 |

| | |
|---|-----|
| Figura 22 – Difratoograma do zinco com seus picos característicos utilizado como matéria-prima para obtenção das amostras produzidas via moagem de alta energia..... | 88 |
| Figura 23 – Micrografias das matérias-primas. Trazem em detalhe as partículas de magnésio nas escalas de (a) 2 mm, (b) 200 μm e (c) 50 μm e de zinco, nas escalas de (d) 2 mm, (e) 200 μm e (f) 50 μm | 89 |
| Figura 24 – Mapa dos elementos do pó de magnésio utilizado como matéria-prima, criado por EDS, sendo (a) a sua amostra original e (b) as regiões ricas em magnésio | 91 |
| Figura 25 – Mapa dos elementos do pó de zinco utilizado como matéria-prima, criado por EDS, sendo (a) a sua amostra original e (b) as regiões ricas em zinco | 91 |
| Figura 26 – Comparação entre as frações mássicas reais e ideais de magnésio das amostras do lote 1..... | 93 |
| Figura 27 – Comparação entre as frações mássicas reais e ideais de zinco das amostras do lote 1..... | 94 |
| Figura 28 – Fração mássica porcentual dos contaminantes presentes nas amostras do lote 1 (a úmido) determinada por fluorescência de raios X. | 95 |
| Figura 29 – Comparação entre as massas de contaminantes e a de zinco das amostras do lote 1..... | 96 |
| Figura 30 – Comparação entre as frações mássicas reais e ideais de magnésio das amostras do lote 2..... | 98 |
| Figura 31 – Comparação entre as frações mássicas reais e ideais de zinco das amostras do lote 2..... | 98 |
| Figura 32 – Fração mássica porcentual dos contaminantes presentes nas amostras do lote 2 (a úmido) determinada por fluorescência de raios X. | 99 |
| Figura 33 – Comparação entre as massas de contaminantes e a de zinco das amostras do lote 2..... | 100 |
| Figura 34 – Comparação entre as frações mássicas reais e ideais de magnésio das amostras do lote 3..... | 102 |
| Figura 35 – Comparação entre as frações mássicas reais e ideais de zinco das amostras do lote 3..... | 103 |
| Figura 36 – Fração mássica porcentual dos contaminantes presentes nas amostras do lote 3 (a seco) determinada por fluorescência de raios X | 103 |

| | |
|--|-----|
| Figura 37 – Comparação entre as massas de contaminantes e a de zinco das amostras do lote 3 | 104 |
| Figura 38 – Difractogramas das amostras do lote 1 com teor 1% Zn e fases identificadas | 106 |
| Figura 39 – Difractogramas das amostras do lote 1 com teor 2% Zn e fases identificadas | 107 |
| Figura 40 – Difractogramas das amostras do lote 1 com teor 3% Zn e fases identificadas | 108 |
| Figura 41 – Difractogramas do lote 1 em 3D | 109 |
| Figura 42 – Difractogramas das amostras do lote 1 segundo seus teores de Zn e fases identificadas | 110 |
| Figura 43 – Difractogramas das amostras do lote 1 com tempo de moagem de 1 hora e fases identificadas | 111 |
| Figura 44 – Difractogramas das amostras do lote 1 com tempo de moagem de 2 horas e fases identificadas | 112 |
| Figura 45 – Difractogramas das amostras do lote 1 com tempo de moagem de 4 horas e fases identificadas | 113 |
| Figura 46 – Difractogramas das amostras do lote 1 segundo seus tempos de moagem e fases identificadas | 114 |
| Figura 47 – Difractogramas das amostras do lote 2 com teor 2% Zn e fases identificadas | 115 |
| Figura 48 – Difractogramas das amostras do lote 2 com teor 4% Zn e fases identificadas | 116 |
| Figura 49 – Difractogramas das amostras do lote 2 com teor 6% Zn e fases identificadas | 117 |
| Figura 50 – Difractogramas do lote 2 em 3D | 118 |
| Figura 51 – Difractogramas das amostras do lote 2 segundo seus teores de Zn e fases identificadas | 119 |
| Figura 52 – Difractogramas das amostras do lote 2 com tempo de moagem de 1 hora e fases identificadas | 120 |
| Figura 53 – Difractogramas das amostras do lote 2 com tempo de moagem de 2 horas e fases identificadas | 121 |
| Figura 54 – Difractogramas das amostras do lote 2 com tempo de moagem de 4 horas e fases identificadas | 122 |
| Figura 55 – Difractogramas das amostras do lote 2 segundo seus tempos de moagem e fases identificadas | 123 |
| Figura 56 – Difractogramas das amostras 2% Zn 2h do lote 2 antes (U) e após o processo de secagem (PS)..... | 124 |
| Figura 57 – Difractogramas das amostras 2% Zn 4h do lote 2 antes (U) e após o processo de secagem (PS)..... | 125 |

| | |
|--|-----|
| Figura 58 – Difractogramas das amostras 4% Zn 2h do lote 2 antes (U) e após o processo de secagem (PS) | 126 |
| Figura 59 – Difractogramas das amostras 6% Zn 2h do lote 2 antes (U) e após o processo de secagem (PS) | 127 |
| Figura 60 – Difractogramas do lote 3 em 3D | 128 |
| Figura 61 – Difractogramas sobrepostos do lote 3 | 129 |
| Figura 62 – Comparação entre as amostras 1% Zn 2h dos lotes 1 (a úmido, U) e 3 (a seco, S) | 130 |
| Figura 63 – Comparação entre as amostras 2% Zn 2h dos lotes 1 (a úmido, U) e 3 (a seco, S) | 131 |
| Figura 64 – Comparação entre as amostras 2% Zn 2h dos lotes 1 e 2 (a úmido, U) e 3 (a seco, S) | 132 |
| Figura 65 – Comparação entre as amostras 2% Zn 2h dos lotes 1 e 2 (a úmido, U e pós-secagem, PS), e 3 (a seco, S)..... | 133 |
| Figura 66 – Comparação entre as amostras 3% Zn 2h dos lotes 1 (a úmido, U) e 3 (a seco, S) | 134 |
| Figura 67 – Comparação entre as amostras com tempo de moagem de 2 horas dos lotes 1 (a úmido, U) e 3 (a seco, S) em 3D..... | 135 |
| Figura 68 – Comparação entre as amostras com tempo de moagem de 2 horas dos lotes 1 (a úmido, U) e 3 (a seco, S)..... | 136 |
| Figura 69 – Micrografias das amostras do lote 1 e com fração mássica 1% Zn. Em (a) 2 mm, (b) 200 μ m e (c) 50 μ m a amostra com 1h de moagem; em (d) 2 mm, (e) 200 μ m e (f) 50 μ m, com 2h e, com 4h, (g) 2 mm, (h) 200 μ m e (i) 50 μ m..... | 138 |
| Figura 70 – Micrografias das amostras do lote 1 e com fração mássica 2% Zn. Em (a) 2 mm, (b) 200 μ m e (c) 50 μ m a amostra com 1h de moagem; em (d) 2 mm, (e) 200 μ m e (f) 50 μ m, com 2h e, com 4h, (g) 2 mm, (h) 200 μ m e (i) 50 μ m..... | 140 |
| Figura 71 – Micrografias das amostras do lote 1 e com fração mássica 3% Zn. Em (a) 2 mm, (b) 200 μ m e (c) 50 μ m a amostra com 1h de moagem; em (d) 2 mm, (e) 200 μ m e (f) 50 μ m, com 2h e, com 4h, (g) 2 mm, (h) 200 μ m e (i) 50 μ m..... | 142 |

| | |
|---|-----|
| Figura 72 – Micrografias das amostras do lote 2 e com fração mássica 2% Zn. Em (a) 2 mm, (b) 200 μm e (c) 50 μm a amostra com 1h de moagem; em (d) 2 mm, (e) 200 μm e (f) 50 μm , com 2h e, com 4h, (g) 2 mm, (h) 200 μm e (i) 50 μm | 144 |
| Figura 73 – Micrografias das amostras do lote 2 e com fração mássica 4% Zn. Em (a) 2 mm, (b) 200 μm e (c) 50 μm a amostra com 1h de moagem; em (d) 2 mm, (e) 200 μm e (f) 50 μm , com 2h e, com 4h, (g) 2 mm, (h) 200 μm e (i) 50 μm | 146 |
| Figura 74 – Micrografias das amostras do lote 2 e com fração mássica 6% Zn. Em (a) 2 mm, (b) 200 μm e (c) 50 μm a amostra com 1h de moagem; em (d) 2 mm, (e) 200 μm e (f) 50 μm , com 2h e, com 4h, (g) 2 mm, (h) 200 μm e (i) 50 μm | 148 |
| Figura 75 – Micrografias das amostras do lote 3 e com tempo de moagem de 2 horas. Em (a) 2 mm, (b) 200 μm e (c) 50 μm a amostra com fração mássica 1% Zn; em (d) 2 mm, (e) 200 μm e (f) 50 μm , com 2% Zn e, com 3% Zn, (g) 2 mm, (h) 200 μm e (i) 50 μm | 150 |
| Figura 76 – Regiões da amostra 1% Zn 1h do lote 1 analisadas por EDS | 151 |
| Figura 77 – Mapa dos elementos criado por EDS para a amostra 1% Zn 1h do lote 1, sendo (a) a amostra original e suas regiões ricas em (b) Mg e (c) Zn | 152 |
| Figura 78 – Regiões da amostra 1% Zn 2h do lote 1 analisadas por EDS | 153 |
| Figura 79 – Mapa dos elementos criado por EDS para a amostra 1% Zn 2h do lote 1, sendo (a) a amostra original e suas regiões ricas em (b) Mg e (c) Zn | 154 |
| Figura 80 – Regiões da amostra 1% Zn 4h do lote 1 analisadas por EDS | 155 |
| Figura 81 – Mapa dos elementos criado por EDS para a amostra 1% Zn 4h do lote 1, sendo (a) a amostra original e suas regiões ricas em (b) Mg, (c) Zn e (d) W. | 156 |
| Figura 82 – Regiões da amostra 2% Zn 1h do lote 1 analisadas por EDS | 157 |
| Figura 83 – Mapa dos elementos criado por EDS para a amostra 2% Zn 1h do lote 1, sendo (a) a amostra original e suas regiões ricas em (b) Mg e (c) Zn | 158 |
| Figura 84 – Regiões da amostra 2% Zn 2h do lote 1 analisadas por EDS | 159 |
| Figura 85 – Mapa dos elementos criado por EDS para a amostra 2% Zn 2h do lote 1, sendo (a) a amostra original e suas regiões ricas em (b) Mg e (c) Zn | 160 |
| Figura 86 – Regiões da amostra 2% Zn 4h do lote 1 analisadas por EDS | 161 |
| Figura 87 – Mapa dos elementos criado por EDS para a amostra 2% Zn 4h do lote 1, sendo (a) a amostra original e suas regiões ricas em (b) Mg e (c) Zn | 162 |

| | |
|--|-----|
| Figura 88 – Regiões da amostra 3% Zn 1h do lote 1 analisadas por EDS..... | 163 |
| Figura 89 – Mapa dos elementos criado por EDS para a amostra 3% Zn 1h do lote 1, sendo (a) a amostra original e suas regiões ricas em (b) Mg e (c) Zn..... | 164 |
| Figura 90 – Regiões da amostra 3% Zn 2h do lote 1 analisadas por EDS..... | 165 |
| Figura 91 – Mapa dos elementos criado por EDS para a amostra 3% Zn 2h do lote 1, sendo (a) a amostra original e suas regiões ricas em (b) Mg e (c) Zn..... | 166 |
| Figura 92 – Regiões da amostra 3% Zn 4h do lote 1 analisadas por EDS..... | 167 |
| Figura 93 – Mapa dos elementos criado por EDS para a amostra 3% Zn 4h do lote 1, sendo (a) a amostra original e suas regiões ricas em (b) Mg e (c) Zn..... | 168 |
| Figura 94 – Regiões da amostra 2% Zn 1h do lote 2 analisadas por EDS..... | 169 |
| Figura 95 – Mapa dos elementos criado por EDS para a amostra 2% Zn 1h do lote 2, sendo (a) a amostra original e suas regiões ricas em (b) Mg e (c) Zn..... | 170 |
| Figura 96 – Regiões da amostra 2% Zn 2h do lote 2 analisadas por EDS..... | 171 |
| Figura 97 – Mapa dos elementos criado por EDS para a amostra 2% Zn 2h do lote 2, sendo (a) a amostra original e suas regiões ricas em (b) Mg e (c) Zn..... | 172 |
| Figura 98 – Regiões da amostra 2% Zn 4h do lote 2 analisadas por EDS..... | 173 |
| Figura 99 – Mapa dos elementos criado por EDS para a amostra 2% Zn 4h do lote 2, sendo (a) a amostra original e suas regiões ricas em (b) Mg e (c) Zn..... | 174 |
| Figura 100 – Regiões da amostra 4% Zn 1h do lote 2 analisadas por EDS..... | 175 |
| Figura 101 – Mapa dos elementos criado por EDS para a amostra 4% Zn 1h do lote 2, sendo (a) a amostra original e suas regiões ricas em (b) Mg e (c) Zn..... | 176 |
| Figura 102 – Regiões da amostra 4% Zn 2h do lote 2 analisadas por EDS..... | 177 |
| Figura 103 – Mapa dos elementos criado por EDS para a amostra 4% Zn 2h do lote 2, sendo (a) a amostra original e suas regiões ricas em (b) Mg e (c) Zn..... | 178 |
| Figura 104 – Regiões da amostra 4% Zn 4h do lote 2 analisadas por EDS..... | 179 |
| Figura 105 – Mapa dos elementos criado por EDS para a amostra 4% Zn 4h do lote 2, sendo (a) a amostra original e suas regiões ricas em (b) Mg e (c) Zn..... | 180 |
| Figura 106 – Regiões da amostra 6% Zn 1h do lote 2 analisadas por EDS..... | 181 |
| Figura 107 – Mapa dos elementos criado por EDS para a amostra 6% Zn 1h do lote 2, sendo (a) a amostra original e suas regiões ricas em (b) Mg e (c) Zn..... | 182 |
| Figura 108 – Regiões da amostra 6% Zn 2h do lote 2 analisadas por EDS..... | 183 |
| Figura 109 – Mapa dos elementos criado por EDS para a amostra 6% Zn 2h do lote 2, sendo (a) a amostra original e suas regiões ricas em (b) Mg e (c) Zn..... | 184 |
| Figura 110 – Regiões da amostra 6% Zn 4h do lote 2 analisadas por EDS..... | 185 |

| | |
|---|-----|
| Figura 111 – Mapa dos elementos criado por EDS para a amostra 6% Zn 4h do lote 2, sendo (a) a amostra original e suas regiões ricas em (b) Mg e (c) Zn | 186 |
| Figura 112 – Regiões da amostra 1% Zn 2h do lote 3 analisadas por EDS | 187 |
| Figura 113 – Mapa dos elementos criado por EDS para a amostra 1% Zn 2h do lote 3, sendo (a) a amostra original e suas regiões ricas em (b) Mg e (c) Zn | 188 |
| Figura 114 – Regiões da amostra 2% Zn 2h do lote 3 analisadas por EDS | 189 |
| Figura 115 – Mapa dos elementos criado por EDS para a amostra 2% Zn 2h do lote 3, sendo (a) a amostra original e suas regiões ricas em (b) Mg e (c) Zn | 190 |
| Figura 116 – Regiões da amostra 3% Zn 2h do lote 3 analisadas por EDS | 191 |
| Figura 117 – Mapa dos elementos criado por EDS para a amostra 3% Zn 2h do lote 3, sendo (a) a amostra original e suas regiões ricas em (b) Mg e (c) Zn | 192 |
| Figura 118 – Distribuição do tamanho de partículas da amostra 1% Zn 2h do lote 3..... | 193 |
| Figura 119 – Distribuição do tamanho de partículas da amostra 2% Zn 2h do lote 3..... | 194 |
| Figura 120 – Distribuição do tamanho de partículas da amostra 3% Zn 2h do lote 3..... | 195 |

LISTA DE QUADROS

| | |
|---|----|
| Quadro 1 – Contraindicações para a doação de alógenos | 40 |
| Quadro 2 – Relatos de dispositivos de fixação óssea de Mg ao longo do século XX até os dias atuais. | 41 |
| Quadro 3 – As propriedades mecânicas do osso natural, de ligas de Mg e de outros biomateriais | 42 |
| Quadro 4 – Módulos de Young típicos dos metais destinados a aplicação como implantes | 42 |
| Quadro 5 – O desenvolvimento de ligas médicas de Mg e sua taxa de degradação <i>in vivo</i> . A% representa a porcentagem de fração volumétrica residual. Todas as ligas contribuíram para a formação de tecido ósseo | 46 |
| Quadro 6 – Dados cristalográficos do sistema binário Mg-Zn | 51 |
| Quadro 7 – Morfologia do pó e seu processo geral de obtenção | 59 |
| Quadro 8 – Métodos mais utilizados para a determinação do tamanho de partícula e seus limites de aplicabilidade..... | 61 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|-----|
| Tabela 1 – Os lotes e as características de cada amostra produzida neste trabalho | 72 |
| Tabela 2 – Combinações de esferas utilizadas para a produção do lote 1 | 73 |
| Tabela 3 – Combinações de esferas utilizadas para a produção do lote 2..... | 73 |
| Tabela 4 – Combinações de esferas utilizadas para a produção do lote 3..... | 74 |
| Tabela 5 – Utilização e perda mássica das esferas na produção das amostras do lote 1 | 77 |
| Tabela 6 – Utilização e perda mássica das esferas na produção das amostras do lote 2 | 79 |
| Tabela 7 – Frações mássicas dos elementos encontrados nas amostras das matérias- primas, definidas por fluorescência de raios X..... | 85 |
| Tabela 8 – Principais picos cristalográficos das matérias-primas e de suas fases, ordenados pela intensidade dos seus padrões correspondentes | 87 |
| Tabela 9 – Frações mássicas dos elementos encontrados nas amostras do lote 1 (a úmido) definidas por fluorescência de raios X, organizadas segundo seus tempos de moagem e teores de zinco | 92 |
| Tabela 10 – Frações mássicas dos elementos encontrados nas amostras do lote 2 (a úmido) definidas por fluorescência de raios X, organizadas segundo seus tempos de moagem e teores de zinco | 97 |
| Tabela 11 – Frações mássicas dos óxidos dos elementos encontrados nas amostras do lote 2 (a úmido) definidas por fluorescência de raios X, organizadas segundo seus tempos de moagem e teores de zinco..... | 100 |
| Tabela 12 – Frações mássicas dos elementos encontrados nas amostras do lote 3 (a seco) definidas por fluorescência de raios X, organizadas segundo seus tempos de moagem e teores de zinco | 101 |
| Tabela 13 – Elementos identificados, suas frações mássicas e desvios σ das medições da amostra 1% Zn 1h do lote 1 analisadas por EDS..... | 152 |
| Tabela 14 – Elementos identificados, suas frações mássicas e desvios σ das medições da amostra 1% Zn 2h do lote 1 analisadas por EDS..... | 153 |
| Tabela 15 – Elementos identificados, suas frações mássicas e desvios σ das medições da amostra 1% Zn 4h do lote 1 analisadas por EDS..... | 155 |
| Tabela 16 – Elementos identificados, suas frações mássicas e desvios σ das medições da amostra 2% Zn 1h do lote 1 analisadas por EDS..... | 157 |

| | |
|---|-----|
| Tabela 17 – Elementos identificados, suas frações mássicas e desvios σ das medições da amostra 2% Zn 2h do lote 1 analisadas por EDS | 159 |
| Tabela 18 – Elementos identificados, suas frações mássicas e desvios σ das medições da amostra 2% Zn 4h do lote 1 analisadas por EDS | 161 |
| Tabela 19 – Elementos identificados, suas frações mássicas e desvios σ das medições da amostra 3% Zn 1h do lote 1 analisadas por EDS | 163 |
| Tabela 20 – Elementos identificados, suas frações mássicas e desvios σ das medições da amostra 3% Zn 2h do lote 1 analisadas por EDS | 165 |
| Tabela 21 – Elementos identificados, suas frações mássicas e desvios σ das medições da amostra 3% Zn 4h do lote 1 analisadas por EDS | 167 |
| Tabela 22 – Elementos identificados, suas frações mássicas e desvios σ das medições da amostra 2% Zn 1h do lote 2 analisadas por EDS | 169 |
| Tabela 23 – Elementos identificados, suas frações mássicas e desvios σ das medições da amostra 2% Zn 2h do lote 2 analisadas por EDS | 171 |
| Tabela 24 – Elementos identificados, suas frações mássicas e desvios σ das medições da amostra 2% Zn 4h do lote 2 analisadas por EDS | 173 |
| Tabela 25 – Elementos identificados, suas frações mássicas e desvios σ das medições da amostra 4% Zn 1h do lote 2 analisadas por EDS | 175 |
| Tabela 26 – Elementos identificados, suas frações mássicas e desvios σ das medições da amostra 4% Zn 2h do lote 2 analisadas por EDS | 177 |
| Tabela 27 – Elementos identificados, suas frações mássicas e desvios σ das medições da amostra 4% Zn 4h do lote 2 analisadas por EDS | 179 |
| Tabela 28 – Elementos identificados, suas frações mássicas e desvios σ das medições da amostra 6% Zn 1h do lote 2 analisadas por EDS | 181 |
| Tabela 29 – Elementos identificados, suas frações mássicas e desvios σ das medições da amostra 6% Zn 2h do lote 2 analisadas por EDS | 183 |
| Tabela 30 – Elementos identificados, suas frações mássicas e desvios σ das medições da amostra 6% Zn 4h do lote 2 analisadas por EDS | 185 |
| Tabela 31 – Elementos identificados, suas frações mássicas e desvios σ das medições da amostra 1% Zn 2h do lote 3 analisadas por EDS | 187 |
| Tabela 32 – Elementos identificados, suas frações mássicas e desvios σ das medições da amostra 2% Zn 2h do lote 3 analisadas por EDS | 189 |
| Tabela 33 – Elementos identificados, suas frações mássicas e desvios σ das medições da amostra 3% Zn 2h do lote 3 analisadas por EDS | 191 |

| | |
|--|-----|
| Tabela 34 – Dados granulométricos das matérias-primas e das amostras do lote 3 obtidos pelo MASTERSIZER 3000E..... | 196 |
|--|-----|

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

| | |
|--------------------------------|--|
| ACP/PCA | Agente controlador de processo |
| AISI | <i>American Iron and Steel Institute</i> |
| Al ₂ O ₃ | Alumina |
| ASTM | <i>American Society for Testing and Materials</i> |
| CAD | <i>Computer aided design</i> – Desenho assistido por computador |
| CaO | Óxido de cálcio |
| CNC | <i>Computer numerical control</i> – Controle numérico computadorizado |
| DRX | Difratometria de raios X |
| Dv (10) | Diâmetro máximo de partícula que contém 10% do volume da distribuição granulométrica |
| Dv (50) | Diâmetro máximo de partícula que contém 50% do volume da distribuição granulométrica |
| Dv (90) | Diâmetro máximo de partícula que contém 90% do volume da distribuição granulométrica |
| e ⁻ | Elétron livre |
| EDS | <i>Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy</i> – Espectroscopia de raios X por energia dispersiva |
| ELI | <i>Extra Low Interstitial</i> – Intersticiais extra baixos (controlados) |
| FHS | <i>Forged High Strength</i> – Forjado de alta resistência |
| FRX | Fluorescência de raios X |
| HAp | Hidroxiapatita |
| hc | Estrutura cristalina hexagonal compacta |
| <i>In vitro</i> | Processo realizado fora de um sistema vivo, em ambiente controlado |
| <i>In vivo</i> | Processo realizado dentro de um sistema vivo |

| | |
|-------------------------------|---|
| JCPDS | <i>Joint Committee on Powder Diffraction Standards</i> |
| L | Líquido |
| L1 | Lote de amostras 1 |
| L2 | Lote de amostras 2 |
| L3 | Lote de amostras 3 |
| LVM | <i>Low Vacuum Melt</i> – Fusão em baixo vácuo |
| $m_{AGESPAC}$ | Massa das partículas do agente espaçante |
| $m_{pó}$ | Massa do pó da matriz |
| m_{verde} | Massa da pré-forma do arcabouço |
| Mg^{2+} | Íon de magnésio |
| MgO | Óxido de magnésio |
| Mg(OH) ₂ | Hidróxido de magnésio |
| Na ₂ O | Óxido de sódio |
| ND | Não definido (a) |
| OH ⁻ | Íon hidróxido |
| P | Quando se refere ao elemento químico, fósforo. Quando da produção de suportes, porosidade. |
| P ₂ O ₅ | Pentóxido de difósforo |
| $\rho_{AGESPAC}$ | Densidade das partículas do agente espaçante |

| | |
|-------------------------|---|
| $\rho_{PÓ}$ | Densidade do pó da matriz |
| ρ_{verde} | Densidade a verde da pré-forma do arcabouço |
| PEEK | <i>Polyether ether ketone</i> - Poli(éter-éter-cetona) |
| PEG | <i>Polyethylene glycol</i> – Polietilenoglicol |
| PGA | <i>Poly(glycolic acid)</i> – Ácido poliglicólico |
| PLGA | <i>Poly(lactic-co glycolic acid)</i> – Poli(ácido láctico)-co-(ácido glicólico) |
| PLLA | <i>Poly(L-lactic acid)</i> – Poli (ácido L-láctico) |
| PMMA | <i>Poly(methyl methacrylate)</i> – Poli(metacrilato de metila) |
| PS | <i>Amostra após o processo de secagem</i> |
| PVA | <i>Polyvinyl alcohol</i> – Poli(álcool polivinílico) |
| RM | Resistência mecânica |
| <i>Scaffold</i> | Suporte poroso ou arcabouço |
| SPEX | Moinho da marca SPEX |
| <i>Stress shielding</i> | Isolamento mecânico ou blindagem mecânica |
| Sw | Largura de uma distribuição granulométrica |
| S | Amostra produzida a seco |
| SiO ₂ | Sílica |
| TCP | <i>Tricalcium phosphate</i> – Fosfato tricálcico |
| U | Amostra produzida a úmido, antes do processo de secagem |
| $V_{AGESPAÇ}$ | Volume das partículas do agente espaçante |
| V_{ARC} | Volume do arcabouço |

| | |
|----------------------|--|
| V_{PORO} | Volume do poro |
| $V_{PREFORMA}$ | Volume total da pré-forma do arcabouço |
| V_{verde} | Volume da pré-forma do arcabouço |
| WC | Carbeto de tungstênio |
| ZnO | Óxido de zinco |
| 1h | Tempo de moagem de 1 hora. |
| 2h | Tempo de moagem de 2 horas |
| 3D | Modelo tridimensional |
| 4h | Tempo de moagem de 4 horas |
| $X\% \text{ Zn } Yh$ | X representa a fração mássica do elemento zinco; Y representa o tempo de moagem em horas. |

SUMÁRIO

| | |
|---|----|
| 1 INTRODUÇÃO | 27 |
| 1.1 Considerações iniciais | 27 |
| 1.2 Motivação..... | 28 |
| 1.3 Justificativas | 29 |
| 2 OBJETIVOS..... | 30 |
| 2.1 Objetivos gerais..... | 30 |
| 2.2 Objetivos específicos..... | 30 |
| 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA..... | 31 |
| 3.1 Biomateriais | 31 |
| 3.1.1 Definições..... | 31 |
| 3.1.2 Gerações | 32 |
| 3.1.3 Biocompatibilidade | 35 |
| 3.2 Enxertos naturais no tratamento de fraturas ósseas..... | 37 |
| 3.2.1 Limitações dos enxertos naturais | 38 |
| 3.3 Ligas de magnésio..... | 40 |
| 3.3.1 Propriedades mecânicas | 43 |
| 3.3.2 Desafios e soluções | 44 |
| 3.3.3 Ligas de Mg-Zn..... | 49 |
| 3.4 Produção de pós | 53 |
| 3.4.1 Definições..... | 53 |
| 3.4.2 Caracterização do pó | 58 |
| 3.4.3 Moagem de alta energia | 62 |
| 3.4.4 Moinho SPEX | 64 |
| 3.4.5 Resultados da utilização do moinho SPEX..... | 65 |
| 3.5 Reatividade do magnésio metálico com álcool isopropílico | 67 |
| 4 MATERIAIS E MÉTODOS | 69 |
| 4.1 Materiais utilizados neste projeto..... | 69 |
| 4.2 Preparação dos pós precursores nas composições de interesse | 70 |
| 4.3 Moagem de alta energia das misturas dos pós | 70 |
| 4.4 Caracterizações após a moagem..... | 79 |
| 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO | 81 |
| 5.1 Caracterização das matérias-primas | 81 |
| 5.1.1 Distribuição granulométrica..... | 81 |
| 5.1.2 Fluorescência de raios X (FRX)..... | 84 |

| | |
|--|-----|
| 5.1.3 Difractometria de raios X (DRX)..... | 85 |
| 5.1.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)..... | 89 |
| 5.1.5 Espectroscopia de energia dispersiva (EDS)..... | 90 |
| 5.2 Caracterização das amostras após a moagem..... | 92 |
| 5.2.1 Fluorescência de raios X (FRX)..... | 92 |
| 5.2.1.1 Primeiro lote (L1) – 1, 2 e 3% Zn a úmido..... | 92 |
| 5.2.1.2 Segundo lote (L2) – 2, 4 e 6% Zn a úmido..... | 96 |
| 5.2.1.3 Terceiro lote (L3) – 1, 2 e 3% Zn a seco..... | 101 |
| 5.2.2 Difractometria de raios X (DRX)..... | 105 |
| 5.2.2.1 Considerações iniciais..... | 105 |
| 5.2.2.2 Primeiro lote (L1) – 1, 2 e 3% Zn a úmido..... | 105 |
| 5.2.2.2.1 Comparação por teor de Zn..... | 105 |
| 5.2.2.2.1.1 Amostras com fração mássica 1% Zn..... | 105 |
| 5.2.2.2.1.2 Amostras com fração mássica 2% Zn..... | 107 |
| 5.2.2.2.1.3 Amostras com fração mássica 3% Zn..... | 108 |
| 5.2.2.2.1.4 Conclusão influência do teor de Zn..... | 109 |
| 5.2.2.2.2 Comparação por tempo de moagem..... | 111 |
| 5.2.2.2.2.1 1 hora..... | 111 |
| 5.2.2.2.2.2 2 horas..... | 112 |
| 5.2.2.2.2.3 4 horas..... | 113 |
| 5.2.2.2.2.4 Conclusão influência do tempo de moagem..... | 114 |
| 5.2.2.3 Segundo lote (L2) – 2, 4 e 6% Zn a úmido..... | 115 |
| 5.2.2.3.1 Comparação por teor de Zn..... | 115 |
| 5.2.2.3.1.1 Amostras com fração mássica 2% Zn..... | 115 |
| 5.2.2.3.1.2 Amostras com fração mássica 4% Zn..... | 116 |
| 5.2.2.3.1.3 Amostras com fração mássica 6% Zn..... | 117 |
| 5.2.2.3.1.4 Conclusão influência do teor de Zn..... | 118 |
| 5.2.2.3.2 Comparação por tempo de moagem..... | 119 |
| 5.2.2.3.2.1 1 hora..... | 119 |
| 5.2.2.3.2.2 2 horas..... | 120 |
| 5.2.2.3.2.3 4 horas..... | 121 |
| 5.2.2.3.2.4 Conclusão influência do tempo de moagem..... | 122 |
| 5.2.2.4 Pós-secagem..... | 123 |
| 5.2.2.4.1 Comparação 2% 2h – Lote 2..... | 123 |
| 5.2.2.4.2 Comparação 2% 4h – Lote 2..... | 125 |

| | |
|--|-----|
| 5.2.2.4.3 Comparação 4% 2h – Lote 2 | 126 |
| 5.2.2.4.4 Comparação 6% 2h – Lote 2 | 127 |
| 5.2.2.5 Terceiro lote (L3) – 1, 2 e 3% Zn a seco | 128 |
| 5.2.2.5.1 Comparação amostras lote 3..... | 128 |
| 5.2.2.5.2 Comparação L1-L3 1% 2h | 129 |
| 5.2.2.5.3 Comparação L1-L3 2% 2h | 131 |
| 5.2.2.5.4 Comparação L1-L2-L3 2% 2h | 132 |
| 5.2.2.5.5 Comparação L1-L2-L3-Pós secagem 2% 2h..... | 133 |
| 5.2.2.5.6 Comparação L1-L3 3% 2h | 134 |
| 5.2.2.5.7 Comparação L1-L3 2h..... | 135 |
| 5.2.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) | 137 |
| 5.2.3.1 Primeiro lote (L1) – 1, 2 e 3% Zn a úmido | 137 |
| 5.2.3.1.1 Amostras com fração mássica 1% Zn | 137 |
| 5.2.3.1.2 Amostras com fração mássica 2% Zn | 139 |
| 5.2.3.1.3 Amostras com fração mássica 3% Zn | 141 |
| 5.2.3.2 Segundo lote (L2) – 2, 4 e 6% Zn a úmido | 143 |
| 5.2.3.2.1 Amostras com fração mássica 2% Zn | 143 |
| 5.2.3.2.2 Amostras com fração mássica 4% Zn | 145 |
| 5.2.3.2.3 Amostras com fração mássica 6% Zn | 147 |
| 5.2.3.3 Terceiro lote (L3) – 1, 2 e 3% Zn a seco..... | 149 |
| 5.2.4 Espectroscopia de energia dispersiva (EDS)..... | 151 |
| 5.2.4.1 Primeiro lote (L1) – 1, 2 e 3% Zn a úmido | 151 |
| 5.2.4.1.1 Amostras com fração mássica 1% Zn | 151 |
| 5.2.4.1.2 Amostras com fração mássica 2% Zn | 156 |
| 5.2.4.1.3 Amostras com fração mássica 3% Zn | 162 |
| 5.2.4.2 Segundo lote (L2) – 2, 4 e 6% Zn a úmido | 168 |
| 5.2.4.2.1 Amostras com fração mássica 2% Zn | 168 |
| 5.2.4.2.2 Amostras com fração mássica 4% Zn | 174 |
| 5.2.4.2.3 Amostras com fração mássica 6% Zn | 180 |
| 5.2.4.3 Terceiro lote (L3) – 1, 2 e 3% Zn a seco..... | 186 |
| 5.2.5 Distribuição granulométrica das amostras do lote 3 | 193 |
| 6 CONCLUSÃO | 197 |
| REFERÊNCIAS..... | 199 |

1 INTRODUÇÃO

1.1 Considerações iniciais

Diferentes técnicas têm sido desenvolvidas para aumentar a resposta de cura e preencher defeitos ósseos. Diferentes tipos de fatores de crescimento, células progenitoras, enxertos naturais (auto, alo e xeno) e arcabouços biológicos e sintéticos (*scaffolds*), são alguns exemplos.

A limitação das técnicas atuais, em especial daquelas mais utilizadas como os autógenos e os alógenos (enxertos ósseos retirados do próprio receptor e de outros doadores humanos, respectivamente) restringem sua aplicação clínica. Desvantagens como tratamentos de longa duração, oferta limitada, riscos de transmissão de doenças e infecções, são fatores limitantes a estas técnicas. Como alternativa, a abordagem da engenharia de tecidos pode oferecer uma nova solução para a produção de substitutos ósseos para uso clínico, sendo a mais nova opção aos tradicionais enxertos e superando muitas de suas limitações.

Existem vários biomateriais para regeneração óssea, como o colágeno derivado ósseo, a matriz óssea decalcificada, a fibrina, cerâmicas ósseas, titânio, etc. Enxertos substitutos ósseos cerâmicos e poliméricos são, em sua maioria, osteocondutivos, mas são deficientes em osteoindução. Outros problemas podem ser as taxas inapropriadas de degradação e propriedades mecânicas inferiores. (BIGHAM-SADEGH; ORYAN, 2014)

Dessa maneira, parece sensata a busca por materiais que sejam biomimetizantes (que copiem o comportamento do osso antes da fratura), possuam porosidade adequada para assegurar o suprimento de nutrientes e elementos essenciais à vida, degradem em taxas apropriadas, sejam absorvidos pelo organismo do receptor e se adequem às solicitações mecânicas ao qual o sistema que estará integrado porventura receba. Para atender a essas necessidades, ligas de magnésio são aplicadas como peças reabsorvíveis seguras, de baixa densidade, resistentes e de ótima fixação, sendo o desenvolvimento destas ligas a proposta central do presente trabalho. (ANDANI *et al.*, 2019)

1.2 Motivação

Campana *et al.* (2014) definem um substituto ósseo como “um material sintético, inorgânico ou uma combinação orgânica e biológica, que pode ser inserida para o tratamento de um defeito ósseo em oposição ao uso de um osso autógeno ou alógeno”.

Na categoria sintética, os biomateriais são divididos majoritariamente em cerâmicos, poliméricos e metálicos. Biomateriais cerâmicos são conhecidos pela sua biocompatibilidade e bioatividade, mas são frágeis para aplicações que exijam resistência mecânica. Os materiais poliméricos são biocompatíveis e biodegradáveis, mas possuem propriedades mecânicas inferiores. A alternativa, então, são os biomateriais metálicos. Titânio, magnésio e suas ligas demonstram uma combinação de propriedades mecânicas excelentes, além da biocompatibilidade. Suas aplicações clínicas poderão aumentar quando a taxa de degradação puder ser controlada e sua integridade mecânica puder ser garantida para o tempo necessário. Sua limitação está relacionada com o elevado módulo de elasticidade, resultando num nível de tensão menor transmitido, por um longo período, para o tecido ósseo adjacente, o que pode causar reabsorção óssea do mesmo – este efeito é conhecido como *stress shielding*. Com a estrutura porosa, no entanto, a incompatibilidade entre os módulos de elasticidade do implante metálico e do tecido ósseo hospedeiro pode ser reduzida. (ARIFVIANTO; ZHOU, 2014)

Biomateriais porosos com um tamanho de poro maior do que 400 μm parecem ser benéficos para a angiogênese. Os vasos sanguíneos fornecem as células e nutrientes necessários para a formação óssea e o crescimento dentro do biomaterial poroso através da rede de poros interconectada. Quando o espaço vazio é claramente definido, os vasos sanguíneos crescerão de uma forma controlada, enquanto uma arquitetura interna aleatória leva a uma rede descontrolada de vasos sanguíneos. É nítido que uma estrutura bem vascularizada é importante para a formação de um novo osso. (BOBBERT; ZADPOOR, 2017)

A principal barreira para o desenvolvimento de novos materiais é o complicado ambiente *in vivo*, que possui profundas interações com os tipos celulares implantados. (BIGHAM-SADEGH; ORYAN, 2014)

O magnésio não é usado em sua forma pura, valendo-se da associação a elementos como Sr, Zn e Zr, além de terras-raras, mas poucos elementos de liga numa matriz de magnésio parecem ser apropriados para utilização no corpo humano. Destes, citam-se o cálcio, o

manganês e o zinco, e, em menor fração, elementos de terras raras. (ANDANI *et al.*, 2019; GU *et al.*, 2012)

O zinco é uma escolha apropriada, pois é amplamente utilizado no funcionamento de centenas de enzimas, induzindo a formação óssea e inibindo a reabsorção óssea. Quando adicionado em até 3% em peso, há um aumento na resistência mecânica. (CHEN *et al.*, 2014) Outro benefício do zinco é o aumento da resistência à corrosão em ligas de Mg. A fase intermetálica de MgZn precipita até 3% em peso de adição de Zn em Mg. (NAYAK *et al.*, 2015)

A conversão comercial das ligas de magnésio para avanços clínicos é limitada pela falta de aplicações claras, metodologia de projeto e estratégias de fabricação para as peças médicas previstas, o que impele ao desenvolvimento de novas ligas, de novas formas de produção e de caracterização, que são a proposta deste trabalho. (ANDANI *et al.*, 2019)

1.3 Justificativas

Muitos materiais são utilizados atualmente como substitutos ósseos, mas nenhum deles reúne todas as características exigidas para esta função, pois critérios como os da biocompatibilidade e da absorção *in situ* sem a liberação de resíduos tóxicos nem sempre são atendidos.

Dessa maneira, buscando superar as deficiências dos materiais hoje utilizados, este trabalho se valerá da moagem de alta energia para a produção de misturas de magnésio e zinco, misturas estas que surgem como alternativa aos produtos tradicionais. As amostras contendo as partículas metálicas do pó foram produzidas por moagem de alta energia e, preferencialmente, a úmido, utilizando álcool isopropílico como agente controlador de processo. No decorrer desta rota de processamento, técnicas de caracterização identificarão a evolução composicional e microestrutural das misturas, além do possível surgimento de novas fases.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivos gerais

Essa pesquisa busca o desenvolvimento de misturas de Mg-($94 \leq x \leq 99\%$ p.)Zn para aplicações biomédicas por meio da utilização de moagem de alta energia (*high-energy ball milling*).

2.2 Objetivos específicos

Será verificado, neste trabalho, a formação e a estabilidade de fases durante e após o processo de moagem. Os pós moídos serão caracterizados para avaliação da distribuição de partículas com granulômetro a laser, seguido de caracterizações por difratometria de raios X, fluorescência de raios X e microscopia eletrônica de varredura durante a etapa de moagem.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Biomateriais

3.1.1 Definições

Um biomaterial pode ser definido como qualquer material usado para a criação de dispositivos que substituem uma parte ou uma função de um corpo de uma maneira segura, econômica e fisiologicamente aceitável. Naturais ou sintéticos em contato íntimo com o tecido vivo, biomateriais servem como matrizes para formação de tecido, além de fornecerem propriedades superficiais essenciais que promovem adesão celular, proliferação e diferenciação, além de resistência mecânica e osteocondutividade. (TEVLIN *et al.*, 2014). Já Williams (1999), define um biomaterial como um material incapaz de viver, desenvolver-se ou crescer, utilizado em um dispositivo médico com o objetivo de interagir com os sistemas biológicos. Estas definições somam-se às muitas formas de perceber um mesmo conceito, expresso de diferentes formas. Em contraste, um material biológico é um material como um osso, a pele ou uma artéria, produzido por um sistema biológico. Materiais artificiais que simplesmente estão em contato com a pele, como dispositivos auditivos ou próteses de membros, não são incluídos em nossa definição de biomateriais pois a pele age como uma barreira ao mundo exterior. (PARK; LAKES, 2007).

O uso de biomateriais e o desenvolvimento de implantes são especialmente importantes para a engenharia de enxertos ósseos, pois estes precisam fornecer suporte mecânico durante o reparo ósseo e aspecto bioativo para a formação óssea. De forma a obter as propriedades mecânicas ótimas e alta biocompatibilidade, vários materiais têm sido desenvolvidos para adquirir propriedades integradas dos componentes individuais. (BIGHAM-SADEGH; ORYAN, 2014)

A “ciência dos biomateriais” é o estudo físico e biológico dos materiais e as suas interações com o meio biológico. Tradicionalmente, o mais intenso desenvolvimento e investigação têm sido direcionado a síntese dos biomateriais, a sua otimização, caracterização, teste e a biologia das interações entre material e hospedeiro. A maioria dos biomateriais introduz uma reação biológica estereotipada e não específica. Um esforço atual considerável é dirigido para o desenvolvimento de superfícies desenvolvidas que podem provocar reações

rápidas e altamente precisas com células e proteínas, criadas para uma aplicação específica. (RATNER *et al.*, 2004)

De fato, uma definição essencial complementar para o entendimento do objetivo (i.e., dirigida a aplicações específicas) da ciência dos biomateriais é o da “biocompatibilidade”. Biocompatibilidade é a habilidade de desenvolvimento de um material a uma resposta apropriada do hospedeiro em uma aplicação específica. Exemplos de respostas apropriadas ao hospedeiro incluem a resistência a coagulação, resistência a colonização bacteriana e a cura normal, sem complicações. Exemplos de aplicações específicas incluem a membrana de hemodiálise, o cateter urinário ou a prótese substitutiva a uma articulação. Perceba que uma membrana de hemodiálise pode estar em contato com o sangue do paciente por 3 horas, um cateter pode ser inserido por uma semana, e uma prótese pode ficar em contato ao longo da vida do paciente. (RATNER *et al.*, 2004)

Este conceito geral de biocompatibilidade foi estendido recentemente para uma abordagem ampla chamada engenharia de tecidos na qual processos *in vitro* e *in vivo* são tratados pela seleção cuidadosa condições celulares, de materiais, metabólicas e biomecânicas para regenerar tecidos funcionais. (RATNER *et al.*, 2004) Os potenciais benefícios de usar uma análise de engenharia de tecidos que inclui a criação de biomateriais incluem a redução de doenças do doador, diminuição do tempo de cirurgia, menor dificuldade técnica de reparo e, o mais importante, a habilidade de reprodução similar ao microambiente *in vivo* do desenvolvimento normal ósseo. (TEVLIN *et al.*, 2014).

3.1.2 Gerações

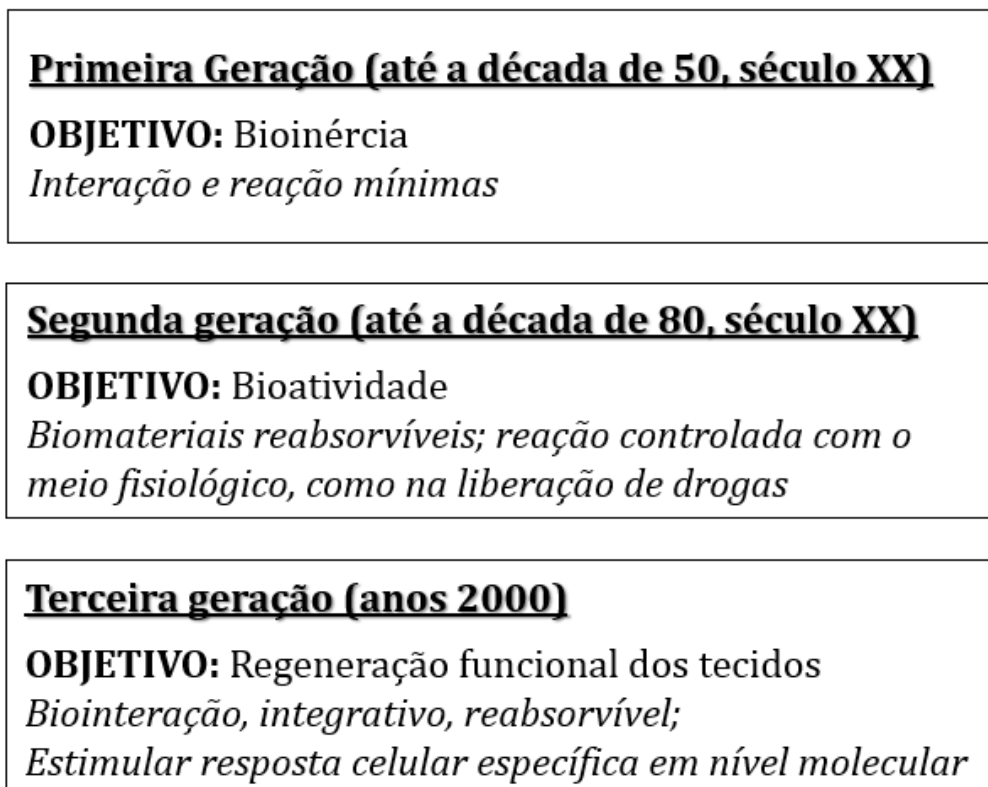
A investigação e o desenvolvimento de biomateriais têm sido estimulados e atualizados por uma evolução lógica da biologia celular e molecular, pela ciência dos materiais, pela engenharia, e por um entendimento das interações dos materiais com o meio fisiológico. Este desenvolvimento tem permitido que a evolução dos conceitos das interações entre tecidos e biomateriais evoluam através de três estágios, sobrepondo o tempo, ainda que cada estágio tenha um objetivo distinto. (RATNER *et al.*, 2004)

O objetivo do desenvolvimento precoce dos biomateriais e o uso em uma ampla variedade de aplicações foi o de alcançar uma combinação aplicável de propriedades funcionais

para atender adequadamente àqueles do tecido substituído sem uma resposta deletéria do hospedeiro. A “primeira geração” dos biomateriais modernos (iniciada em meados do século XX) usada amplamente sem especificações claras, foram materiais industriais não desenvolvidos diretamente para aplicação médica. Eles foram selecionados graças a uma combinação desejável de propriedades físicas específicas para o uso clínico, e buscavam ser bioinertes (i.e., provocam mínima resposta dos tecidos hospedeiros). (RATNER *et al.*, 2004)

Na sequência, a tecnologia permitiu e certas aplicações foram beneficiadas pela “segunda geração” de biomateriais que foram destinadas a provocar uma reação controlada nos tecidos nos quais foram implantados, de maneira a induzir uma vantagem terapêutica desejada. Nos anos 80, materiais bioativos estavam em uso clínico em cirurgias ortopédicas e dentárias como em várias composições de cerâmicas e materiais vítreos bioativos, em aplicações de liberação controlada e localizada de fármacos e em dispositivos para falhas cardíacas. Esta entrega controlada de fármacos é agora capaz de fornecer um amplo espectro de componentes (e.g., para um tumor, um vaso sanguíneo adoecido ou para os alvéolos pulmonares) em uma aplicação única ou ao longo do tempo. A segunda geração de biomateriais, também incluía o desenvolvimento de biomateriais reabsorvíveis com várias taxas de degradação ajustadas às exigências de uma aplicação desejada. Assim, a discreta interface entre o local do implante e o tecido hospedeiro poderia ser eliminada no longo prazo, pois o material estranho seria definitivamente degradado pelo hospedeiro e substituída por tecidos. (RATNER *et al.*, 2004)

Figura 1 – A evolução da ciência dos biomateriais e de suas tecnologias.



Fonte: Adaptado de Ratner *et al.* (2004)

Com as superfícies modificadas e arquiteturas internas personalizadas para aplicações específicas, a “terceira geração” de biomateriais busca estimular reações altamente precisas com proteínas e células ao nível molecular. Estes materiais fornecem uma fundação científica para o projeto molecular de *scaffolds* (em Português, arcabouço), que poderiam servir como base para a células *in vitro* para implantação subsequente ou especificamente atrair células funcionais endógenas (próprias do corpo) *in vivo*. Um conceito fundamental é que o *scaffold* pode conter componentes específicos e formação estrutural que controla a formação de tecidos, de uma maneira análoga a comunicação entre células e padronizando durante o desenvolvimento embriológico. (RATNER *et al.*, 2004) O *scaffold*, portanto, fornece um espaço tridimensional para a adesão celular e para o crescimento interno, sendo implantado no local do defeito. O *scaffold* gradualmente degrada *in vivo*, enquanto o novo tecido cresce direccionalmente nos *scaffolds* com a proliferação celular, para atingir o objetivo da reconstrução do tecido ósseo com defeito. Em geral, um suporte ósseo *scaffold* ideal deveria ter tamanho de poro similar àquele do osso natural, variando de dezenas a centenas de microns.

Sob a premissa de manter uma resistência mecânica suficiente, ele exige alta porosidade e uma estrutura de poros interconectados, já que copiar o ambiente permite uma melhor transferência de nutrientes e remoção de resíduos (YANG *et al.*, 2019). A transição entre a segunda e terceira gerações de biomateriais é exemplificada pelos avanços na entrega controlada de fármacos ou de outras moléculas biologicamente ativas. (RATNER *et al.*, 2004)

A engenharia de tecidos é, portanto, um termo amplo que descreve uma série de ferramentas na interface das ciências biomédicas e de engenharia que usam células vivas ou atraem células endógenas para auxiliar a formação ou regeneração do tecido, e, assim, produzir benefício terapêutico ou de diagnóstico. No paradigma mais frequente, células são semeadas em um *scaffold* composto de polímero sintético ou de material natural (colágeno ou um tecido quimicamente tratado), um tecido é maturado *in vitro*, e o produto é implantado na localização anatômica apropriada como uma prótese (RATNER *et al.*, 2004).

3.1.3 Biocompatibilidade

Como o objetivo definitivo da utilização de biomateriais é a melhoria da saúde humana pela restauração da função dos tecidos vivos naturais e órgãos no corpo, é essencial entender as relações entre as propriedades, funções, e estruturas de materiais biológicos. Assim, três aspectos do estudo dos biomateriais podem ser desejados: materiais biológicos, materiais para implantes e a interação entre os dois no corpo. (PARK; LAKES, 2007)

O sucesso de um biomaterial ou de um implante é altamente dependente de três fatores principais: as propriedades e a biocompatibilidade do implante, a condição de saúde do receptor e a competência do cirurgião que implanta e monitora o seu progresso. É fácil entender as exigências para um implante ao examinar as características que um substituto ósseo para utilização óssea deve atender para estabilizar uma fratura femoral após um acidente. (PARK; LAKES, 2007) Estas são:

1. Aceitação do substituto ósseo pela superfície do tecido, i.e., biocompatibilidade (este é um termo amplo, e inclui os itens 2 e 3);
2. Aceitação farmacológica (não-tóxico, não-alergênico, não-imunogênico, não-cancerígeno, etc.);
3. Quimicamente inerte e estável (degradação desprezível);
4. Resistência mecânica adequada;
5. Resistência a fadiga adequada;
6. Morfologia adequada;
7. Massa e densidade corretas;
8. Relativamente barato, reproduzível e de fácil fabricação e processamento para sua produção em larga escala.

Algumas vantagens, desvantagens e aplicações de quatro grupos de materiais sintéticos utilizados para implantes são trazidas abaixo:

Cerâmica bioativa e vidros

Cerâmicos são os biomateriais mais comumente utilizados; eles são atrativos para o reparo de fraturas ósseas pois possuem resistência à compressão e abundante oferta (NGUYEN; BURG, 2014). Arcabouços biocerâmicos possuem perfil de resistência mecânica similar aqueles dos ossos corticais, enquanto polímeros são, em sua maioria, similares em densidade aos ossos canceloso. (TEVLIN *et al.*, 2014)

Substitutos ósseos sintéticos cerâmicos são baseados na hidroxiapatita e fosfatos tricálcicos, usados largamente na prática clínica. Biomimetizantes baseados na hidroxiapatita são a evolução da tradicional e contém íons (carbonatos, Si, Sr, F, Mg) que imitam a hidroxiapatita natural. (CAMPANA *et al.*, 2014)

Biocerâmicas de fosfato de cálcio são candidatas promissoras na engenharia óssea, pois estes compostos refletem a química e estrutura dos componentes minerais nativos da estrutura óssea extracelular. Entretanto, limitações existem em regiões de carregamento mecânico, já que são frágeis e não suportam esforços em tração. (TEVLIN *et al.*, 2014).

Polímeros naturais e sintéticos

Usados por possuírem degradação controlável, biocompatibilidade e facilidade de processamento. Estes arcabouços são degradados por hidrólise e gradualmente reabsorvidos, permitindo que o tecido hospedeiro retorne a sua funcionalidade. Polímeros biodegradáveis podem ser divididos em 2 categorias: naturais, como polissacarídeos e proteínas; sintéticos, como o ácido poliláctico. (TEVLIN *et al.*, 2014) Polímeros são comparativamente mais versáteis que cerâmicos no processamento, manufatura e manipulação. (NGUYEN; BURG, 2014) Desvantagens, portanto, são as suas pobres resistências mecânicas, deformação com o tempo e a possibilidade de degradação. (PARK; LAKES, 2007)

Metais

Metais atualmente em uso clínico incluem o ouro (Au), o aço inoxidável, a liga de cobalto-cromo (Co-Cr) e o titânio (Ti). Metais são aloplastos inertes: eles não se integram com os tecidos adjacentes e nem induzem uma nova formação óssea, o que é necessário para o sucesso no longo prazo. (TEVLIN *et al.*, 2014)

Metais biodegradáveis podem ter propriedades mecânicas superiores aos polímeros biodegradáveis. Em particular, ligas de magnésio possuem propriedades mecânicas muito similares àquelas dos ossos, ainda que mantenham a habilidade a se degradarem naturalmente quando inseridas em um ambiente aquoso. (TEVLIN *et al.*, 2014)

Compósitos

Quando há a união de dois ou mais materiais, na forma de copolímeros, blendas poliméricas ou compósitos polímero-cerâmicos. Ao se desenvolver um sistema copolimérico, cada polímero pode oferecer as melhores qualidades, equilibrando a temperatura e transição vítrea e o potencial de degradação. (TEVLIN *et al.*, 2014)

3.2 Enxertos naturais no tratamento de fraturas ósseas

O tratamento de reparo de pacientes, sofrendo de cura óssea lenta ou incompleta (não-uniões) e defeitos ósseos, mais utilizado atualmente é a aplicação de enxerto ósseo. (CAMPANA *et al.*, 2014; HO-SHUI-LING *et al.*, 2018) O enxerto ósseo é largamente utilizado pois é de fácil uso e manuseio, oferece segurança, vantagens de tempo e de custo operatório e adaptabilidade a uma variedade de desafios clínicos. (CAMPANA *et al.*, 2014)

Enxertos ósseos (autógeno, alógeno e xenógeno), cerâmicos (hidroxiapatita, sulfato de cálcio, etc.), entre outras classes são categorias de substitutos ósseos. (CAMPANA *et al.*, 2014) Quanto às categorias de enxertos ósseos, tem-se:

Autógenos

É o enxerto que utiliza tecido ósseo obtido do mesmo indivíduo que receberá a doação. O osso pode ser colhido de ossos não essenciais, como a crista ilíaca ou a fíbula, o queixo, as costelas, a mandíbula e mesmo partes do crânio. (CAMPANA *et al.*, 2014)

Alógeno ou homógeno

O banco biológico ósseo de alógenos oferece uma alternativa adequada ao osso autógeno (do próprio paciente), sendo também derivado de humanos. O osso do alógeno pode ser coletado tanto de doadores vivos (como aqueles que passaram pela cirurgia de substituição total do quadril) ou de doadores mortos e deve ser processado dentro de um banco de tecido ósseo. (CAMPANA *et al.*, 2014) Tem sido usado com sucesso em operações ortopédicas graças a sua excelente osteocondutividade e abundante disponibilidade. (BIGHAM-SADEGH; ORYAN, 2014)

O tecido ósseo deve ser colhido sob condições estéreis. A recuperação cadavérica dos enxertos é preferível quando feita dentro de 12h da morte do doador, de forma a minimizar o risco de contaminação bacteriana. (MISHRA *et al.*, 2017)

Xenógeno ou heterógeno

Substitutos ósseos do tipo xenógeno têm origem a partir de outras espécies que não a humana, como ossos bovinos, que podem ser congelados a seco (preservados por congelamento rápido e alto vácuo) ou removendo seus minerais e proteínas. (CAMPANA *et al.*, 2014)

3.2.1 Limitações dos enxertos naturais

Ainda que os enxertos naturais sejam comuns no tratamento ósseo de fraturas, desvantagens surgem na utilização de todos, como, por exemplo, os tratamentos prolongados (POLYZOIS *et al.*, 2014) no uso de autógenos, alógenos e xenógenos.

Desvantagens associadas aos autógenos são seu suprimento limitado de volume ósseo que pode ser colhido da porção ilíaca e, na sequência, transplantado para o local do dano (HO-

SHUI-LING *et al.*, 2018; PAULO *et al.*, 2017), danos a novos nervos, eventual dor persistente e novas fraturas. (BIGHAM-SADEGH; ORYAN, 2014)

Alógenos possuem o potencial risco de infecção, transmissão de doença e resposta imune. Adicionalmente, são inferiores na promoção de regeneração óssea quando comparados com autógenos, pois exigem processamento, esterilização e preservação antes de serem usados. (BIGHAM-SADEGH; ORYAN, 2014). O Quadro 1 apresenta as contraindicações dos alógenos.

Relatórios, como os de Honeybul e Ho (2012) e Lethaus *et al.* (2014), sugerem que problemas decorrentes da cranioplastia com ossos congelados podem ser mais comuns do que previamente aventados. Honeybul e Ho (2012) conduziu uma análise retrospectiva de todos os pacientes submetidos a intervenções cirúrgicas cranianas descompressivas em hospitais da Austrália ocidental entre 2004 e 2010. De um total de 156 pacientes submetidos a uma cranioplastia autóloga, houve uma incompatibilidade em 45 pacientes (29%), em 13 pacientes (8,5%) desenvolveram uma infecção que exigiu a remoção do enxerto ósseo e 22 pacientes (14,1%) desenvolveram sintomas clínicos ou sinais relacionados a reabsorção do implante.

Lethaus *et al.* (2014) verificaram o histórico de sucesso da reconstrução em cranioplastias com implantes personalizados de biomateriais, comparando 17 pacientes com implantes de titânio e PEEK (poli(éter-éter-cetona)) com 16 pacientes do grupo de controle com enxertos ósseos. O estudo constatou que a taxa de complicação e de reoperação foram significativamente inferiores para os pacientes com implantes de biomateriais (5,9%, 1 paciente, contra 7 pacientes com enxerto ósseo, 43,8%), bem como o tempo de permanência no hospital (6,4 contra 13,6 dias com enxerto ósseo), confirmando que a utilização de implantes personalizados de biomateriais deveria ser o tratamento de escolha.

Por fim, dados compilados por Piitulainen *et al.* (2015) de 10 anos de registros médicos na Finlândia revelam que a sobrevivência nos 3 anos seguintes a cranioplastia do subgrupo submetido ao implante autógeno foi menor do que aquela com subgrupos de materiais sintéticos. A principal descoberta deste estudo, portanto, foi a de que após a reconstrução óssea do crânio com osso autogênico, a seção óssea implantada foi removida em 40% dos casos. Baseado nestes resultados, conclui-se que a cranioplastia com materiais sintéticos mostra resultados finais mais promissores comparada com os autógenos. (HONEYBUL; HO, 2012; LETHAUS *et al.*, 2014; PIITULAINEN *et al.*, 2015).

Quadro 1 – Contraindicações para a doação de alógenos.

| Principais condições clínicas que impedem a doação de alógenos | |
|---|--|
| Idade inferior a 18 anos | Icterícia |
| Administração recente de vacina | Lepra/Hanseníase |
| Infecção sistêmica ou generalizada | Histórico de tuberculose |
| Exposição à radiação | Histórico de HIV/AIDS, Hepatite B e C, Sífilis |
| Uso crônico de esteroides | Doenças autoimunes |
| Uso de drogas narcóticas | Doenças metabólicas ósseas |
| Tumores malignos | Doenças neurológicas crônicas |
| Diabetes | |

Fonte – Adaptado de Mishra *et al.* (2017).

3.3 Ligas de magnésio

O magnésio é raramente utilizado para aplicações em engenharia sem estar associado a ligas com outros metais. Os fatores chave que dominam a metalurgia física das ligas são a sua estrutura hexagonal e o fato que seu diâmetro atômico (0,320 nm) que satisfaz um amplo espectro de elementos solúveis. Alumínio, zinco, cério, prata, tório, ítrio e zircônio são exemplos de elementos distintos que estão presentes em ligas comerciais. (POLMEAR, 2005)

Magnésio pode ser configurado para formar um implante resistente capaz de ser preparado para ser reabsorvido seguindo o processo esperado de cura do osso ferido, que dura, em média, de 2 a 3 meses. Se o processo de cura for bem-sucedido, não haverá a necessidade de cirurgia para a remoção do dispositivo de fixação, reduzindo o risco, o desconforto e o custo ao paciente. Caso não caminhe da forma esperada, apenas assim surgirá a necessidade cirúrgica. (ANDANI *et al.*, 2019)

Dispositivos de fixação óssea incluem, principalmente, parafusos, pinos, placas, etc., que desempenham um papel de consolidação durante o reparo ósseo. Peças de fixação óssea feitas de aço 316 L ou de ligas de Ti possuem um módulo de Young muito maior daquele encontrado no osso natural (como mostrado nos Quadros 3 e 4), resultando num nível de tensão menor transmitido para o tecido ósseo adjacente por um longo período, o que pode causar reabsorção óssea do mesmo. Este efeito é conhecido como “*stress shielding*”. Como resultado,

patologias como a osteoporose podem ocorrer em função de uma estimulação mecânica insuficiente. Quando o Mg é utilizado, sua resistência mecânica favorável (seu módulo de elasticidade é próximo ao do osso, como exposto no Quadro 3) garante um suporte mecânico adequado no estágio inicial, e então sofre uma degradação dinâmica à medida que sua capacidade de suportar cargas gradualmente diminui. A capacidade de suportar cargas do tecido ósseo no local da fratura aumenta gradualmente, ao invés de saltar diretamente para a estimulação de tensão no nível fisiológico, o que conduz a cura e a modelagem do novo tecido ósseo. (YANG *et al.*, 2019)

A aplicação clínica de dispositivos de fixação óssea de Mg pode ser rastreada de volta ao início do século XX, com vários casos típicos relatados, como mostrado pelo Quadro 3.

Quadro 2 – Relatos de dispositivos de fixação óssea de Mg ao longo do século XX até os dias atuais.

| Ano | Pesquisador ou grupo de pesquisa | Evento |
|-------------|----------------------------------|--|
| 1900 | Payr | Primeiro relato de utilização de Mg comercialmente puro em uma cirurgia músculo-esquelética |
| 1906 | Lambott | Pinos de Mg aplicados em 4 pacientes que sofreram fraturas |
| 1932 | Lambott | Placa de Mg com 6 parafusos de aço para estabilizar fratura de tíbia |
| 1933 ~ 1934 | Verbrugge | Parafusos e placas de Mg-Al-Zn para tratar fratura de uma criança |
| 1938 | McBride | Parafusos de Mg-Mn para tratar fratura |
| 1948 | Troitskii e Tritrin | Placas e parafusos de Mg-Cd utilizados em cirurgias de 34 pacientes |
| 1948 ~ 2010 | - | Sem relatos clínicos de implantes ortopédicos de Mg ou de suas ligas |
| 2013 | Lee <i>et al.</i> | Parafusos de MgCaZn para tratamento de fratura de rádio em 53 pacientes |
| 2016 | Zhao <i>et al.</i> | Parafusos de Mg comercialmente puro no tratamento de necrose femoral em 24 pacientes |
| 2019 | Chen <i>et al.</i> | Parafusos de Mg comercialmente puro para tratamento de necrose femoral em pacientes de 17 anos |

Fonte: Adaptado de Yang *et al.* (2019)

Quadro 3 – As propriedades mecânicas do osso natural, de ligas de Mg e de outros biomateriais.

| Materiais | Densidade (g/cm³) | Módulo de Young (GPa) | Resistência a compressão (MPa) | Resistência a fratura (MPa.m^{1/2}) |
|-----------------------|-------------------------------------|------------------------------|---------------------------------------|--|
| Osso cortical | 1,8 – 2,1 | 7 – 20 | 130 – 180 | 3 – 6 |
| Ligas Mg | 1,79 – 2,0 | 35 – 45 | 100 – 200 | 15 – 35 |
| Ligas Ti (α) | 4,2 – 4,5 | 110 – 120 | 750 - 1110 | 55 – 115 |
| Ligas Co | 8,3 – 9,2 | 230 | 450 – 1000 | ND |
| Aço 316L | 8,0 | 193 | 190 | 50 – 200 |
| Tântalo | 16,7 | 186 – 191 | ND | ND |
| HAp | 3,1 | 80 – 110 | 0,03 – 0,3 | 0,6 – 1,0 |
| TCP | ND | 24 – 39 | 2 – 3,5 | 0,3 – 1,0 |
| PEEK | 1,29 | 3 – 4 | 95 | ND |
| PLGA | 1,2 – 1,3 | 1,4 – 2,8 | 41,4 – 55,2 | ND |

Fonte: Adaptado de Yang *et al.* (2019)

Quadro 4 – Módulos de Young típicos dos metais destinados a aplicação como implantes.

| Materiais | Designações Comercial (ASTM) | Condição | Módulo de Young (GPa) |
|------------------|--|--------------------------------|------------------------------|
| Aço inoxidável | 316L Fundido (F745) | Recozido | 190 |
| | | Recozido | 190 |
| | 316L (F56, F138, F139) AISI 316 LVM (F55) | 30% Trabalhado a frio | 190 |
| | | Forjado a frio | 190 |
| Ligas Co-Cr | Haynes-Stellite 21 (F75) | Recozido | 210 |
| | FHS (F799) | Forjado a quente | 210 |
| | Haynes-Stellite 21 (F90) | Recozido | 210 |
| | | 44% Trabalhado a frio | 210 |
| | MP35N (F562) | Forjado a quente | 232 |
| | | Trabalhado a frio, envelhecido | 232 |
| Ligas Ti | Titânio Puro (F67) | 30% Trabalhado a frio | 110 |
| | | Forjado e recozido | 116 |
| | ELI Ti-6Al-4V (F136) | Forjado, trabalhado a quente | 116 |

Fonte: Adaptado de Ratner *et al.* (2004).

3.3.1 Propriedades mecânicas

O Mg comercialmente puro e suas ligas são designadas como um biometal revolucionário, explicado por sua elevada resistência mecânica específica com um adequado módulo de Young, degradabilidade natural, boa compatibilidade e propriedade osteopromotiva. (YANG *et al.*, 2019)

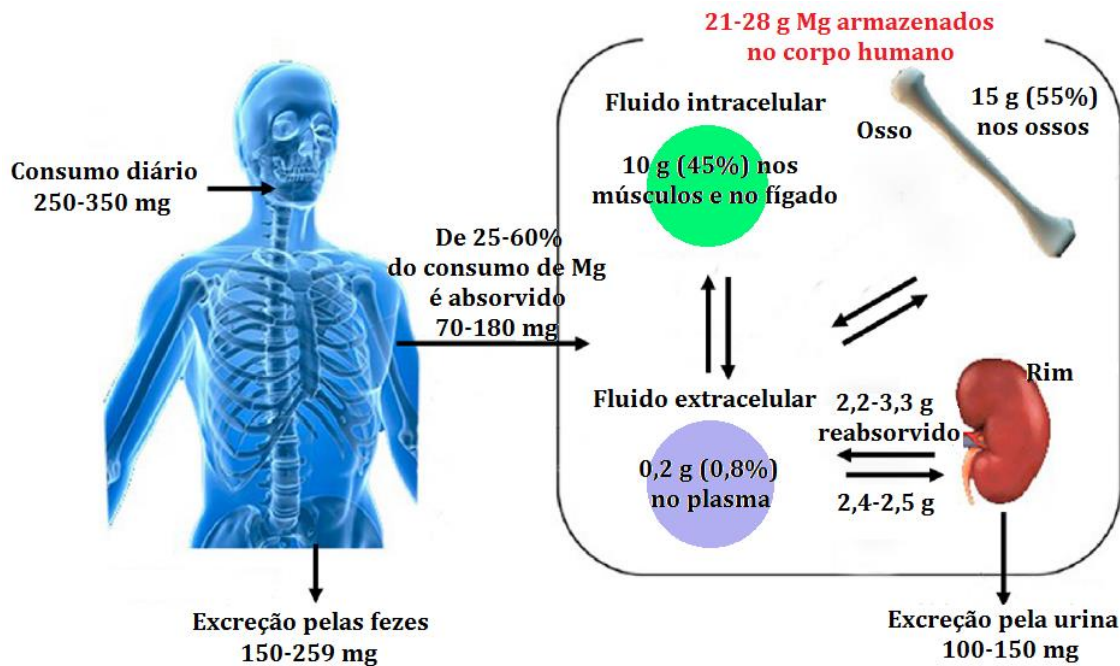
O Mg comercialmente puro e suas ligas exibem um módulo de Young (por volta de 45 GPa) similar a de um osso humano (15 – 30 GPa), o que pode reduzir o “*stress shielding*” (perda de densidade óssea por consequência da remoção da tensão habitual óssea em razão de um implante) (ANDANI *et al.*, 2019) durante a transferência de carga na interface osso-implante. Sua densidade de 1,79g/cm³ é bem próxima a de um osso humano. 1,75g/cm³. Metais tradicionais destinados a aplicações médicas, como ligas de titânio (Ti), aço 316L e a liga Co-Cr possuem um módulo de Young muito superior àquele de um osso natural, ainda que possuam excelente resistência mecânica. Outros materiais como os biopolímeros poli(éter-éter-cetona) (PEEK), ácido polilático (PLLA), ácido poliglicólico (PGA) e as biocerâmicas hidroxiapatita (HAp), fosfato tricálcico (TCP) exibem resistência mecânica reduzida, como observado no Quadro 3. Assim, a plasticidade, resistência a deformação e o tratamento de superfície das ligas de Mg são também favoráveis, resultando em um fácil controle do processo e de esterilização. (YANG *et al.*, 2019)

Descartadas as propriedades mecânicas favoráveis, Mg e suas ligas são capazes de degradarem completamente *in vivo*, revelando uma degradação característica atraente (Figura 2). É esperado que implantes ósseos de Mg não forneçam apenas apoio mecânico estável num estágio preliminar à implantação, mas, também, gradualmente degradem-se quando da restauração do defeito do tecido ósseo, atingindo perfeitamente a seu propósito clínico como substitutos temporários. Os biometais sem degradabilidade requerem uma segunda cirurgia de remoção, o que aumenta o fardo de dor e gastos financeiros adicionais ao paciente. (YANG *et al.*, 2019)

O produto da degradação, essencialmente íon Mg, não revela nenhuma toxicidade para o tecido humano. O Mg é o quarto mineral mais abundante no corpo humano, agindo como um elemento essencial na construção dos ossos e dos tecidos moles. Um adulto saudável armazena de 21 a 28 gramas de Mg para a manutenção de suas funções regulares. Quando em excesso, os

íons de Mg são transportados pelo sistema circulatório e excretados imediatamente pela urina, não causando quaisquer efeitos adversos. (YANG *et al.*, 2019)

Figura 2 – O equilíbrio dinâmico de absorção e excreção de Mg no corpo humano.



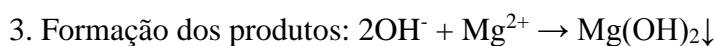
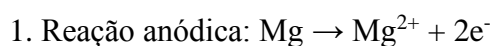
Fonte: Adaptado de Yang *et al.* (2019)

3.3.2 Desafios e soluções

Infelizmente, estudos anteriores *in vivo* demonstraram que as ligas de Mg mostram uma taxa de degradação muito rápida para atender às exigências do reparo ósseo, embora, geralmente, a maioria das observações revelam que a degradação *in vivo* é mais lenta daquela medida *in vitro* – dentre estas observações, citam-se as de Bowen *et al.* (2015) e Hiromoto *et al.* (2015).

Bowen *et al.* (2015), buscando determinar a diferença quantitativa entre a cinética de corrosão *in vitro* e *in vivo*, fios de magnésio comercialmente puros foram corroídos *in vivo* em aortas abdominais de ratos por um período de 5 a 32 dias e, *in vitro*, por até 14 dias. Ao final do estudo, comparadas com as taxas *in vivo*, as taxas de penetração *in vitro* foram superiores por um fator entre 1,2 a 1,9 (0,2 ±). (BOWEN *et al.*, 2015)

Em estudo que também avaliava o comportamento em corrosão *in vitro* e *in vivo*, Hiromoto *et al.* (2015) compararam amostras de magnésio revestidas com hidroxiapatita e, outras, com fosfato de octacálcio ($\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), precursor da hidroxiapatita. Uma camada de tecido fibroso fino foi formada *in vivo*, indicando que os revestimentos de hidroxiapatita e de fosfato de octacálcio eliminaram a corrosão e a reação a um corpo estranho. Já *in vitro*, houve a liberação de íons de Mg. (HIROMOTO *et al.*, 2015) Esta degradação característica acelerada é fortemente relacionada às suas propriedades eletroquímicas. O Mg é extremamente ativo com um potencial padrão de eletrodo de -2,37V. Do ponto de vista de sua cinética eletroquímica, ele possui uma forte eletronegatividade, sendo propenso a corrosão no ambiente fisiológico que é rico em íons agressivos de cloro. Uma degradação rápida do implante ósseo de Mg não leva somente a uma perda prematura de integridade mecânica, mas, também, resulta em uma acumulação de hidrogênio *in vivo*, o que provoca inchaço subcutâneo e elevação alcalina no local de implantação. (YANG *et al.*, 2019)



Após o contato com o fluido corporal, o Mg é facilmente oxidado a cátions por reações anódicas (equação 1), resultando em elétrons utilizados na reação de redução catódica (equação 2), que consome água e gera hidrogênio. (YANG *et al.*, 2019)

A taxa de degradação das ligas de Mg é, também, significativamente afetada pela forma de corrosão, incluindo a corrosão por pites e a superficial. (YANG *et al.*, 2019)

Corrosão por pites, como a forma mais comum de corrosão para ligas de Mg, é amplamente relatada. É bem aceito que a corrosão por pites é relacionada a impureza, à segunda fase catódica e ao meio corrosivo (como íons de cloro). Esta corrosão é uma grave corrosão local, vinculada ao rompimento do filme passivador na matriz de Mg. A corrosão obtida é muito pequena, mas penetra profundamente na matriz de Mg. Uma vez que esta ocorre, impurezas da matriz de Mg e íons de cloro no fluido corporal aceleram a expansão da corrosão, e fazem com que a matriz de Mg se desintegre em um pouco tempo, reduzindo muito a capacidade de suportar cargas. Além disso, a corrosão por pites geralmente provoca tensão local e trincas, o que também deteriora o comportamento mecânico. (YANG *et al.*, 2019)

Diferente da corrosão por pites, a corrosão superficial é uma corrosão eletroquímica uniforme na matriz de Mg, podendo provocar uma redução de espessura uniforme da matriz. Os pré-requisitos para esta corrosão incluem: 1) a composição e a microestrutura uniforme da matriz; 2) a solução de corrosão atinge a superfície de forma regular. Percebe-se, facilmente, que a corrosão superficial causa uma perda uniforme de capacidade de suportar cargas, o que demonstra um dano muito menor para os implantes ósseos daquele encontrado na corrosão por pites. (YANG *et al.*, 2019)

Tratamento por adição de elementos de liga

A introdução de elementos de liga que alteram a microestrutura é um método eficiente para aumentar a resistência a corrosão de ligas de Mg, como percebido no Quadro 5. (YANG *et al.*, 2019)

Quadro 5 – O desenvolvimento de ligas médicas de Mg e sua taxa de degradação *in vivo*. A% representa a porcentagem de fração volumétrica residual. Todas as ligas contribuíram para a formação de tecido ósseo.

| Materiais | Local do implante | Ciclo de implantação (Semanas) | Taxa de degradação (mm/ano) |
|------------------|--------------------------|---------------------------------------|------------------------------------|
| Mg-Nd-Zn-Zr | Femural, rato | 4 | 0,092 |
| Mg-Sr | Femural, rato | 4 | 1,01 |
| Mg-6Zn | Bexiga, rato | 2 | 12,6 |
| Mg-Y-Re-Zr | Tendão, coelho | 4 | 25% |
| Mg-2Ag | Femural, rato | 30 | 0% |
| Mg-Zn-Sr | Ligamento, coelho | 16 | 0% |
| Mg-Y | Côndilo femural, rato | 12 | 7% |
| Mg-Zn-Ca | Côndilo femural, coelho | 12 | ND |

Fonte: Adaptado de Yang *et al.* (2019)

Uma abordagem prática é a utilização de elementos de liga para reduzir o volume e o tamanho da segunda fase na matriz de Mg, ou para formar uma segunda fase mais favorável, assim reduzindo a corrosão galvânica causada pela segunda fase. (YANG *et al.*, 2019)

O tratamento pela adição de elementos de liga não apenas melhora a resistência a corrosão, mas também aprimora as propriedades mecânicas, fazendo com que esta técnica seja mais estudada ao longo das últimas décadas. (YANG *et al.*, 2019)

Atualmente, inúmeros tipos de dispositivos de fixação óssea feitos de ligas de Mg, como parafusos e placas, têm sido avaliados clinicamente, o que oferece inspiração para os pesquisadores do campo. Heiden *et al.* (2015), detalham ligas de Mg, Fe e Zn para implantação vascular e como materiais ortopédicos reabsorvíveis biologicamente. Em seu trabalho, destaca dois materiais metálicos, a base de ligas de Mg e Fe, que aparentam revelar o maior potencial para aplicações ortopédicas, a liga WZ21 (MgYZnCa) e Fe-35Mn. Tratando das ligas de Mg, destaca que os maiores obstáculos que ainda precisam ser superados incluem a diminuição da alta taxa de degradação que deveria combater a tendência deste material em gerar bolhas deletérias de hidrogênio. (HEIDEN *et al.*, 2015)

Assim, infelizmente, o suporte ósseo *scaffold* está ainda em seu estágio inicial. Para nosso conhecimento, no momento de redação desta dissertação, não há relatos da avaliação clínica deste *scaffold*, e pouquíssimos casos de testes *in vivo*. O fato é que um *scaffold* de Mg com estruturas porosas demanda exigências elevadas de taxa de degradação e resistência mecânica. Da perspectiva de biocompatibilidade, os elementos de liga mais promissões são essencialmente aqueles elementos nutrientes do ser humano, como Zn, Ca, Sn, Si e Sr, enquanto outros elementos precisam de uma pesquisa clínica adicional para verificação de sua biocompatibilidade. (YANG *et al.*, 2019)

Quanto a capacidade de reduzir a taxa de corrosão ou degradação em aplicações médicas, especialmente ósseas, há muitas ligas de magnésio já em aplicação. Estas ligas geralmente têm incluído elementos terra-raras. Outras ligas, diferentemente, incluem Estrôncio (a degradação das ligas de Mg-Sr resulta na formação de hidroxiapatita, o que poderia ajudar na integração com o osso hospedeiro). Ligas Mg-Zn-Zr possuem elevada resistência mecânica e são consideradas em situações de aplicação de carga. Propriedades vantajosas de degradação e resistência podem ser obtidas de forma segura e não-tóxica pela inclusão de Zn, possivelmente atenuando o gradiente criado no módulo de Young num implante compósito. Surpreendentemente, a inclusão de Zn, como na liga Mg-Zn, aumenta a resistência mecânica

da liga, mas acelera sua degradação quando associado ao estrôncio, enquanto reduz drasticamente a degradação na liga Mg-Zn comparado ao magnésio comercialmente puro (ANDANI *et al.*, 2019). Características adicionais da adição de Zn em Mg são o aumento de fluidez do fundido, com fraco efeito de refinamento de grão; a contribuição de endurecimento por precipitação e tendência a fragilidade; pouca influência no comportamento a corrosão. (POLMEAR, 2005)

Ligas contendo terra-raras, como Mg-Sc-Y, têm se mostrado promissoras para aplicação em fixações ósseas à medida que formam uma camada “auto-passivadora” de óxido na superfície (mais estável que o óxido MgO), diminuindo a taxa de degradação ao ponto de permitir uma forte fixação e proliferação de osteoblastos. (ANDANI *et al.*, 2019)

Revestimento de superfície

A tecnologia de revestimento de superfície pretende preparar uma camada protetiva na matriz de Mg, a fim de separá-la do fluido corporal, retardando a degradação. De um ponto de vista médico, o material de revestimento deve ter boa biocompatibilidade e uma adequada biodegradabilidade. Além disso, sua taxa de degradação deve ser menor do que da matriz de Mg adjacente. Assim, biocerâmicas biodegradáveis e biopolímeros com boa biocompatibilidade e adequada taxa de degradação são geralmente escolhidos como materiais de revestimento. (YANG *et al.*, 2019)

O revestimento de biocerâmica pode não apenas melhorar a resistência a corrosão de implantes ósseos de Mg como, também, melhorar a sua bioatividade superficial. Isto ocorre pois biocerâmicas contendo Ca e K possuem composição similar àquela do osso natural, e são condutivas ao crescimento do tecido ósseo em sua interface. (YANG *et al.*, 2019)

Polímeros sintéticos e naturais têm sido utilizados como revestimentos superficiais em matrizes de Mg. A taxa de degradação do revestimento polimérico sintético é relativamente de controle mais fácil, enquanto aquele com natural é mais condutivo para a adesão celular e sua reprodução. (YANG *et al.*, 2019)

Deve ser lembrado que as propriedades físicas do revestimento de cerâmica ou polimérico são muito diferentes daqueles do Mg adjacente, o que geralmente causa uma interface menos aderente entre o revestimento e a matriz metálica. Tal revestimento de

superfície é passível de ser reduzido quando inserido em fluido corporal por um certo período e, assim, perdendo sua função protetora. Até agora, os testes de adesão para avaliar a estabilidade e viabilidade como revestimentos são pouco relatados. (YANG *et al.*, 2019) Dentre estes pouco relatados, cita-se o Hiromoto *et al.* (2015), previamente discutido nesta dissertação.

Compósitos de matriz metálica de Mg

A taxa de corrosão de compósitos de matriz metálica de Mg pode ser controlada pela escolha de categoria e do conteúdo do reforço. Atualmente, várias biocerâmicas bioativas, incluindo HAp, TCP e biovidro, são usados como partículas de reforço em compósitos de matriz metálica de Mg. Acredita-se que estas partículas de reforço com excelente bioatividade podem agir como um núcleo de formação de apatita, induzindo uma deposição espontânea de apatita. Como resultado, a camada obtida como produto da corrosão contendo apatita, $Mg(OH)_2$ e apatita contendo Mg é capaz de preencher os pites de corrosão e formar uma camada mais protetiva que pode atrasar a degradação (YANG *et al.*, 2019)

Deve ser destacado que os reforços são propensos a se agregarem na matriz de Mg, especialmente para partículas nanométricas com alta energia superficial. A diferença física entre reforços e a matriz de Mg deveria também ser responsável pela agregação. De acordo com a teoria de nucleação heterogênea, a diferença de estrutura cristalina dificulta a nucleação de α -Mg na superfície das partículas de reforço. (YANG *et al.*, 2019)

3.3.3 Ligas de Mg-Zn

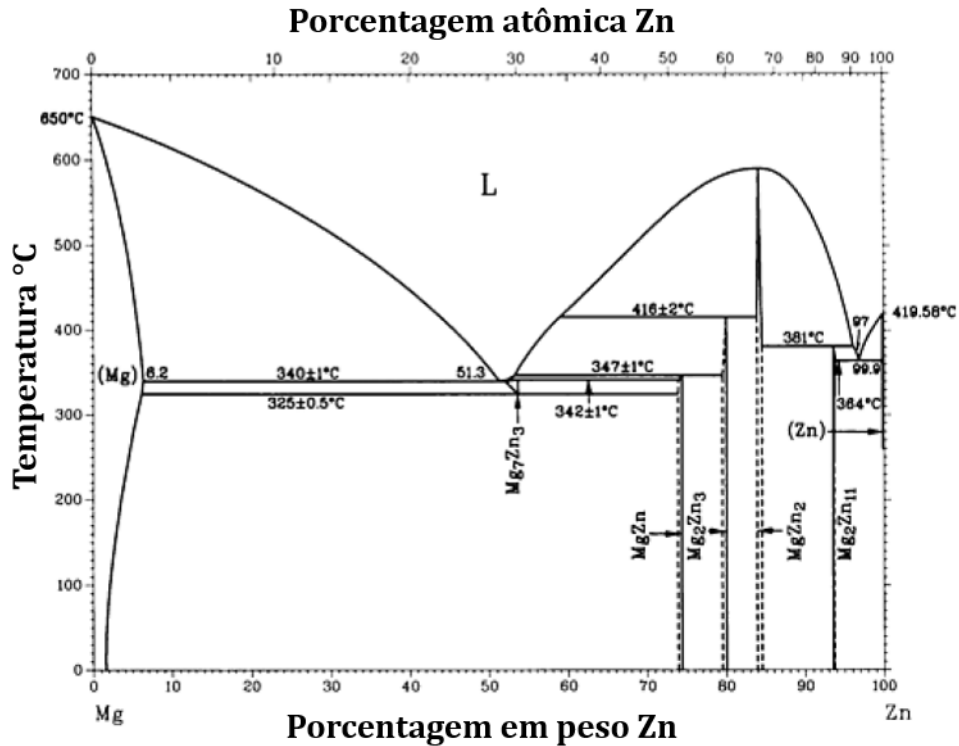
Do ponto de vista mecânico, a resistência mecânica dos implantes ósseos de Mg ainda precisa de reforços para aplicações específicas, como *scaffolds* porosos para ossos que são solicitados pela aplicação de cargas. Além disso, a degradação característica faz o implante ósseo de Mg gradualmente degradar *in vivo*, resultando em uma rápida perda de resistência mecânica. Por outro lado, o implante ósseo de Mg geralmente exibe baixa ductilidade devido a sua estrutura hexagonal compacta e, conseqüentemente, menor sistemas de escorregamento em α -Mg. Em geral, a resistência mecânica, incluindo o limite de escoamento e a resistência a tração, são influenciados pela composição química, tamanho de grão e o processo tecnológico. A adição de elementos de liga é a principal rota de aprimoramento das propriedades mecânicas.

O endurecimento por solução sólida do Mg pode ser obtido após a adição de elementos de liga que possuam sistema hexagonal compacto, como Al, Zn e Sr. (YANG *et al.*, 2019)

A adição de Zn ao *scaffold* de Mg, em trabalho de Dayaghi *et al.* (2019) elevou a resistência a compressão e a resistência a corrosão - a densidade de corrente de corrosão foi reduzida de 213,2 para 47,4 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$. Como visualizado no diagrama de fases da Figura 3, 6,2%p. é definido como a máxima solubilidade de Zn no sistema Mg-Zn na temperatura ambiente no equilíbrio. Ao adicionar 6%p. de Zn a *scaffolds* de Mg, a resistência a compressão aumentou nitidamente de 3,2 a 4,8 MPa contra a do *scaffold* comercialmente puro de Mg, que exibiu resistência a compressão similar à do osso canceloso (2-12 MPa). Este aumento da resistência a compressão, assim, é causado pelo refinamento de grão, pelo endurecimento por solução sólida e/ou por endurecimento pela existência de uma segunda fase. Além disso, a precipitação de $\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{13}$, determinado por difratometria de raios X nos contornos de grão e a matriz de α -Mg, podem surgir como uma barreira que bloqueia o escorregamento pelos contornos e o movimento de discordância, assim aumentando a resistência mecânica. (DAYAGHI *et al.*, 2019)

A precipitação de $\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{13}$ não pode ser verificada pelo diagrama de fases do sistema binário Mg-Zn em suas condições de equilíbrio. Ghosn *et al.* (2012) verificaram a sua existência na modelagem por CALPHAD, e o diagrama de fases resultante pode ser visualizado nas Figuras 6 e 7. Cinco compostos intermetálicos, $\text{Mg}_{51}\text{Zn}_{20}$, $\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{13}$, Mg_2Zn_3 , MgZn_2 e $\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$ e duas soluções sólidas terminais são relatadas. (GHOSN *et al.*, 2012)

Figura 3 – Diagrama de fases do sistema binário Mg-Zn.



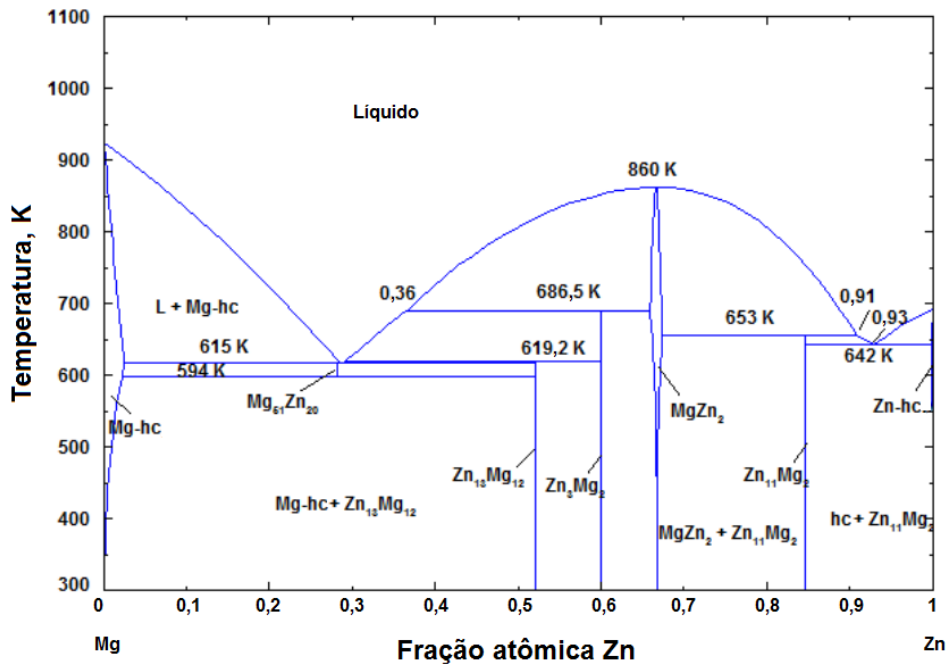
Fonte: Adaptado de ASM (1992).

Quadro 6 – Dados cristalográficos do sistema binário Mg-Zn.

| Fase | Composição em % peso de Zn | Símbolo Pearson | Grupo espacial |
|----------------------------------|----------------------------|-----------------|-------------------------------|
| (Mg) | 0 a 6,2 | <i>hP2</i> | <i>P6₃/mmc</i> |
| Mg ₇ Zn ₃ | 53,6 | <i>oI142</i> | <i>Immm</i> |
| MgZn | 74,0 | - | - |
| Mg ₂ Zn ₃ | 80,1 | <i>mC110</i> | <i>C2/m</i> |
| MgZn ₂ | 84 a 84,6 | <i>hP12</i> | <i>P6₃/mmc</i> |
| Mg ₂ Zn ₁₁ | 93,7 | <i>cP39</i> | <i>Pm$\bar{3}$</i> |
| (Zn) | 99,9 a 100 | <i>hP2</i> | <i>P6₃/mmc</i> |

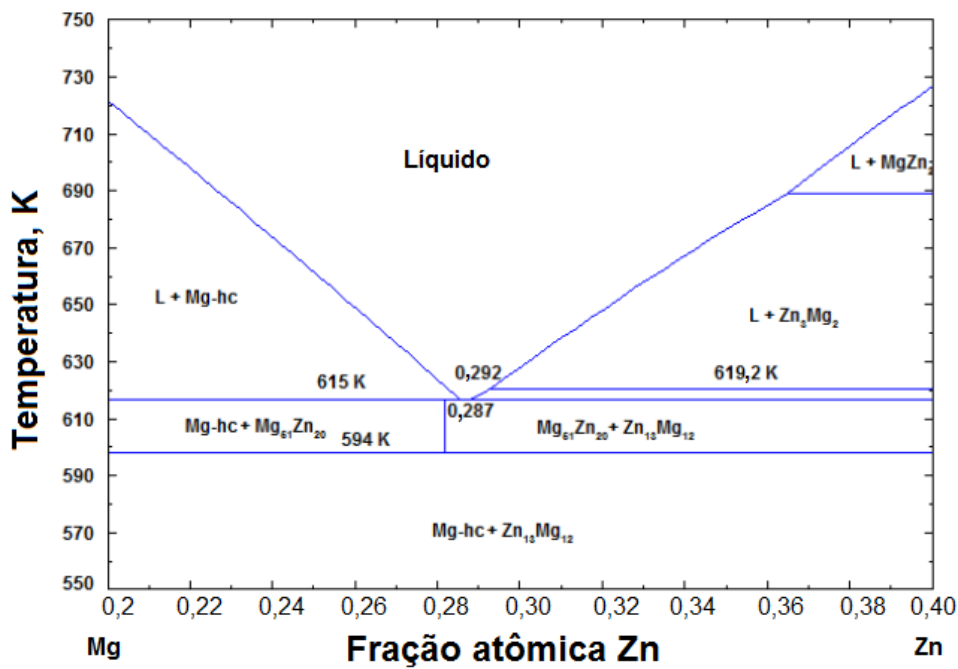
Fonte: Adaptado de ASM (1992).

Figura 4 – Diagrama de fases do sistema binário Mg-Zn gerado por CALPHAD.



Fonte: Adaptado de Ghosn *et al.* (2012).

Figura 5 – Ampliação do diagrama de fases apresentado na Figura 4.



Fonte: Adaptado de Ghosn *et al.* (2012).

3.4 Produção de pós

3.4.1 Definições

Em todas as técnicas de produção de pós, energia é fornecida para a criação de área superficial. Infelizmente, os processos são de baixa eficiência, então a energia exigida para a geração do pó é muitas vezes maior que a energia de superfície criada. (GERMAN, 2005)

Em termos de energia, considere a redução de 1 metro cúbico de um material em partículas de 1 μm . Para partículas esféricas é necessário 2×10^{18} partículas com uma área de superfície de aproximadamente $6 \times 10^6 \text{ m}^2$. A maioria dos materiais de engenharia possui energias superficiais entre 1 e 2 J/m^2 , então, isto corresponde a uma energia de 6 a 12 MJ/m^3 . Isto, na verdade, não é muita energia, apenas 1,7 a 3,4 kWh . Entretanto, em um processo com baixa eficiência, a energia inserida pode ser muito maior, com frequência 30 vezes maior do que a nova energia superficial. O método selecionado de fabricação depende do entendimento do processo, seu valor, as características do pó produzido e como estas características se ajustam a aplicação proposta. (GERMAN, 2005)

Há quatro processos de cominuição mecânica fundamentais: impacto, atrito, cisalhamento e compressão. O impacto envolve a rápida e instantânea entrega de um contato a um material, fraturando o material em porções menores, como o martelando. O atrito, para a redução no tamanho de partícula, aplica um movimento de fricção, geralmente causado por um meio de moagem em fricção contra outro. Cisalhamento fratura o material por um processo de corte, como o ocorrido em processos de usinagem. De fato, muitos pós metálicos antigos, como a prata para amálgamas dentais (preenchimento) eram criados usando a rotação de tornos mecânicos. Pós metálicos, criados por cisalhamento tendem a ser largos. Por fim, quando forças compressivas deformam um material até seu ponto de fratura (resistência a tração). Assim é como muitos alimentos são pulverizados. (GERMAN, 2005)

Impacto, atrito, cisalhamento e compressão são geralmente combinados durante a fabricação mecânica de pós. Para pós no intervalo de tamanho de milímetros, moinho de martelos é eficiente, mas para pós entre 1 a 100 μm de dimensão, moinho agitador de bolas e outros equipamentos que produzem são mais apropriados. Pós produzidos por técnicas mecânicas são irregulares na forma. (GERMAN, 2005)

Usinagem

Pós com tamanhos grandes e formas irregulares resultam de cisalhamento associados com a usinagem de materiais forjados. A grande quantidade de cavacos e material de descarte produzidos em operações de metalurgia fornece uma fonte abundante de pós. Tal descarte é limpo por técnicas químicas e, com frequência, é moído em seguida para reduzir o tamanho de partícula. Adicionalmente, é comum mudar tanto o tamanho de partícula quanto sua forma com o processo de moagem. (GERMAN, 2005)

A usinagem é uma técnica fácil de ser configurada para a fratura de lingotes primários; assim, é útil para uma produção de pós de pequena escala. A falta de controle sobre as características do pó, incluindo contaminantes químicos do ar e fluídos de usinagem é uma desvantagem. A usinagem não é a primeira escolha para a fabricação de pós, e é provada por si mesma como ineficiente e lenta. Entretanto, por consumir rejeitos de outro processo se torna útil. Utilizações para os pós usinados incluem certos polímeros e metais pouco dúcteis. (GERMAN, 2005)

Moagem

A moagem implica o impacto mecânico de esferas rígidas, bastões ou martelos e sua abordagem clássica é para a fabricação de pós para materiais frágeis. O equipamento mais simples é um moinho de jarro, consistindo de um jarro cilíndrico preenchido com esferas e o material a ser moído. À medida que o jarro rotaciona, as esferas colidem continuamente com o material em pó, cominuindo este material em partículas menores. A tensão de impacto exigida para fraturar um material frágil através do processo de moagem relacionada a estrutura de defeitos do material e a sua sensibilidade a propagação de trincas:

$$\sigma = \left(\frac{2Er}{D} \right)^{0,5}$$

sendo E o módulo de elasticidade, r o tamanho do defeito ou o tamanho da ponta da trica existente no pó e D é o tamanho da partícula. Partículas maiores exigem menos tensão de impacto para fraturarem. À medida que o tamanho de partícula diminui durante a moagem, a tensão exigida aumenta. Consequentemente, para uma condição de operação fixa o moinho irá eventualmente atingir um tamanho mínimo assintótico, não importando por quanto tempo ele

seja operado. A natureza mais lenta da moagem à medida que o tamanho de partícula diminui torna a geração de pós mais finos pouco atrativa. (GERMAN, 2005)

Uma relação simples existe para estimar a energia relativa exigida para moer um pó. Partindo de um tamanho inicial de partícula D_I , a energia W necessária para a obtenção de um tamanho de partícula final D_F é estimada pela equação empírica:

$$W = g * \left(\frac{1}{D_F^a} - \frac{1}{D_I^a} \right)$$

sendo g uma constante que depende do material, das esferas, do projeto do moinho e dos parâmetros de operação do moinho. O expoente a é um valor tipicamente entre 1 e 2. A energia exigida para moer um pó depende de vários parâmetros, incluindo o pó inicial e a mudança de tamanho desejada. (GERMAN, 2005)

A moagem de materiais, seja de frágeis ou dúcteis, é de importância essencial para a indústria de metalurgia do pó. A cominuição mecânica é o método mais utilizado para a produção de pós de metais duros e óxidos. Dependendo do grau ao qual o material é sinterizado, ou a distribuição inicial de tamanho de partícula é reestabelecida durante a moagem ou aglomerados maiores são produzidos. (ASM, 1998)

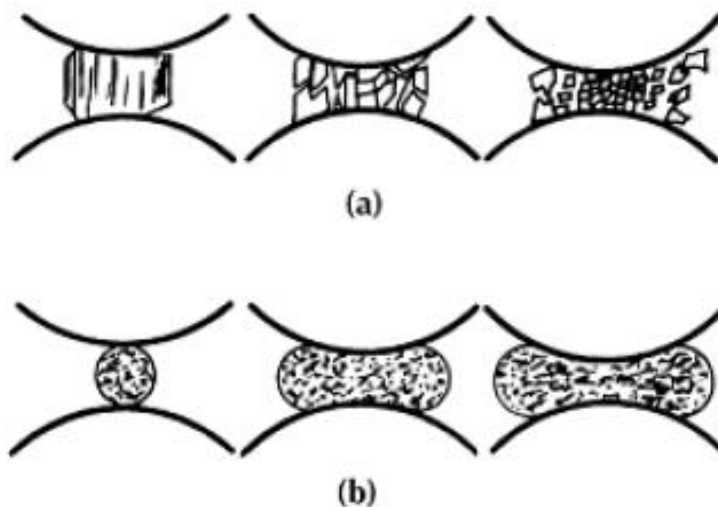
A cominuição mecânica é restrita a metais relativamente rígidos, frágeis (ferro eletrolítico ou bismuto, por exemplo), alguns metais reativos como berílio e hidretos, metais dúcteis usados para a produção de flocos metálicos, e materiais quimicamente fragilizados como o aço inoxidável sensitizado. (ASM, 1998)

O aumento de interesse em pós metálicos com tamanhos de partícula que são mais finos do que aqueles de pós produzidos por atomização tem reacendido o interesse na moagem, particularmente na criação de ligas em estado sólido ou na moagem de alta energia. Contudo, a moagem de pós metálicos tem recebido pouco atenção. A pesquisa conduzida na moagem de metais com moinho de bolas é primariamente empírica, e restrita a aplicações especializadas de metalurgia de pós. Os objetivos da moagem incluem:

- * A redução de tamanho de partícula (cominuição ou moagem);
- * Crescimento do tamanho de partícula;
- * Mudança de morfologia (transformação para a morfologia flocular);

- * Aglomeração;
- * Produção de ligas em estado sólido (mecanossíntese);
- * Produção de blendas em estado sólido (ligas incompletas);
- * Modificação, mudança ou alteração das propriedades de um material (densidade, fluidez, etc.);
- * Mistura ou blenda de dois ou mais materiais ou mistura de fases;
- * Processamento fora do equilíbrio de fases metaestáveis como ligas amorfas, extensão de soluções sólidas e estruturas nanocristalinas. (ASM, 1998)

Figura 6 – Efeito do impacto das esferas de moagem nas partículas, sendo, (a) partícula frágil e, (b) partícula esférica dúctil.



Fonte: (ASM, 1998)

Moagem não é útil para muitos materiais dúcteis, já que eles deformam, como ilustrado no item (b) da Figura 6, ou aglomeram ao invés de fraturarem. Além disso, a eficiência do processo é baixa, quase sempre entre 1 e 3%. Uma vez que materiais frágeis são respondem melhor ao processo de moagem, é apropriado a moagem de pós em uma condição frágil; por exemplo, titânio é frágil quando exposto a hidrogênio e o hidrogênio pode ser removido após a

moagem. Inúmeros materiais formam hidretos reversíveis que são frágeis. Pó angular de nióbio pode ser produzido por moagem pelo emprego da técnica do hidreto, induzindo uma característica angular, de um material frágil, às suas partículas, mas a partir de um metal normalmente dúctil. (GERMAN, 2005)

Fluidos ou uma atmosfera protetiva são utilizados para reduzir a oxidação e ajudar o processo de moagem. Pós formados por moagem são rígidos, irregulares e exibem escoamento e empacotamento ruins, então é recomendável um processo de recozimento após a moagem. Outro problema surge da contaminação pelos jarros e esferas, que pode ser minimizada pela utilização de esferas e jarros do mesmo material que aquele sujeito a moagem. A moagem é largamente empregada para desaglomeração de pós após o recozimento, e é comumente aplicado para compostos frágeis como boretos, carbetos, nitretos, óxidos e intermetálicos. (GERMAN, 2005)

Produção de ligas por atrito e processos mecânicos

Compósitos particulados como os materiais endurecidos por dispersão de óxidos têm sido utilizados por muitos anos por sua resistência a fluência em alta temperatura. A obtenção de uma distribuição homogênea de fases duras ao longo da matriz é uma dificuldade inerente na produção de materiais endurecidos por dispersão. As técnicas de moagem evoluíram para gerar estes compósitos. Uma técnica bem-sucedida é a mecanossíntese que emprega o movimento de atrito entre as esferas agitadas para criar uma partícula compósita de liga. O processo começa com uma mistura de esferas e dos pós elementares em um moinho agitador. Em uma escala microscópica, o impacto repetido, a soldagem a frio e os eventos de fratura produzem o pó compósito desejado. (GERMAN, 2005)

Como outras técnicas mecânicas de produção de pós, a mecanossíntese pode sofrer contaminação. Este problema é minimizado ao se fazer as esferas, os bastões do agitador e o tanque do mesmo material que o pó. A seleção de um fluido orgânico como o álcool para a moagem é importante para alcançar um balanço entre a moagem e a soldagem necessárias para a mecanossíntese. Embora o pó seja altamente endurecido por deformação plástica e seja angular, técnicas de consolidação por aquecimento foram desenvolvidas para a sua densificação. (GERMAN, 2005)

Outras técnicas de impacto

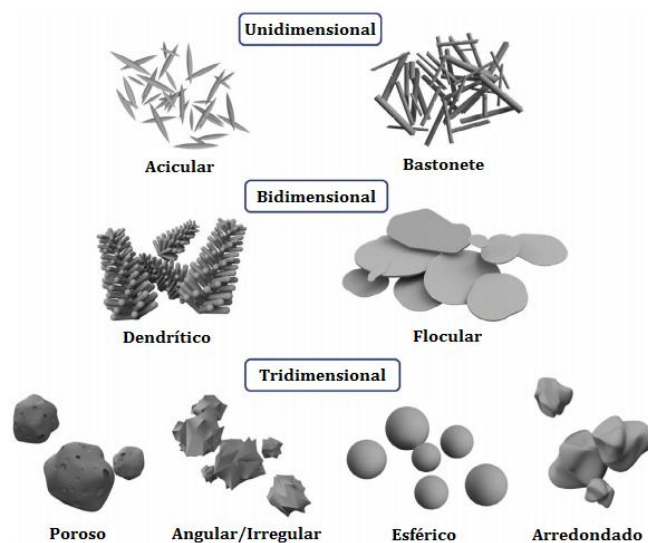
Técnicas de produção de pós baseadas nas taxas altas de deformação produzidas por impactos são úteis para materiais frágeis. A cominuição por compressão em um britador de mandíbula é adequado para reduzir o tamanho de partículas para valores inferiores a 1 mm. Além do tamanho, a alta velocidade de impacto e lâminas podem ser usadas para uma redução adicional do tamanho de partícula. As taxas de produção são lentas. (GERMAN, 2005)

3.4.2 Caracterização do pó

A morfologia do pó é caracterizada pelas dimensões das partículas e de sua superfície de contorno. Um sistema ideal de caracterização da morfologia é dado na Figura 7, junto com as principais técnicas de manufatura que produzem estes formatos. A maioria das partículas dos pós são tridimensionais na natureza e podem ser consideradas, de alguma maneira, equiaxiais. Partículas esféricas representam o mais simples e o exemplo ideal desta morfologia. Partículas porosas diferem daquelas irregulares pela presença de porosidade, que pode ser muito irregular no tamanho e na forma. Grande parte da porosidade torna qualquer caracterização de morfologia muito difícil. (UPADHYAYA, 2002)

O Quadro 7, a seguir, traz a morfologia das partículas do pó e seus processos gerais de produção.

Figura 7 – Morfologia geral do pó.



Fonte: Adaptado de Nouri e Solab (2018).

Quadro 7 – Morfologia do pó e seu processo geral de obtenção.

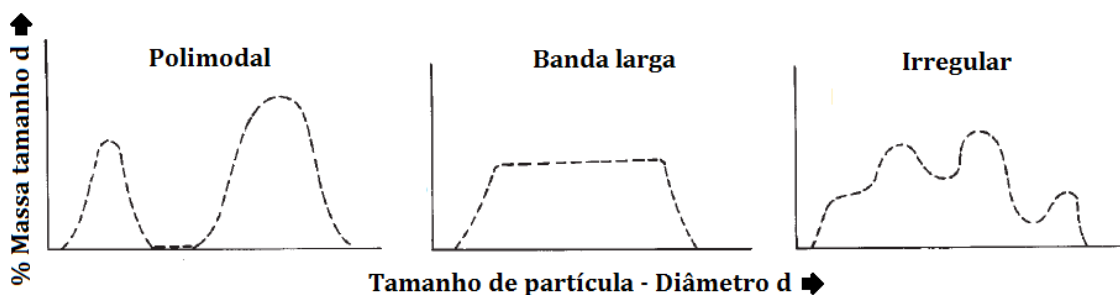
| Morfologia da partícula | Processo de obtenção |
|-----------------------------------|---|
| Acicular | Decomposição química |
| Angular | Desintegração mecânica |
| Arredondada | Atomização por decomposição química |
| Bastonete ou cilíndrico irregular | Decomposição química Cominuição mecânica |
| Dendrítica | Eletrolítico |
| Esférica | Atomização por precipitação |
| Irregular | Atomização por decomposição química |
| Flocular | Cominuição mecânica |
| Porosa | Redução de óxidos |

Fonte: Adaptado de Upadhyaya (2002).

Em uma fração real de pó, com toda sua extensão preparada da mesma maneira, nem todas as partículas terão o mesmo tamanho exato, ainda que a sua morfologia possa ser essencialmente a mesma. Conseqüentemente, deve-se lidar com uma distribuição de tamanho que descreva com precisão os pós de trabalho. Há vários métodos que podem ser utilizados para o cálculo dos diâmetros médios. O tamanho de partícula, entretanto, não é um valor conciso, mas para qualquer partícula não esférica dada, pode ter vários valores com diferentes significados, dependendo de qual metodologia de medida for empregada. (UPADHYAYA, 2002)

As curvas de distribuição de partícula relacionam o tamanho de partícula com a fração correspondente do pó com aquele determinado tamanho. A Figura 8 ilustra várias distribuições de partícula. Em uma distribuição unimodal, há um ponto máximo de um certo tamanho crítico. A distribuição polimodal consiste de duas ou mais bandas estreitas de tamanho de partícula, cada uma com um máximo, virtualmente em nenhuma partícula entre estas bandas. A distribuição de banda larga simplesmente corresponde a uma concentração uniforme de tamanhos de partícula ao longo de um intervalo de tamanho bastante longo com nenhuma partícula tendo tamanho compreendido por este intervalo. A distribuição irregular representa uma variação contínua e finita de tamanhos de partícula dentro de um intervalo relativamente largo. Pode ser então concluído que a distribuição do tamanho de partícula é necessária para uma completa caracterização ao invés de um tamanho médio ou mesmo de valores máximos ou mínimos dos tamanhos de partícula. (UPADHYAYA, 2002)

Figura 8 – Distribuições do tamanho de partícula.



Fonte: Adaptado de Upadhyaya (2002).

Há uma série de técnicas de medição do tamanho de partícula disponíveis na metalurgia do pó, cada uma tendo as suas próprias limitações. (UPADHYAYA, 2002) O Quadro 8 classifica alguns dos métodos mais comuns de determinação do tamanho de partícula e seus limites de aplicabilidade.

Quadro 8 – Métodos mais utilizados para a determinação do tamanho de partícula e seus limites de aplicabilidade.

| Classe | Método | Intervalo aproximado de tamanho útil (microns) |
|----------------------------|--|---|
| Peneiramento | Peneiramento usando agitação mecânica ou agitação ultrassônica induzida e peneiras | 44 - 800 |
| | Peneiras micromesh | 5 - 50 |
| Microscopia | Luz visível | 0,2 – 100 |
| | Microscopia eletrônica | 0,001 – 5 |
| Sedimentação | Gravitacional | 1 – 250 |
| | Centrífuga | 0,05 – 60 |
| Turbidimetria | Turbidimetria (medições da atenuação da intensidade da luz) | 0,05 - 500 |
| Elutriação | Elutriação | 5 – 50 |
| Resistividade eletrolítica | Contador Coulter | 0,5 – 800 |
| Permeabilidade | Método da permeabilidade de gás de Fisher | 0,2 – 50 |
| Área superficial | Adsorção de fase gasosa | 0,01 – 20 |
| | Adsorção de fase líquida | 0,01 – 50 |

Fonte: Adaptado de Upadhyaya (2002)

3.4.3 Moagem de alta energia

O processamento mecanoquímico pode ser definido como “uma técnica de processamento de pó envolvendo deformação, fratura e soldagem a frio (por contato) de partículas expostas às repetidas colisões com uma esfera durante a moagem de alta energia”. A utilização de energia mecânica para a moagem de vários materiais remonta a um período anterior ao início da história humana e a aplicação de pedras lascadas para produzir o fogo pode ser vista como um exemplo do tratamento mecanoquímico de materiais. Entretanto, ao longo dos séculos, a moagem mecânica envolveu apenas a diminuição das partículas sem a alteração de suas estruturas e/ou propriedades. (SOPICKA-LIZER *et al.*, 2010)

O efeito das reações químicas iniciadas pela ação mecânica foi descoberto no final do século XIX, quando Carey Lea relatou que haletos de ouro, prata, platina e mercúrio sofreram decomposição em halogênio e metal durante moagem fina em almofariz. A definição tardia de Heinicke de que a “mecanoquímica é um ramo da química que se preocupa com a transformação química e físico-química de substâncias em todos os estados de agregação produzida pelo efeito da energia mecânica” tem sido amplamente aceita. (SOPICKA-LIZER *et al.*, 2010)

Desde então, as principais aplicações de tratamentos mecanoquímicos de materiais foram inicialmente dentro do ramo da metalurgia extrativa, onde o processo foi utilizado como um passo de pré-tratamento anterior a lixiviação e a extração de maneira a aumentar a solubilidade de minerais em questão. A aplicação desta simples técnica na manufatura avançada de materiais foi guiada pela necessidade industrial de desenvolvimento de uma liga combinando os endurecimentos por dispersão de óxidos com o da precipitação de fase γ' em uma superliga a base de níquel para aplicações em turbinas a gás. (SOPICKA-LIZER *et al.*, 2010)

Processos mecanomecânicos utilizam a energia mecânica para ativar reações químicas e mudanças estruturais e, também, para promover a redução do tamanho de partícula. Sob a ação de um ciclo de carregamento, após a quebra de ligações cristalinas, o processo conduz o particulado a um estado de não-equilíbrio. (SOPICKA-LIZER *et al.*, 2010)

Uma característica única de uma mistura de pós ativada mecanoquimicamente é a formação de numerosos pares de reação que aumentam com a diminuição do tamanho de partícula e regeneram através da repetida fratura das partículas e de eventos de soldagem. O que é ainda mais importante, a fase produzida na reação não separata os reagentes como

acontece nos reatores químicos em geral, uma vez que a remoção contínua da fase produzida ocorre durante as colisões entre o particulado e as esferas. A ausência de uma barreira de difusão nos pares de reação e a formação de vários defeitos agindo como caminhos de difusão rápida supera o problema da difusão como o processo limitante. Conseqüentemente, a reação pode proceder com uma cinética aceitável sem a necessidade do aumento da temperatura de reação. Portanto, inúmeras reações químicas no estado sólido ou de formação de ligas ocorrem na temperatura ambiente durante o processamento mecanoquímico ou eles poderiam ser facilmente conduzidos para a duração de um tratamento térmico subsequente, se necessário. (SOPICKA-LIZER *et al.*, 2010)

Em um sumário das características do processamento mecanoquímico, a aplicação desta técnica na manufatura de materiais avançados proporciona a oportunidade de criação de produtos com características únicas, que podem ser de difícil produção em qualquer outro processo. (SOPICKA-LIZER *et al.*, 2010) Estes produtos podem ter os seguintes benefícios:

1. Partículas cristalinas do pó resultante possuem alta reatividade excepcional, além de uma redução de tamanho substancial pela alta energia livre acumulada na estrutura cristalina com defeitos e aumento do volume do contorno de grão;
2. Diminuição significativa nos grãos cristalinos em nível nanométricos ou a transformação a uma estrutura amorfa como resultado de um aumento no desordenamento da célula cristalina quando o tratamento mecanoquímico é prolongado;
3. Extensão do limite de solubilidade no sólido ao longo de um intervalo de equilíbrio graças a formação de um equilíbrio metaestável entre a solução sólida final e uma fase amorfa;
4. Formação de partículas compósitas densas micro (nano) estruturadas com uma distribuição homogênea de (nano) dispersóides se as várias propriedades elásticas das partículas mecanicamente ativadas são empregadas;
5. Nucleação de vários compósitos e óxidos complexos em temperatura ambiente pela formação de ligações hetero-pontes como um resultado da mistura íntima sob controlada tensão de cisalhamento no processo de secagem sólida e transferência atômica de curto alcance ao longo dos contornos de sólidos, o qual nenhum outro método químico fotônico, magnético ou de plasma poderiam atingir;

6. Síntese em temperatura ambiente de uma variedade de compostos sólidos de equilíbrio sem fases transientes e/ou sem a necessidade da utilização de solventes, pois pares de reação numerosos são formados e há uma remoção contínua de barreiras de difusão. (SOPICKALIZER *et al.*, 2010)

3.4.4 Moinho SPEX

Diferentes tipos de moinhos de alta energia são utilizados para a produção mecânica de ligas ou para a moagem de pós. Estes moinhos diferem quanto ao seu projeto, capacidade, eficiência de moagem e dispositivos adicionais para refrigeração, aquecimento, etc. (SURYANARAYANA, 2004)

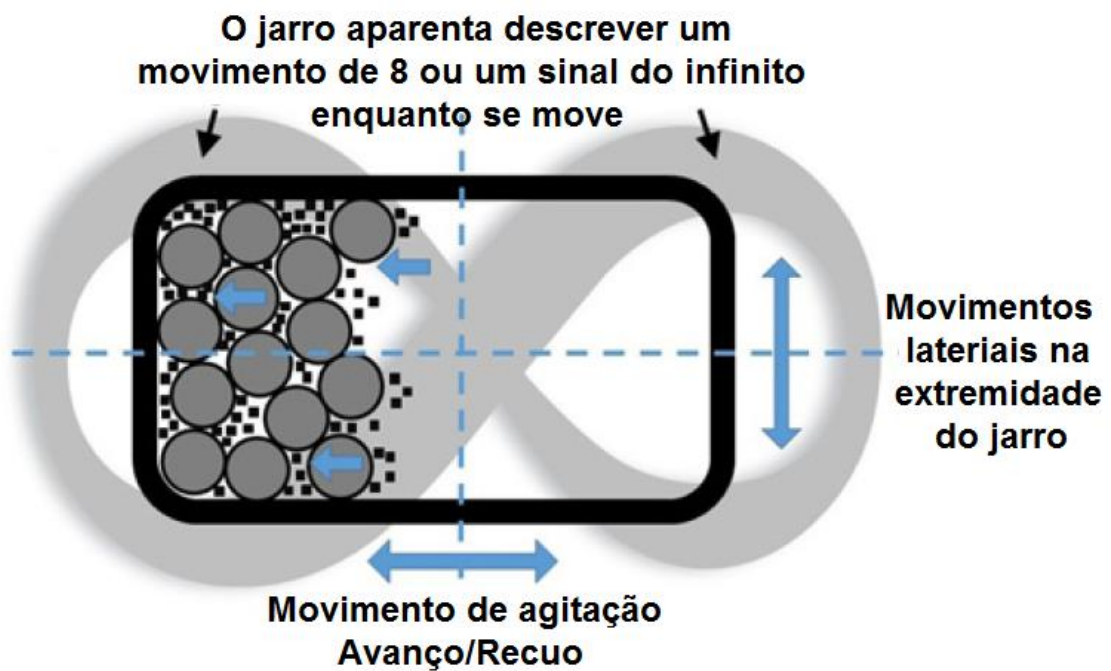
Moinhos como o SPEX, cujos modelos moem entre 10 a 20 gramas de pó por ciclo de moagem, são utilizados, geralmente, em investigações laboratoriais e para separação granulométrica. (SURYANARAYANA, 2004)

A versão mais comum do moinho SPEX possui um jarro, contendo a amostra particulada e as esferas de moagem, guardadas por uma trava e agitado energeticamente em um movimento de avanço e recuo várias vezes por minuto. Este movimento de agitação é combinado com movimentos laterais na extremidade do jarro, de maneira que o jarro aparentemente descreve um movimento de 8 ou do símbolo do infinito à medida que se move. Com cada agitação do jarro, as esferas impactam contra o pó da amostra e a extremidade do jarro, produzindo tanto a moagem quanto a mistura da amostra. Este princípio de operação é ilustrado na Figura 9. Por conta da amplitude (de cerca de 5 cm) e da frequência (de 1200 rpm) do movimento do sistema, as velocidades das esferas são altas, atingindo até 5 m/s e, conseqüentemente, a força de impacto das esferas é elevada. Assim, estes moinhos podem ser considerados uma variante de alta energia. (SURYANARAYANA, 2004)

O projeto mais recente dos moinhos SPEX possui a possibilidade de moagem simultânea de pós em 2 jarros, garantindo uma maior taxa de produção – uma versão deste moinho foi utilizada na produção das amostras desta dissertação. Uma variedade de materiais de jarros é disponível para os moinhos SPEX; estes materiais incluem aço de médio e alto carbono, alumina, carbetos de tungstênio, zircônia, aço inoxidável, nitreto de silício, ágata,

plástico e metacrilato. Os moinhos SPEX são o mais comumente utilizados, e a maioria da pesquisa nos aspectos fundamentais da produção de ligas por processos mecânicos é conduzida utilizando-se alguma versão destes moinhos. (SURYANARAYANA, 2004)

Figura 9 – Princípio de operação do moinho SPEX.



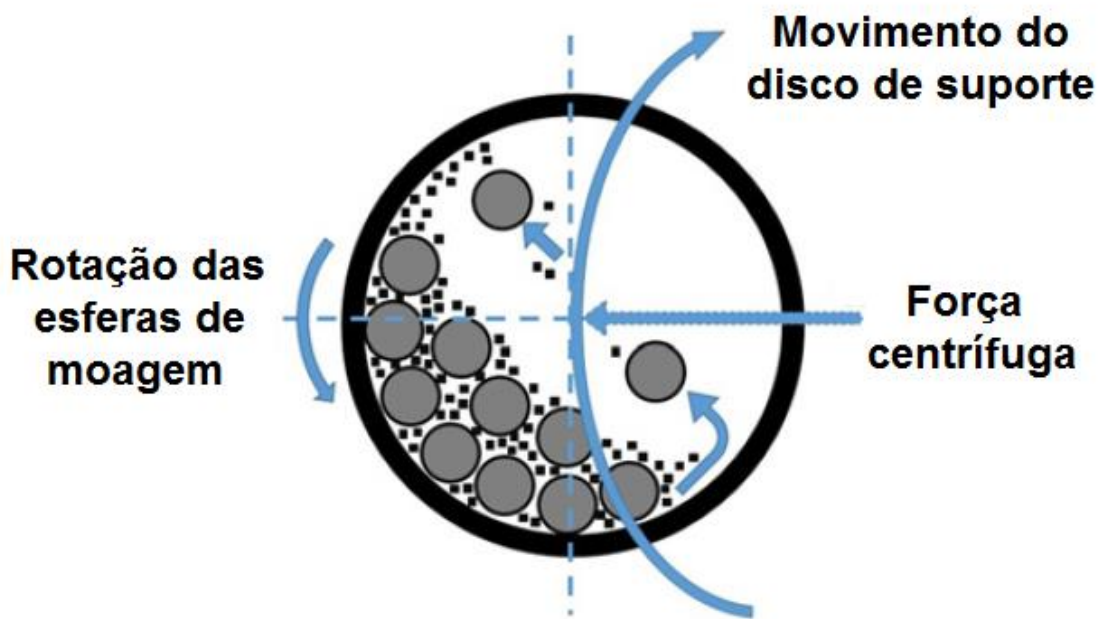
Fonte: Adaptado de Zolriasatein *et al.* (2018).

3.4.5 Resultados da utilização do moinho SPEX

Zolriasatein *et al.* (2018) compararam dois métodos de moagem comuns para a produção de nanopartículas de $\gamma\text{-Al}_{12}\text{Mg}_{17}$, a moagem por moinho planetário, cujo princípio de operação é trazido pela Figura 10, e pelo moinho SPEX. As nanopartículas produzidas foram caracterizadas quanto as fases formadas e quanto a sua microestrutura por técnicas como a difratometria de raios X. Comprovou-se que a maior velocidade de moagem gerada pelo moinho SPEX conduziu a uma maior energia de moagem e, conseqüentemente, a um menor tamanho de partícula. Para o mesmo tempo de moagem de 2 horas, o tamanho de partícula diminuiu para uma escala nanométrica com a utilização do moinho SPEX, enquanto o moinho planetário produziu um espectro amplo de tamanho, que variou entre microns e sub-microns.

Adicionalmente, os resultados das análises das partículas de $\gamma\text{-Al}_{12}\text{Mg}_{17}$ revelaram um tamanho aproximado de 12 nm para as amostras produzidas com o moinho SPEX e de 85 nm para as amostras do moinho planetário. (ZOLRIASATEIN *et al.*, 2018)

Figura 10 – Princípio de operação do moinho planetário.



Fonte: Adaptado de Zolriasatein *et al.* (2018).

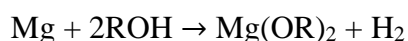
No estudo de Cortes-Vega *et al.* (2017) foi relatada a utilização da moagem por moinho SPEX na sintetização de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ a partir de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Os pós de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ foram inseridos em jarros de aço inoxidável em bateladas de 10 gramas e moídos por tempos de 5 e 10 horas, sem a utilização de qualquer agente de controle ou componente adicional durante o processo. O tratamento mecânico foi desenvolvido em temperatura ambiente e sob condições atmosféricas. Os pós moídos foram, então, analisados com difratometria de raios X e microscopia eletrônica de varredura. As partículas resultantes do processo de moagem para o tempo de 5 horas assumiram uma morfologia arredondada e uma sutil diminuição em seu tamanho em comparação ao pó utilizado como matéria-prima. O processamento de pós no moinho SPEX indica que o equipamento fornece energia suficiente para atingir o início da transformação γ para $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Após 10 horas de moagem, novos picos cristalográficos foram detectados. Como

pontos positivos, nenhuma evidência de contaminação gerada durante a moagem foi observada e a presença de fases intermediárias δ e θ não foi detectada, o que indica, portanto, que a transformação γ para α -Al₂O₃ ocorreu sem mudanças transicionais. Cortes-Vega *et al.* (2017) relatam, desta maneira, que a moagem com o moinho SPEX é altamente efetiva na redução e homogeneização do tamanho de partícula e que este processo de moagem é bem-sucedido na transformação de γ para α -Al₂O₃ em temperatura ambiente, sem a produção de nenhum nível significativo de contaminação. (CORTES-VEGA *et al.*, 2017)

3.5 Reatividade do magnésio metálico com álcool isopropílico

Em muitas situações opta-se pela moagem a úmido, quando se utiliza um agente controlador de processo que, como explicado por Suryanarayana (2001), é adicionado à mistura de pós durante a produção das amostras para reduzir o efeito da soldagem a frio pela adsorção na superfície das partículas de pó e minimização da soldagem a frio entre elas, evitando a aglomeração e reduzindo a tensão superficial do material sólido. Dessa maneira, faz-se necessário tomar conhecimento de como este agente controlador de processo interage com o material que será submetido a moagem – neste trabalho, o agente controlador de processo será o álcool isopropílico. (SURYANARAYANA, 2001)

Thorns *et al.* (1995) prepararam seis alcóxidos (alcoholatos) de magnésio através de processos diferentes. A alta reatividade do metanol (álcool metílico), etanol (álcool etílico) e propanol (álcool isopropílico) é suficiente para permitir uma reação direta entre o magnésio metálico e o álcool pelo aquecimento da suspensão, mediante extração sob refluxo. A equação abaixo descreve a reação exotérmica:



O composto resultante, Mg(OR)₂, é conhecido como alcóxido de magnésio, sendo R um grupo CH₃, CH₃CH₂ ou CH₃CH₂CH₂, a depender do álcool escolhido para a reação. (THORNS *et al.*, 1995)

Os alcóxidos de magnésio se decompõem em MgO em temperaturas relativamente baixas, entre 400-500°C, em um processo que é composto essencialmente de 3 estágios. Considerando o alcóxido obtido do metanol, o primeiro estágio, entre 80 e 90°C, assegura uma perda mássica de mais de 50% do total, extraindo-se como produtos água e metanol. Já entre 150 e 200°C, pela observação da Análise Térmica Diferencial, não há perda mássica, mas a

presença de um pico exotérmico sugere uma recristalização de um intermediário “A” ou a formação de uma nova fase. Por fim, a decomposição da substância continua no intervalo de 350 a 400°C, cujos produtos da reação são água e, agora, dióxido de carbono. Esta última perda mássica é distribuída em dois patamares – o primeiro, que assegura uma perda mássica de 16,5% e produz um intermediário “B” (a 350°C); o segundo, que resulta em uma perda de 4,9% (a 390°C), conduz a formação de óxido de magnésio puro. (THORNS et al., 1995)

Em etapa final de caracterização, Thorns et al. (1995) submeteram o alcóxido a difratometria de raios X, com o intuito de determinar sua estrutura cristalina; entretanto, graças ao extenso grau de desordem que ocorre frequentemente com alcóxidos, semelhante àquela encontrada para polímeros, não conseguiu obter uma boa estrutura de refinamento. (THORNS et al., 1995)

Em oposição a Thorns et al. (1995), Emilio (1998) sustenta que o magnésio metálico reage diretamente com álcool, mas apenas com o auxílio de um catalisador como o iodo ou o cloreto de mercúrio, produzindo, também, alcóxido e hidrogênio. Como prova, tiras de magnésio foram cortadas em pequenas frações e adicionadas a um béquer contendo 180 mL de etanol, mas nenhuma reação a temperatura ambiente foi observada. O conteúdo do béquer, em seguida, foi aquecido por algum tempo para provocar uma eventual reação e a mistura foi, então, submetida a extração sob refluxo por cerca de 30 horas. Por fim, quando resfriada, a mistura foi filtrada para separar o magnésio metálico. Todo o etanol foi recuperado e não havia indícios de nenhum corpo de fundo no béquer. Assim, nenhum produto foi formado e nenhuma reação ocorreu. (EMILIO, 1998)

Em contrapartida ao seu par magnésio metálico, o óxido de magnésio (MgO) não possui a mesma reatividade quando em contato com álcoois. A reatividade do óxido de magnésio depende fortemente do local selecionado para a adsorção molecular. A face (1 0 0) sem defeitos possui uma baixa reatividade produzindo uma fraca adsorção, mas, em regiões como degraus a adsorção é bem maior. A reatividade aumenta quando o número de coordenação dos átomos da superfície diminui. Os resultados demonstram, portanto, que os defeitos de superfície são muito mais reativos do que um substrato perfeito de MgO, mas ambos contribuem unicamente para a adsorção e não para a formação de outros compostos ou a dissociação das ligações químicas das moléculas dos álcoois. (BRANDA *et al.*, 2003; BRANDA *et al.*, 2009)

4 MATERIAIS E MÉTODOS

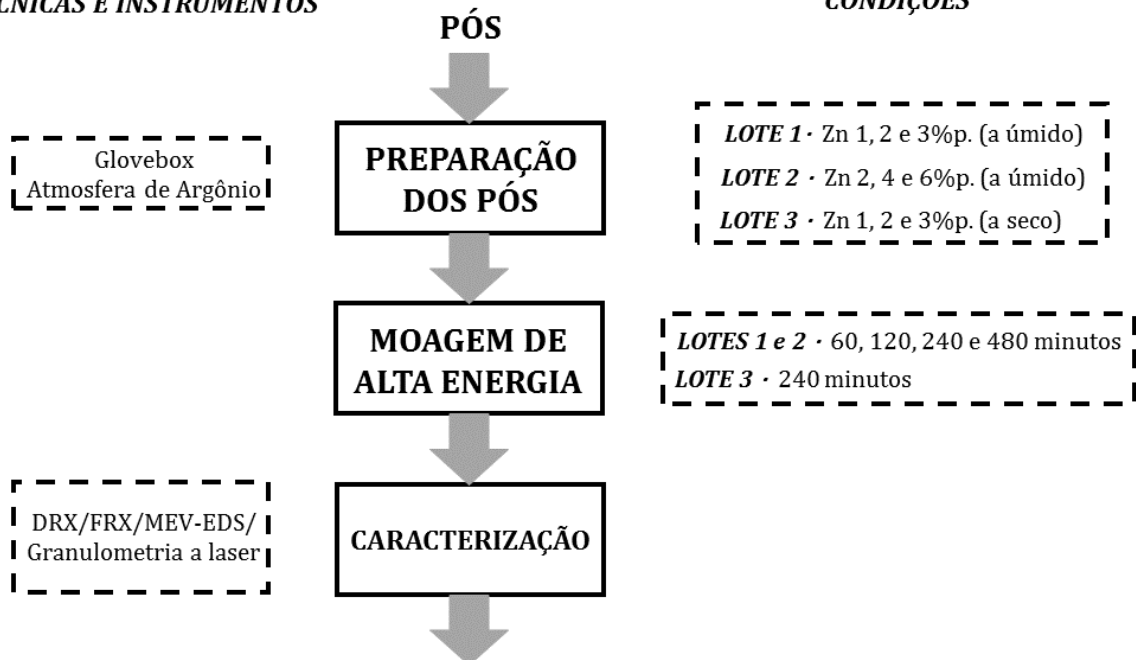
4.1 Materiais utilizados neste projeto

Foram utilizados nesse trabalho pós comerciais de alta pureza de Mg e Zn. O pó de magnésio foi cedido e recebido por doação da empresa Rima Industrial. Algumas frações de zinco estavam disponíveis na forma de grânulos da ordem de 20 mm de comprimento e, para a produção do pó de zinco, optou-se pela criação de uma barra que agrupasse vários destes grânulos – esta barra foi produzida no forno a arco em 3 refusões em atmosfera de argônio, após submissão a 3 purgas que atingiram 3×10^{-2} atm.

Visando trabalhar com metalurgia do pó e moagem de alta energia, foram utilizados pós metálicos com tamanhos de partículas similares. A etapa de moagem de alta energia foi realizada em jarros com álcool isopropílico. A Figura 11 resume as operações executadas.

Figura 11 – Fluxograma dos processos para a produção do suporte, partindo dos pós preparados até a caracterização da amostra final.

TÉCNICAS E INSTRUMENTOS



Fonte: O AUTOR.

4.2 Preparação dos pós precursores nas composições de interesse

Os pós de Mg e Zn foram misturados seguindo-se as proporções para a criação das composições desejadas.

Três lotes foram criados. O primeiro, com concentrações de Zn de 1%, 2% e 3% em peso, o que proporciona aumento na resistência mecânica sem diminuição da ductilidade e sem formação de fases intermetálicas, que inclusive aumentam a taxa de corrosão da liga em fluido corpóreo. (NAYAK *et al.*, 2016) Já o segundo lote foi criado com o dobro das concentrações de Zn do primeiro lote, a saber, 2%, 4% e 6% em peso. Por fim, um terceiro lote com três amostras de mesmas concentrações do primeiro lote foi criado; como diferença, seu processo de moagem, que foi conduzido sem a utilização de álcool isopropílico.

As misturas foram preparadas utilizando-se uma balança analítica de precisão ($\pm 0,1\text{mg}$), no interior de uma *glove-box* sob atmosfera inerte de argônio. O manuseio desse material dentro da *glove-box* permite a preparação dos pós moídos com reduzida quantidade de impurezas, além de permitir maior segurança no manuseio do magnésio em pó.

4.3 Moagem de alta energia das misturas dos pós

As misturas de pós foram submetidas à moagem em moinho de alta energia SPEX 8000D utilizando jarros e bolas de moagem de carbetto de tungstênio (WC), com relação de massas de esferas para pó de moagem de 5:1.

Uma vez que o moinho SPEX imprime maior energia cinética às esferas, a moagem tende a ser mais severa, melhorando a homogeneização da mistura de pós e adicionando maior energia ao sistema, o que poderá influenciar em futuras etapas de tratamentos térmicos. Entretanto, a formação plena de liga só ocorre quando é mantido um equilíbrio entre a soldagem a frio e a fratura das partículas de pó no processo de moagem. Graças a possibilidade de soldagem das partículas pela deformação plástica produzida durante a moagem, emprega-se o agente controlador de processo (ACP) que, como exposto por Suryanarayana (2001), é adicionado à mistura de pós durante a produção das amostras para reduzir o efeito da soldagem a frio pela adsorção na superfície das partículas de pó e minimização da soldagem a frio entre elas, evitando a aglomeração e reduzindo a tensão superficial do material sólido.

Procurando-se agilizar a produção das amostras, decidiu-se estudar, portanto, a moagem de alta energia em moinho SPEX utilizando-se 12 mL de álcool isopropílico como ACP,

seguindo Pinto (2016), para as amostras dos dois primeiros lotes; para o terceiro lote, esta moagem foi feita a seco, sem adição de álcool isopropílico, com o intuito de se verificar o processo sem a utilização do ACP.

Dez esferas distintas foram utilizadas no processo de moagem de alta energia, e a cada esfera foi atribuída uma letra, de A a J. A correta identificação de cada esfera era conduzida pela verificação de sua massa antes e após o processo de moagem, o que certificou que nenhuma das esferas fosse erroneamente confundida com as suas pares. A Tabela 1 resume os lotes e as características de suas amostras e as Tabelas 2 a 4, as esferas e suas combinações para a produção dos lotes.

Submetidas a diferentes tempos de moagem (60, 120 e 240 minutos) para verificação da eficiência do processo pelo aparecimento de fases/misturas com as composições de interesse, as amostras foram extraídas em *glove-bag* lacrada e preenchida com atmosfera inerte de argônio, conforme Figura 12. Jarros das amostras 2% Zn 1h e 2h vazaram antes do início da moagem, e 2 mL de álcool foram adicionados. A utilização de novos *o' rings* sanou o problema. Os exemplos de jarros dos lotes 1 e 3 após o processo de moagem estão nas Figuras 25 e 26.

Tabela 1 – Os lotes e as características de cada amostra produzida neste trabalho.

| LOTE 1 (a úmido) | | | | | | | | | |
|--------------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Fração mássica de zinco | 1% | | | 2% | | | 3% | | |
| <u>Tempo de moagem</u> | <u>1h</u> | <u>2h</u> | <u>4h</u> | <u>1h</u> | <u>2h</u> | <u>4h</u> | <u>1h</u> | <u>2h</u> | <u>4h</u> |
| Amostras | 1% | 1% | 1% | 2% | 2% | 2% | 3% | 3% | 3% |
| | 1h | 2h | 4h | 1h | 2h | 4h | 1h | 2h | 4h |
| LOTE 2 (a úmido) | | | | | | | | | |
| Fração mássica de zinco | 2% | | | 4% | | | 6% | | |
| <u>Tempo de moagem</u> | <u>1h</u> | <u>2h</u> | <u>4h</u> | <u>1h</u> | <u>2h</u> | <u>4h</u> | <u>1h</u> | <u>2h</u> | <u>4h</u> |
| Amostras | 2% | 2% | 2% | 4% | 4% | 4% | 6% | 6% | 6% |
| | 1h | 2h | 4h | 1h | 2h | 4h | 1h | 2h | 4h |
| LOTE 3 (a seco) | | | | | | | | | |
| Fração mássica de zinco | 1% | | | 2% | | | 3% | | |
| <u>Tempo de moagem</u> | <u>2h</u> | | | <u>2h</u> | | | <u>2h</u> | | |
| Amostras | 1% 2h | | | 2% 2h | | | 3% 2h | | |

Fonte: O AUTOR.

Tabela 2– Combinações de esferas utilizadas para a produção do lote 1.

| Amostra | Sequência de esferas | Quantidade de esferas | Razão mássica esferas/amostra |
|----------------|-----------------------------|------------------------------|--------------------------------------|
| 1% Zn 1h | ADEFGH | 6 | 5,052 |
| 1% Zn 2h | ACD | 3 | 4,952 |
| 1% Zn 4h | BEFGJ | 5 | 4,953 |
| 2% Zn 1h | ACD | 3 | 4,959 |
| 2% Zn 2h | BEHI | 4 | 5,034 |
| 2% Zn 4h | CFGHI | 5 | 4,647 |
| 3% Zn 1h | BEHI | 4 | 5,036 |
| 3% Zn 2h | ABCE | 4 | 4,931 |
| 3% Zn 4h | BCD | 3 | 5,020 |

Fonte: O AUTOR.

Tabela 3 – Combinações de esferas utilizadas para a produção do lote 2.

| Amostra | Sequência de esferas | Quantidade de esferas | Razão mássica esferas/amostra |
|----------------|-----------------------------|------------------------------|--------------------------------------|
| 2% 1h | FJKL | | 4,985 |
| 2% 2h | FJKL | | 4,985 |
| 2% 4h | FJKL | | 4,985 |
| 4% 1h | BEHI | | 4,899 |
| 4% 2h | BEHI | 4 | 4,881 |
| 4% 4h | BEHI | | 4,869 |
| 6% 1h | FJKL | | 4,985 |
| 6% 2h | BEHI | | 4,891 |
| 6% 4h | BEHI | | 4,855 |

Fonte: O AUTOR.

Tabela 4 – Combinações de esferas utilizadas para a produção do lote 3.

| Amostra | Sequência de esferas | Quantidade de esferas | Razão mássica esferas/amostra |
|----------|----------------------|-----------------------|-------------------------------|
| 1% Zn 2h | FJKL | | 4,985 |
| 2% Zn 2h | BEHI | 4 | 4,846 |
| 3% Zn 2h | BEHI | | 4,843 |

Fonte: O AUTOR.

Figura 12 – *Glove-bag* utilizada na extração e transferência das amostras.

Fonte: O AUTOR.

Figura 13 – Jarro de amostra do lote 1 após a moagem.



Fonte: O AUTOR.

Figura 14 – Jarro de amostra do lote 3 após a moagem.



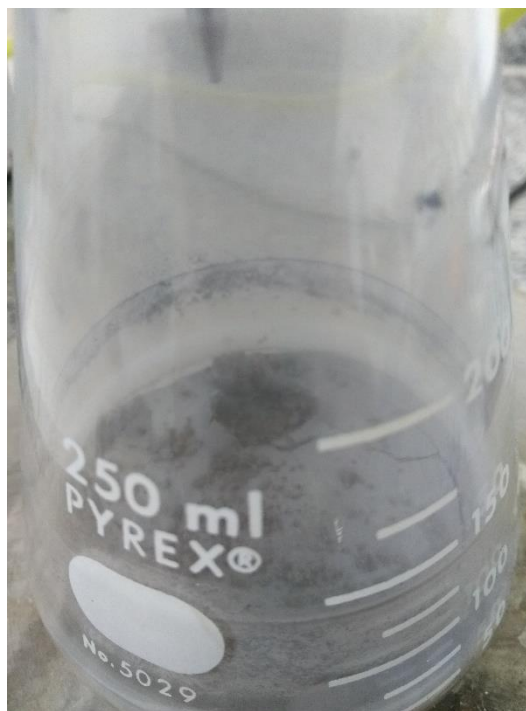
Fonte: O AUTOR.

Após a coleta das amostras na *glove-bag*, 75 mL de álcool isopropílico foram utilizados para a recuperação do material moído durante os processos de limpeza dos jarros, das esferas e na transferência para o erlenmeyer. Em seguida, o erlenmeyer foi submetido a secagem a vácuo por 1h30, que removeu todo o álcool isopropílico adicionado, atendendo o procedimento desenvolvido anteriormente por Pinto (2016). A secagem é ilustrada na Figura 15.

Figura 15 – Recuperação do álcool isopropílico e secagem das amostras, sendo (a) a visão geral do processo e a coluna de recuperação e, (b), o erlenmeyer após a secagem.



(a)



(b)

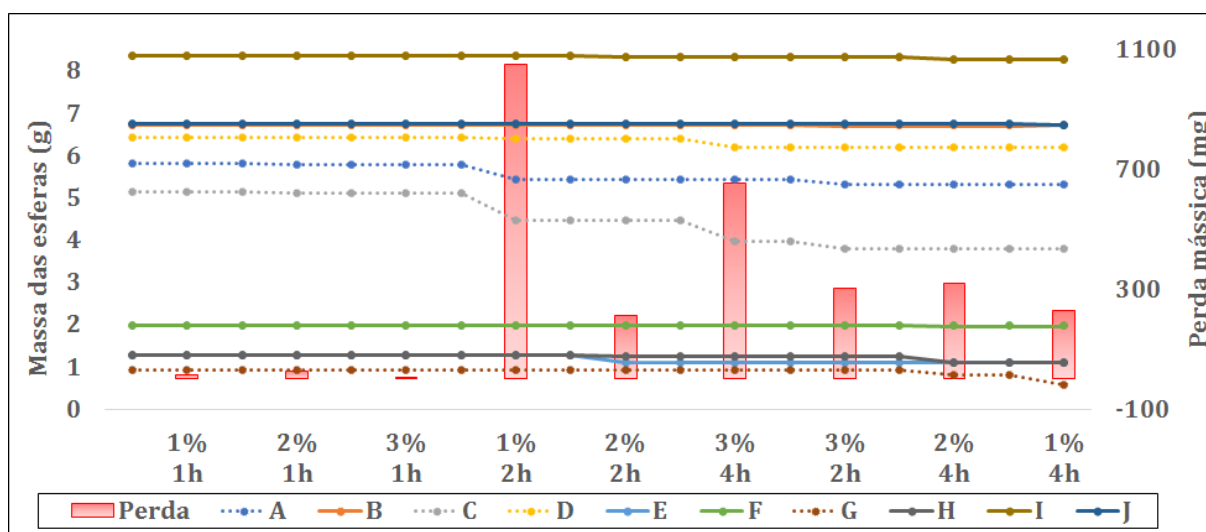
Fonte: O AUTOR.

Em paralelo, as esferas utilizadas no processo foram limpas com álcool isopropílico e suas massas foram aferidas, conduzindo, eventualmente, a uma outra combinação de esferas para a produção das amostras. As Figuras 28 e 29 resumem as variações e perdas mássicas das seqüências de moagem dos lotes 1 e 2, respectivamente; o lote 3, produzido por moagem a seco, não teve a perda mássica das esferas verificada, pois estas tiveram de ser retificadas para a remoção do pó aderido.

Dez esferas, nomeadas de A a J, foram utilizadas para a produção das amostras do lote 1. Neste lote, 6 amostras tiveram uma perda mássica das esferas e, por conseguinte, uma contaminação superior a 200 mg, a saber, em ordem decrescente: 1% Zn 2 h (1052,2 mg), 3% Zn 4h (654,1 mg), 2% Zn 4h (319,5 mg), 3% Zn 2h (301,4 mg), 1% Zn 4h (228,6 mg) e 2% Zn 2h (213,9 mg); como fator comum, estas foram as amostras para os tempos de moagem de 2 e 4 horas.

A Tabela 5 abaixo analisa o comportamento individual de todas as esferas quanto a perda mássica, baseado na Figura 16.

Figura 16 – Variação e perda mássica das esferas no decorrer das moagens das amostras do lote 1.



Fonte: O AUTOR.

Tabela 5 – Utilização e perda mássica das esferas na produção das amostras do lote 1.

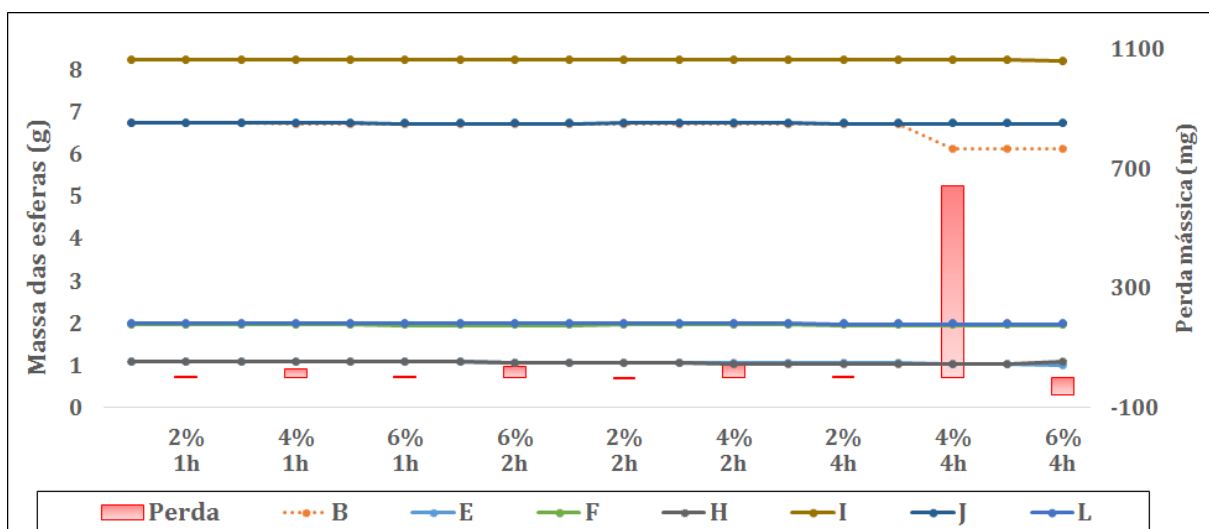
| Esfera | Massa inicial (g) | Nº de vezes utilizada | Perda mássica total (mg) | Perda média por moagem (mg) | Perda média por moagem (%) |
|--------|-------------------|-----------------------|--------------------------|-----------------------------|----------------------------|
| A | 5,8140 | 4 | 486,9 | 121,7 | 2,09% |
| B | 6,7318 | 5 | 2,5 | 0,5 | 0,01% |
| C | 5,1259 | 5 | 1319,3 | 263,9 | 5,15% |
| D | 6,4304 | 4 | 222,1 | 55,5 | 0,86% |
| E | 1,2727 | 5 | 177,9 | 35,6 | 2,80% |
| F | 1,9793 | 3 | 0,5 | 0,2 | 0,01% |
| G | 0,9166 | 3 | 349,30 | 116,4 | 12,70% |
| H | 1,2689 | 4 | 181,90 | 45,5 | 4,96% |
| I | 8,3529 | 3 | 73,90 | 24,6 | 1,94% |
| J | 6,7360 | 1 | 0,60 | 0,6 | 0,01% |

Fonte: O AUTOR.

As esferas C e G tiveram substancial perda média por moagem, e, por possuírem massas consideráveis, conduziram a uma perda média por moagem significativa; quanto às esferas A e D, embora estas não tenham tido uma grande perda média por moagem, também contribuíram significativamente para uma nítida contaminação. Por estas razões, estas 4 esferas foram separadas e não mais utilizadas para a produção de amostras. Outras esferas que eventualmente tenham contribuído para a contaminação do processo foram mantidas, pois suas massas eram fundamentais para a combinação que garantisse a razão esferas-massa das amostras como 5:1.

Seis das esferas utilizadas no lote 1 foram mantidas no lote 2. Adicionalmente, as esferas K e L foram inseridas para comporem a sequência de moagens. Como visto na Figura 17, apenas uma das nove amostras teve uma perda mássica significativa: a amostra 4% Zn 4h, com uma perda mássica de 639,1 mg, o que contribuiu para a adição de tungstênio como material contaminante às amostras. Caso único, o conjunto de esferas utilizado para a moagem da amostra 6% Zn 4h teve um ganho de massa de 58,4 mg, atribuído a esfera H, como demonstrado pela Tabela 6. Este ganho surgiu da dificuldade de limpeza da esfera, que se distancia da esfericidade e desenvolve regiões de difícil higiene.

Figura 17 – Variação e perda mássica das esferas no decorrer das moagens das amostras do lote 2.



Fonte: O AUTOR.

Ainda que consideremos o caso de contaminação da amostra 4% Zn 4h, o lote 2 teve uma contaminação por esferas muito inferior àquele encontrado na produção das amostras do lote 1; desta, portanto, a esfera B (representada, desta vez, por uma curva pontilhada na Figura 17), que contribuiu com 590,2 mg para a contaminação desta amostra, o que a conduziu a posição da esfera de maior perda média por moagem dentre as, agora, 8 esferas. Repetindo a reduzida perda mássica seguem as esferas F e J, seguidas pelas estreantes K e L.

Tabela 6 – Utilização e perda mássica das esferas na produção das amostras do lote 2.

| Esfera | Massa inicial (g) | Nº de vezes utilizada | Perda mássica total (mg) | Perda média por moagem (mg) | Perda média por moagem |
|---------------|------------------------------|----------------------------------|-------------------------------------|--|-----------------------------------|
| B | 6,7293 | 5 | 600,1 | 120 | 1,78% |
| E | 1,0948 | 5 | 84,1 | 16,8 | 1,54% |
| F | 1,9788 | 4 | 0,3 | 0,1 | 0,00% |
| H | 1,0841 | 5 | -15,9 | -3,2 | -0,29% |
| I | 8,2400 | 5 | 19,9 | 4,0 | 0,05% |
| J | 6,7354 | 4 | 0,2 | 0,1 | 0,00% |
| K | 6,7381 | 4 | 1,5 | 0,4 | 0,01% |
| L | 1,9969 | 4 | 1,0 | 0,2 | 0,01% |

Fonte: O AUTOR.

4.4 Caracterizações após a moagem

Os pós moídos foram submetidos à caracterização cristalográfica por difratometria de raios X (DRX), para avaliar as fases presentes e o material não reagido. Todas as análises seguiram os mesmos parâmetros: radiação Mo-K α ($\lambda = 0,70926 \text{ \AA}$), intervalo angular de

medição de 8 a 70°, passo angular 0,01° e tempo de contagem de 80 segundos por ponto, em difratômetro modelo Panalytical Empyrean.

Com o intuito de avaliar o tamanho e a morfologia das partículas, foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura (MEV) modelo Hitachi TM 3000, na condição de observação *analy* (20 keV), em ampliações com escalas de 2 mm, 200 µm e 50 µm. Ainda no MEV, foram realizadas análises de EDS, com velocidade de rastreamento de 30 segundos e tensão de aceleração de 15 keV, para avaliação da homogeneidade e composição das partículas formadas. Por meio desta técnica pôde-se, ainda, verificar-se a presença de possíveis impurezas no material vindas dos pós precursores ou da etapa de moagem de alta energia.

Para a conclusão da caracterização, a fluorescência de raios X (FRX) com o espectrômetro de fluorescência de raios X modelo Panalytical Axios Max analisou a composição química e a presença de prováveis impurezas, e o analisador de partículas da marca MALVERN, modelo MASTERSIZER 3000E, utilizando álcool isopropílico como meio de diluição das amostras, determinou a distribuição do tamanho de partículas.

Todos os equipamentos utilizados na utilização deste trabalho pertencem ao DEMAR-EEL-USP, em Lorena, São Paulo e, exceto o MEV, todos os demais compõem o Laboratório de Fluorescência e Difração de Raios X.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização das matérias-primas

5.1.1 Distribuição granulométrica

As amostras das matérias-primas foram submetidas ao analisador de partículas da marca MALVERN, modelo MASTERSIZER 3000E, disponível no DEMAR-EEL-USP, Lorena, SP, em seu Laboratório de Fluorescência e Difração de Raios X, em álcool isopropílico como meio de diluição.

O pó de magnésio apresentou uma distribuição granulométrica monomodal, com pico em 144 μm e 12,68% do volume retido, que se estende de 45,6 a 310 μm . Dessa maneira, nenhuma partícula possui tamanho inferior a 45,6 μm ou superior a 310 μm .

De importante definição, como verificado pela legenda, $D_v(10)$ é o ponto na distribuição do tamanho de partículas até o qual 10% do volume total de partículas da amostra está contido – 10% das partículas da amostra possuem a dimensão $D_v(10)$ ou um tamanho menor; extrapolando-se para $D_v(50)$ e $D_v(90)$, os pontos nos quais 50 e 90% do volume total de partículas está contido. Assim, temos $D_v(10)$ igual a 79,7 μm , $D_v(50)$ para 140 μm e $D_v(90)$ para 224 μm . Estes dados são trazidos pela Figura 18.

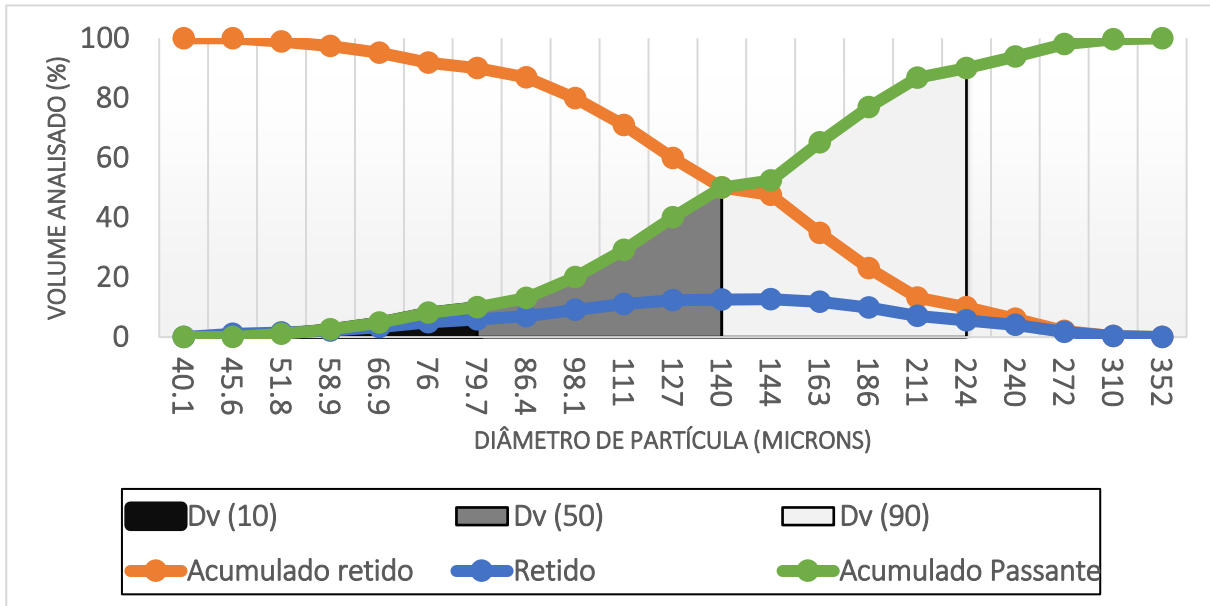
German (2005) contribui com uma fórmula para a avaliação da largura de uma distribuição granulométrica, Sw :

$$Sw = \frac{2,56}{\log_{10}\left(\frac{D_v(90)}{D_v(10)}\right)}$$

Se a distribuição é muito estreita, $D_v(10)$ e $D_v(90)$ possuem valores bem próximos e a distribuição cumulativa é íngreme, gerando um Sw grande. Por outro lado, se a distribuição é muito ampla, Sw é um número pequeno. Na prática, a maioria dos pós industriais possui uma largura de distribuição granulométrica compreendida em um intervalo entre 4 e 5 ($D_v(90)/D_v(10) = 3,2$ a $4,4$), mas alguns poucos pós com altas densidades de empacotamento possuem valor 2 ($D_v(90)/D_v(10) = 19$). Esta abordagem, portanto, permite a comparação entre duas ou mais distribuições de tamanho de partícula. Para o magnésio, portanto, este valor é de 12,54, indicando uma distribuição estreita.

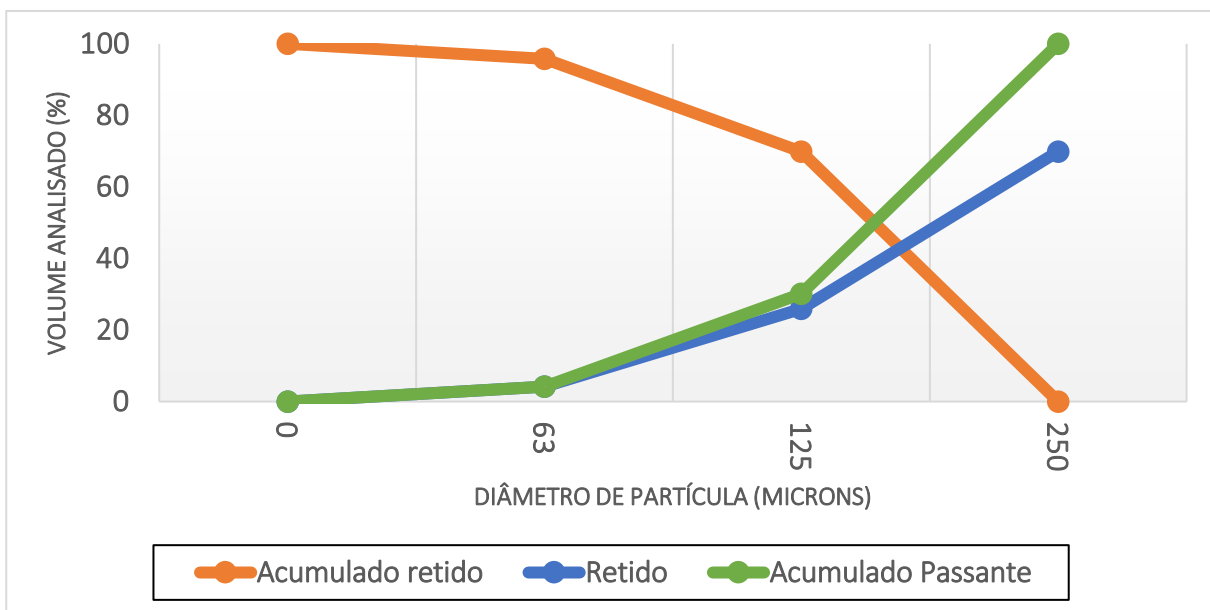
Como análise complementar, segundo o certificado de qualidade emitido pela empresa fornecedora, a distribuição granulométrica do pó de magnésio é definida pela Figura 19.

Figura 18 – Distribuição do tamanho de partículas do pó de magnésio utilizado como matéria-prima.



Fonte: O AUTOR.

Figura 19 – Distribuição do tamanho de partículas do pó de magnésio segundo certificado de qualidade da empresa fornecedora.



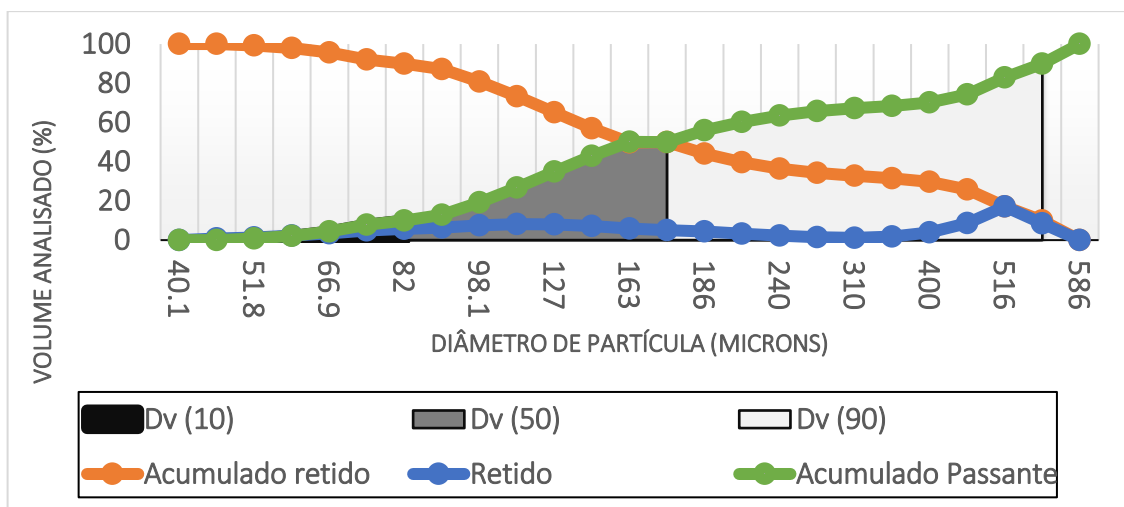
Fonte: O AUTOR.

Infere-se que 100% do volume de partículas está compreendido no intervalo entre 0 e 250 μm . Neste certificado, 69,9% do volume analisado está compreendido entre 125 e 250 μm , 25,9% entre 63 e 125 μm e os 4,2% restantes entre 0 e 63 μm .

Comparando-se os resultados obtidos com o analisador de partículas com aqueles fornecidos pela empresa doadora da matéria-prima, verifica-se que na posição superior, 2% do volume analisado está entre 240 e 272 μm e 2,31% no intervalo de 272 a 310 μm para o analisador de partículas, e 0% das partículas são maiores do que 250 μm para o certificado de qualidade da empresa. Para a posição inferior, 4,2% das partículas possuem diâmetro inferior a 63 μm segundo a empresa fornecedora; na avaliação conduzida no DEMAR, 2,6% do volume analisado é possui dimensão inferior a 58,9 μm . Desta maneira, as discrepâncias se concentram, essencialmente, nos limites inferior e superior da distribuição granulométrica. Como o princípio por difração a laser utilizado pelo analisador de partículas conduz a resultados mais precisos e confiáveis, os resultados dessa análise guiarão os procedimentos.

Analisando-se o zinco, sua distribuição granulométrica é mais ampla, como demonstrado pela Figura 20, de 45,6 a 586 μm , seguindo um comportamento polimodal, com 8,17% do volume retido para 111 μm , um valor mínimo de 1,22% para 310 μm e um máximo absoluto em 516 μm (17,09% do volume retido). As demais variáveis, $D_v(10)$ e $D_v(50)$, 82 μm e 170 μm , valores similares ao pó de magnésio; quanto a $D_v(90)$, assume o valor de 527 μm . Por fim, Sw é 5,21, indicando uma distribuição mais larga que a do magnésio, mas coerente com os pós produzidos industrialmente.

Figura 20 – Distribuição do tamanho de partículas do pó de zinco utilizado como matéria-prima.



Fonte: O AUTOR.

5.1.2 Fluorescência de raios X (FRX)

As amostras submetidas a fluorescência de raios X foram analisadas no espectrômetro de fluorescência de raios X modelo Panalytical Axios Max. Duas amostras de cada matéria-prima são levadas para análise, a saber: Mg 1 (retirada de parcelas interiores da fração total de magnésio), Mg 2 (extraída de parcelas exteriores da embalagem), Zn 1 (como lixado), Zn 2 (após o processo de separação magnética). Os elementos identificados são apresentados no Tabela 7.

Sobre os contaminantes, o cálcio tem ocorrência nas duas matérias-primas, com fração ligeiramente maior no magnésio e o alumínio aparece essencialmente como contribuição do magnésio, com teor de até 0,24% em massa. O silício e o fósforo surgem como os elementos minoritários. Com teor constante de 0,01% em massa, o silício é componente tanto das amostras de magnésio quanto das amostras de zinco; já o elemento fósforo surge com baixo teor, entre 0,02 e 0,03% em massa. Nenhuma das análises identificaram a presença nas matérias-primas dos elementos titânio, cobalto, cobre e tungstênio.

Pouca diferença foi detectada entre as amostras de magnésio. A amostra Mg 1 possui teores de magnésio, elemento desejado para a composição das amostras de estudo, ligeiramente superior a amostra Mg 2; alia-se ao teor superior de magnésio o menor teor de cálcio. Assim, opta-se pela amostra Mg 1 para a criação das amostras. Para as amostras de zinco, seus teores se mostraram similares. Quanto aos demais componentes, contaminantes, o menor teor de cálcio é encontrado na amostra Zn 2; de magnésio, para a amostra Zn 1. Sendo o elemento magnésio também o elemento majoritário desejado na produção das amostras, a amostra Zn 2 é escolhida por conter teor semelhante de zinco aquele da amostra Zn 1 e menor teor de cálcio.

A pureza da matéria-prima não condiz com aquela contida no certificado de qualidade emitido pela empresa fornecedora do magnésio – a composição química das amostras deveria conter, segundo a empresa, 99,5% de magnésio, e não teor inferior a este. Desta maneira, o teor de magnésio a ser considerado será aquele obtido pela fluorescência de raios X.

Tabela 7 – Frações mássicas dos elementos encontrados nas amostras das matérias-primas, definidas por fluorescência de raios X.

| Elementos | Mg 1 | Mg 2 | Zn 1 | Zn 2 |
|-----------|-------|-------|-------|-------|
| Mg | 99,13 | 99,06 | 0,07 | 0,19 |
| Zn | 0,01 | 0,01 | 99,46 | 99,44 |
| Ca | 0,45 | 0,51 | 0,43 | 0,35 |
| Al | 0,23 | 0,24 | 0,01 | - |
| Si | 0,01 | 0,01 | 0,01 | 0,01 |
| P | 0,03 | 0,03 | 0,02 | 0,02 |
| Ti | - | - | - | - |
| Co | - | - | - | - |
| Na | 0,14 | 0,14 | - | - |
| Cu | - | - | - | - |
| W | - | - | - | - |

Fonte: O AUTOR.

5.1.3 Difractometria de raios X (DRX)

Todas as análises de difratometria de raios X conduzidas neste trabalho seguiram os mesmos parâmetros: radiação Mo-K α ($\lambda = 0,70926 \text{ \AA}$), intervalo angular de medição de 8 a 70°, passo angular 0,01° e tempo de contagem de 80 segundos por ponto, em difratômetro modelo Panalytical Empyrean do Laboratório de Fluorescência e Difração de Raios X. Parte das análises foi iniciada no difratômetro da UNESP Guaratinguetá, mas o processo foi interrompido pela quebra do equipamento e, desta maneira, os difratogramas não foram utilizados neste trabalho.

A Tabela 8 resume os 6 principais picos cristalográficos das matérias-primas e das fases identificadas nos difratogramas com a utilização do programa HighScore, contendo, também, os seus registros nas fichas JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*). Os padrões com melhor ajuste aos principais constituintes (Mg e Zn comercialmente puros) estão

descritos em ordem decrescente de intensidade; as matérias-primas são comparadas a estes ângulos 2θ . As demais fases que surgem como contaminantes também estão incluídas.

A matéria-prima Mg possui boa concordância de seus ângulos 2θ com o Mg padrão. Destaca-se, também, que os picos da matéria-prima são superiores, deslocados a direita, quando comparados a seus pares do padrão. Excetuando-se o pico a 100%, com $+0,103^\circ$, todos os demais picos cristalográficos possuem diferença apenas de ordem centesimal para o padrão. Quanto às intensidades, o segundo pico da amostra padrão, $14,712^\circ$, na verdade, é o terceiro pico em intensidade da matéria-prima, $14,79^\circ$. Implica-se, a isto, uma diferença superior a 10% para o pico $15,76^\circ$ da matéria-prima, com sua posição correspondente na amostra padrão.

Quanto a matéria-prima Zn, os ângulos 2θ possuem discordância decimal quando comparados os picos similares entre a amostra padrão e a matéria-prima, sendo $+0,269^\circ$ do ângulo $18,01^\circ$ (matéria-prima) a maior diferença. Fixada a ordem decrescente das intensidades para a amostra padrão, observa-se que o ângulo $24,57^\circ$ da matéria-prima ocuparia a terceira posição, substituindo o ângulo $30,90^\circ$, embora suas intensidades sejam bem semelhantes. Estas intensidades são, inclusive, superiores àquelas representadas por seus pares na amostra padrão, chegando a uma diferença de 29% entre o pico $16,82^\circ$ (54%, matéria-prima) e o pico $16,579^\circ$ (25%, padrão).

Entre os contaminantes listados, o único comum às duas matérias-primas, Mg e Zn, e em teor significativo é CaO. Os óxidos MgO e Al_2O_3 surgem, apenas, na matéria-prima Mg, restando ZnO para o Zn. Ainda que surjam como contaminantes presentes nas matérias-primas, CaO surge como o único que parece contribuir para distorções cristalográficas: o pico a 100% de CaO padrão, $16,900^\circ$, é encontrado em posição 2θ similar a $16,579^\circ$, parecendo contribuir para a diferença do pico da matéria-prima, $16,82^\circ$.

O difratograma da matéria prima Mg, Figura 21, possui a maior parcela de seus picos com intensidade inferior a 4000 CPS. O pico 100%, entretanto, destoa dos demais com intensidade de 16000 CPS. Os 20 picos cristalográficos de Mg estendem-se ao longo de todo o intervalo 2θ , sendo os únicos identificados para além da posição cristalográfica 40° . O óxido de cálcio, CaO, divide quase todos os picos cristalográficos com Mg e com os 5 picos de MgO. A alfa-alumina, $\alpha-Al_2O_3$, completa a identificação, com 13 posições cristalográficas que, em seu baixo teor, não parecem indicar picos cristalográficos.

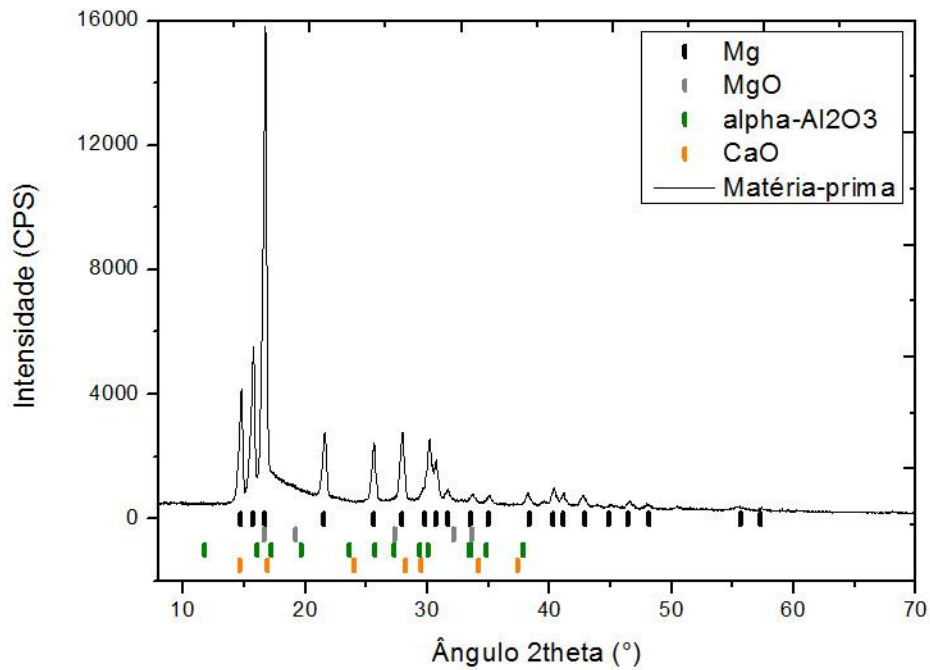
O difratograma da matéria prima Zn é ilustrado na Figura 22. Com 10 picos cristalográficos de Zn, assim como no difratograma do Mg, seus picos característicos não se espalham para além de 40°, confinando as fases restante entre 14° e 38°. Os contaminantes ZnO e CaO, com 10 e 7 picos cristalográficos, respectivamente, embora estejam presentes, não parecem contribuir com as intensidades dos picos.

Tabela 8 – Principais picos cristalográficos das matérias-primas e de suas fases, ordenados pela intensidade dos seus padrões correspondentes.

| Fases e matérias-primas | | Ângulos 2θ e intensidades | | | | |
|---|---------|---------------------------|---------|---------|---------|---------|
| Mg (Padrão) | 16,647° | 14,712° | 15,68° | 21,516° | 25,613° | 27,922° |
| 00-001-1141 | 100% | 30% | 25% | 20% | 20% | 20% |
| Mg (Matéria-prima) | 16,75° | 14,79° | 15,76° | 21,60° | 25,65° | 27,98° |
| | 100% | 27% | 36% | 18% | 15% | 18% |
| MgO (Padrão) | 19,220° | 27,311° | 33,614° | 16,625° | 32,143° | - |
| 96-900-0497 | 100% | 53% | 15% | 11% | 7% | - |
| CaO (Padrão) | 16,900° | 23,989° | 14,623° | 29,491° | 28,208° | 34,183° |
| 96-900-6697 | 100% | 57% | 40% | 17% | 16% | 7% |
| α-Al ₂ O ₃ (Padrão) | 16,053° | 19,663° | 25,700° | 11,746° | 30,041° | 17,211° |
| 01-071-1127 | 100% | 90% | 88% | 66% | 50% | 47% |
| Zn (Padrão) | 19,635° | 16,579° | 17,741° | 30,931° | 24,374° | 35,291° |
| 01-087-0713 | 100% | 25% | 20% | 18% | 14% | 12% |
| Zn (Matéria-prima) | 19,82° | 16,82° | 18,01° | 30,90° | 24,57° | 35,41° |
| | 100% | 54% | 43% | 33% | 34% | 30% |
| ZnO (Padrão) | 16,595° | 14,614° | 15,680° | 25,452° | 27,881° | 21,497° |
| 01-075-1526 | 100% | 56% | 40% | 28% | 26% | 20% |

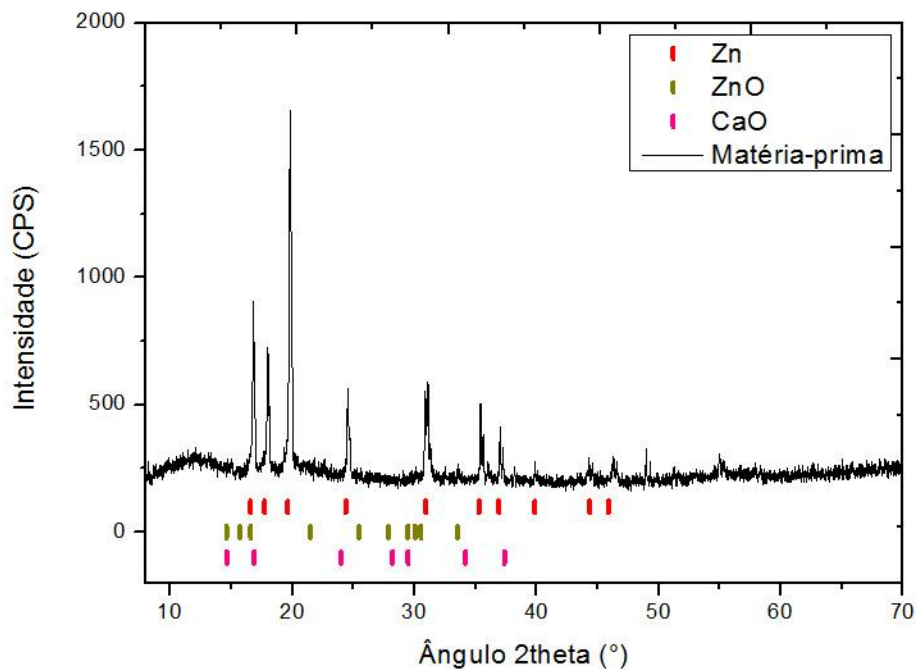
Fonte: O AUTOR.

Figura 21 – Difratoograma do magnésio com seus picos característicos utilizado como matéria-prima para obtenção das amostras produzidas via moagem de alta energia.



Fonte: O AUTOR.

Figura 22 – Difratoograma do zinco com seus picos característicos utilizado como matéria-prima para obtenção das amostras produzidas via moagem de alta energia.



Fonte: O AUTOR.

5.1.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

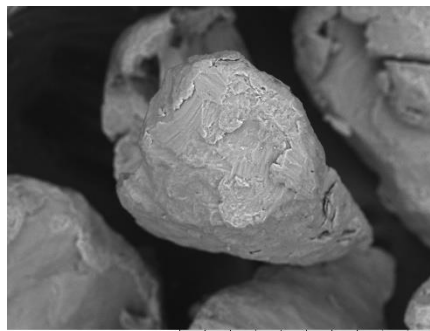
As amostras deste trabalho foram submetidas a análise da microscopia eletrônica de varredura no modelo Hitachi TM 3000, na condição de observação *analy* (20 keV), em ampliações com escalas de 2 mm, 200 μm e 50 μm .

Figura 23 – Micrografias das matérias-primas. Trazem em detalhe as partículas de magnésio nas escalas de (a) 2 mm, (b) 200 μm e (c) 50 μm e de zinco, nas escalas de (d) 2 mm, (e) 200 μm e (f) 50 μm .



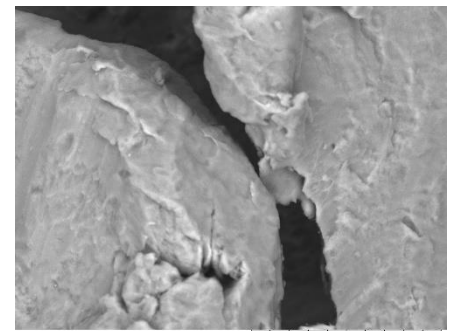
EEL-USP
H D5.0 x50 2 mm
Mg Matéria-Prima

(a)



EEL-USP
H D4.9 x500 200 um

(b)



EEL-USP
H D5.3 x1.5k 50 um

(c)



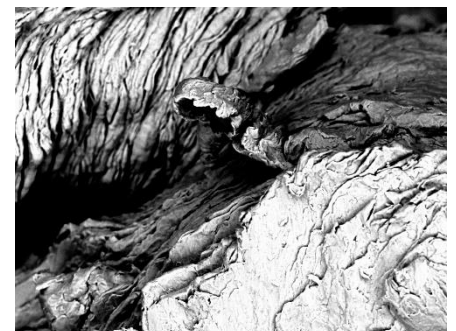
EEL-USP
H D5.0 x50 2 mm
Zn Matéria-Prima

(d)



EEL-USP
H D5.0 x500 200 um

(e)



EEL-USP
H D5.0 x1.5k 50 um

(f)

Fonte: O AUTOR.

Os três primeiros itens da Figura 23, (a), (b) e (c), trazem as micrografias do pó de magnésio utilizado na produção das amostras deste trabalho. Nestas micrografias, como resultado da cominuição mecânica de um elemento dúctil e com a participação de deformação plástica, foi produzido um formato arredondado e achatado.

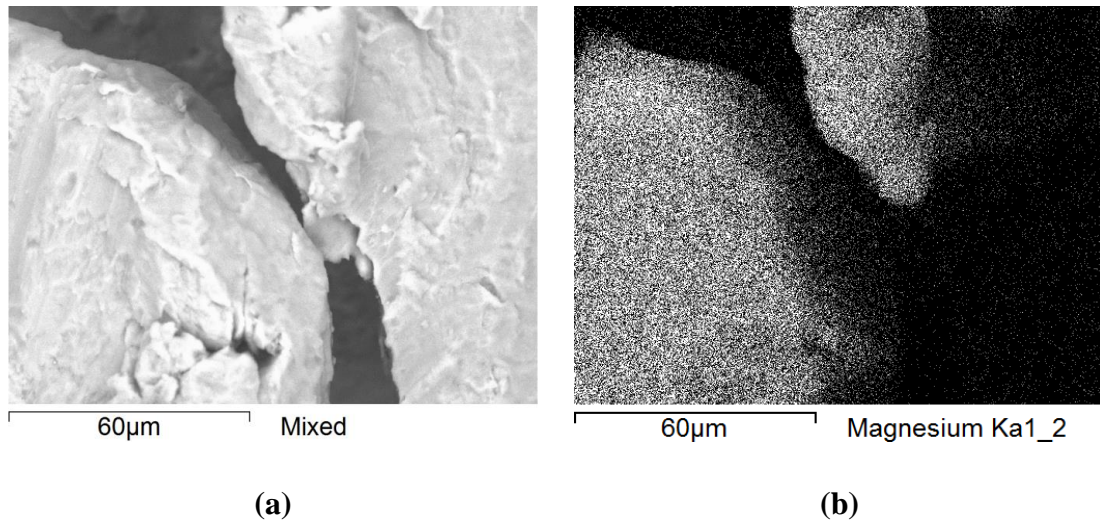
O pó de zinco revelado nos itens (d) a (f) da Figura 23 possui um formato cilíndrico irregular, com textura rugosa e áspera, resultado da cominuição mecânica criada pelo atrito entre a glosa e a barra de zinco.

5.1.5 Espectroscopia de energia dispersiva (EDS)

Conduzidas no mesmo equipamento da microscopia eletrônica de varredura, as amostras na espectroscopia de energia dispersiva foram analisadas com velocidade de rastreamento de 30 segundos e tensão de aceleração de 15 keV.

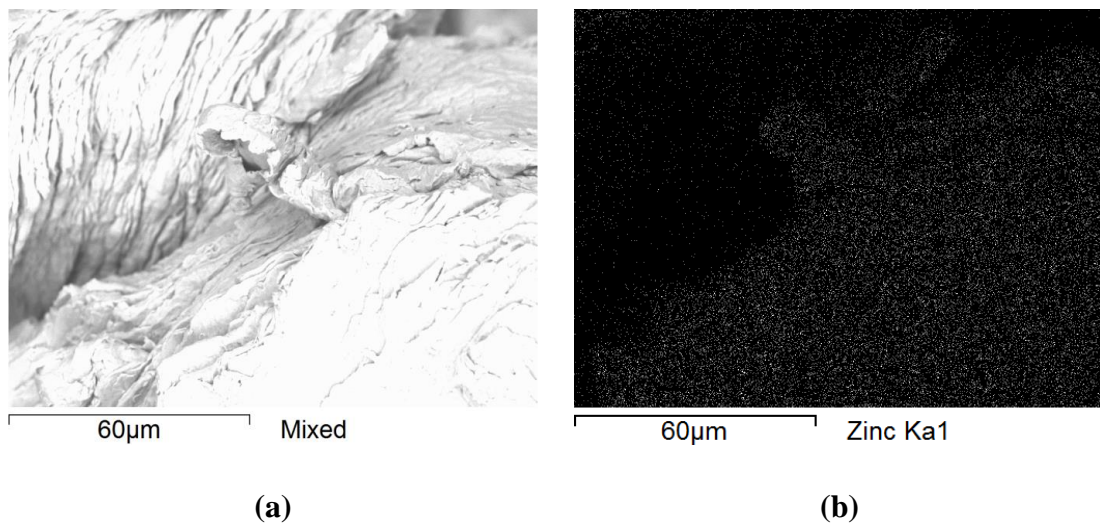
Os mapas dos elementos das matérias-primas que detalham as regiões ricas em cada espécie estão nas Figuras 22 e 23. Como observado no microscópio, nenhum contaminante detectável pelo equipamento surgiu em volume significativo e, por esta razão, apenas as amostras originais e os elementos que descrevem as matérias-primas são ilustrados.

Figura 24 – Mapa dos elementos do pó de magnésio utilizado como matéria-prima, criado por EDS, sendo (a) a sua amostra original e (b) as regiões ricas em magnésio.



Fonte: O AUTOR.

Figura 25 – Mapa dos elementos do pó de zinco utilizado como matéria-prima, criado por EDS, sendo (a) a sua amostra original e (b) as regiões ricas em zinco.



Fonte: O AUTOR.

5.2 Caracterização das amostras após a moagem

5.2.1 Fluorescência de raios X (FRX)

5.2.1.1 Primeiro lote (L1) – 1, 2 e 3% Zn a úmido

A Tabela 9 resume os resultados das análises elementares conduzidas pela fluorescência de raios X, em modelo Panalytical Axios Max, para as amostras do lote 1, a úmido.

Tabela 9 – Frações mássicas dos elementos encontrados nas amostras do lote 1 (a úmido) definidas por fluorescência de raios X, organizadas segundo seus tempos de moagem e teores de zinco.

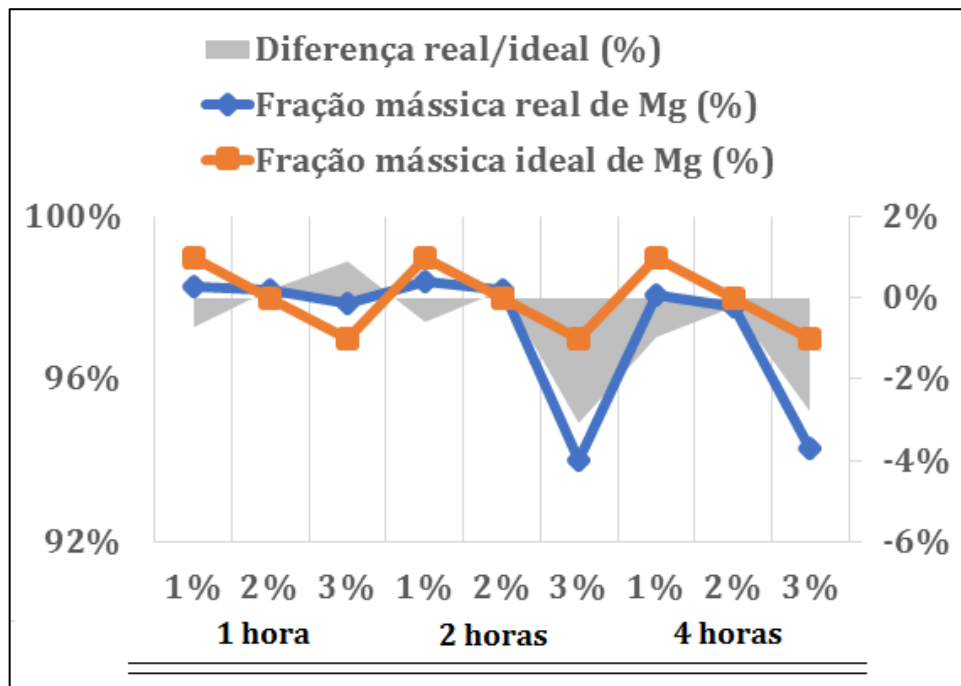
| Elementos | 1h | | | 2h | | | 4h | | |
|-----------|-------|-------|-------|------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | 1% | 2% | 3% | 1% | 2% | 3% | 1% | 2% | 3% |
| Mg | 98,28 | 98,19 | 97,86 | 98,4 | 98,21 | 94,02 | 98,06 | 97,78 | 94,28 |
| Zn | 0,56 | 1,05 | 1,25 | 0,4 | 0,81 | 3,63 | 0,56 | 0,62 | 3,25 |
| Ca | 0,56 | 0,46 | 0,5 | 0,65 | 0,59 | 1,56 | 0,68 | 0,67 | 1,61 |
| Al | 0,29 | 0,25 | 0,27 | 0,3 | 0,28 | 0,62 | 0,31 | 0,35 | 0,65 |
| Si | 0,01 | 0,01 | 0,01 | 0,01 | 0,01 | 0,06 | 0,01 | 0,01 | 0,07 |
| P | 0,02 | 0,02 | 0,02 | 0,03 | 0,03 | 0,06 | 0,04 | 0,04 | 0,06 |
| Ti | 0,27 | 0,02 | 0,07 | 0,04 | - | 0,06 | 0,04 | - | 0,06 |
| Co | - | - | - | - | - | 0,01 | 0,01 | 0,01 | 0,01 |
| Na | - | - | - | - | - | - | - | 0,15 | - |
| Cu | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| W | 0,01 | 0,01 | 0,01 | 0,17 | 0,07 | - | 0,29 | 0,39 | - |

Fonte: O AUTOR.

O elemento magnésio possui teores pouco inferiores aos sugeridos para as amostras de 1% Zn, e sensivelmente menores (até 4% inferiores), para as de 3% Zn 2 e 4 horas. Para as demais amostras, as de 1 hora e de teores 2 e 3% Zn, e de 2% Zn 2 horas, o teor real é superior ao ideal, como observado na Figura 26. Ilustrado na Figura 27, o zinco possui frações mássicas

reais que são quase 80% inferiores às idealizadas para as amostras de 1 hora e para a amostra de 2% Zn 4 horas. Para as amostras de 3% Zn de 2 e 4 horas, suas frações mássicas são até 20% superiores àquelas das ideais.

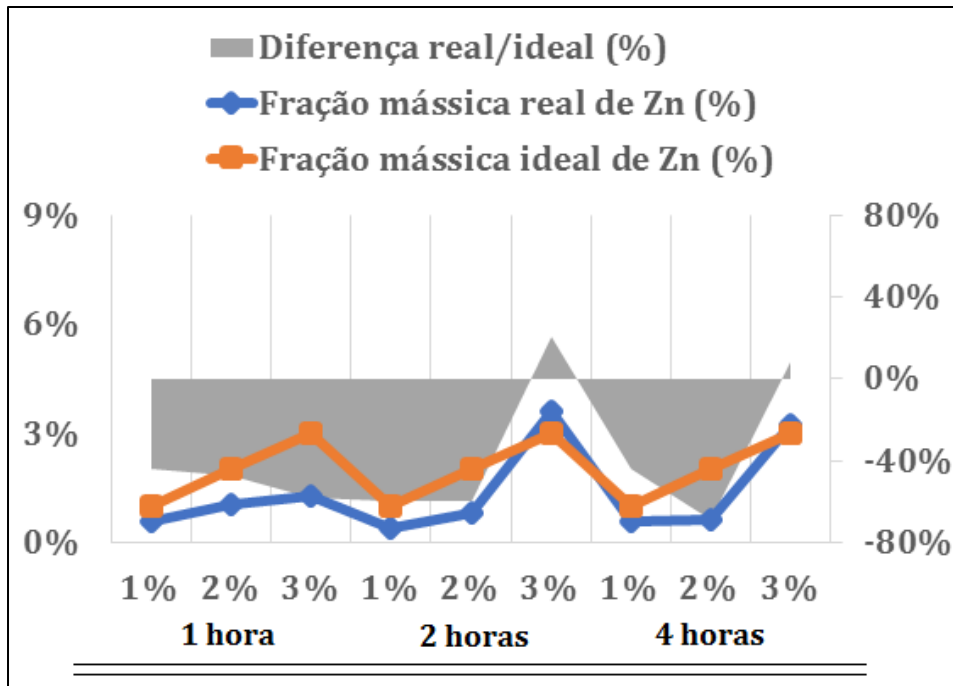
Figura 26 – Comparação entre as frações mássicas reais e ideais de magnésio das amostras do lote 1.



Fonte: O AUTOR.

Essa diferença entre a fração mássica real e a ideal de zinco pode ser explicada pelo processamento das amostras. Ao final de cada ciclo de moagem, a amostra resultante ainda úmida era transferida para o erlenmeyer de secagem. Para tanto, mais álcool isopropílico era adicionado ao jarro já aberto para a remoção de partículas aderidas às esferas e paredes do jarro. Adicionalmente, após o processo de secagem, a transferência do particulado seco para os frascos submetidos às análises pode ter contribuído para as perdas de zinco. Esses procedimentos, portanto, parecem ser os responsáveis por estas frações de zinco perdidas. Sugere-se, a partir daí, a produção de um segundo lote de amostras com o dobro de zinco, com o intuito de validação destas hipóteses.

Figura 27 – Comparação entre as frações mássicas reais e ideais de zinco das amostras do lote 1.

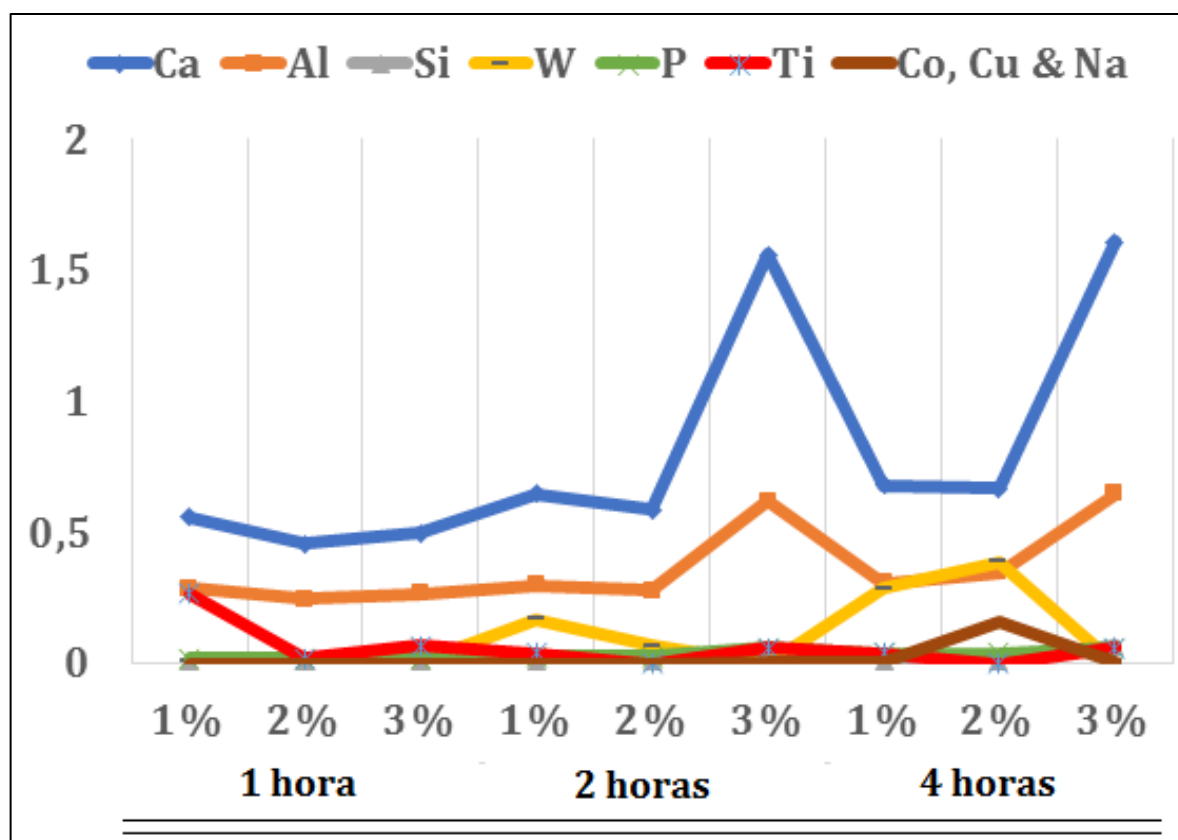


Fonte: O AUTOR.

Quanto aos contaminantes, suas frações mássicas percentuais em cada amostra são mostrados na Tabela 9 e na Figura 28. Os elementos cálcio e alumínio contribuem com níveis significativos, com o cálcio tendo o dobro do teor de alumínio. As frações mássicas de cálcio e alumínio se mantêm estáveis para as amostras de 1 hora, e aumentam para as amostras com teor 3% Zn.

Outros elementos são minoritários. O silício geralmente é associado ao teor 0,01% em massa, mas surge com teores maiores quando em amostras com teor 3% Zn; fósforo pouco varia entre as amostras, com um teor entre 0,02 e 0,06% em massa. Em um menor número de ocorrências, cobalto surge para a amostra 3% Zn 2h e para as amostras produzidas com tempo de moagem de 4 horas, enquanto o sódio aparece presente na amostra de 2% Zn 4h. Não há ocorrência de cobre em nenhuma das amostras.

Figura 28 – Fração mássica percentual dos contaminantes presentes nas amostras do lote 1 (a úmido) determinada por fluorescência de raios X.

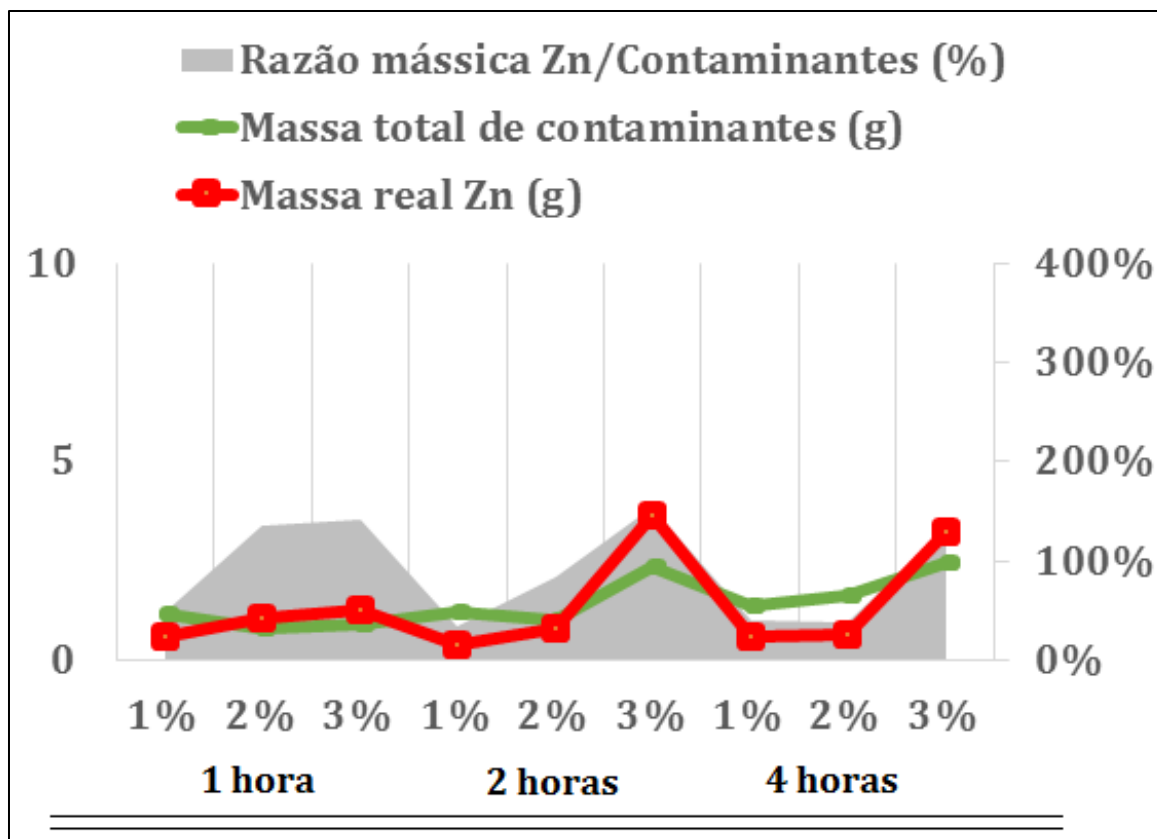


Fonte: O AUTOR.

Outros elementos surgem como contaminação ou resíduo do processo de moagem: titânio e tungstênio. O titânio é identificado na amostra 1% Zn 1h de forma significativa, mas é ausente ou ocorre em baixos teores nas demais amostras; o tungstênio, resíduo do processo de moagem, é mais presente para o maior tempo de exposição, 4 horas, resultado coerente com o maior desgaste e atrito.

É interessante estender a análise para uma comparação entre os componentes de menores teores, como o zinco e os contaminantes das amostras. A Figura 29 destaca a proximidade de valores entre as massas reais de zinco e os contaminantes. Considerando-se a razão mássica entre o zinco e seus contaminantes, em amostras como 1% Zn 1 hora, 1% Zn 2 horas, 1 e 2% Zn 2 horas, a fração mássica dos contaminantes é superior aos teores de zinco; nos demais casos, zinco e a parcela de contaminantes assumem uma relação de 1:1.

Figura 29 – Comparação entre as massas de contaminantes e a de zinco das amostras do lote 1.



Fonte: O AUTOR.

5.2.1.2 Segundo lote (L2) – 2, 4 e 6% Zn a úmido

O segundo lote, com o dobro da fração mássica de zinco para a determinação das razões de suas perdas do lote 1 foi produzido. A Tabela 10 resume os resultados das análises elementares conduzidas pela fluorescência de raios X para as amostras do lote 2, a úmido.

Entre os elementos majoritários, o magnésio possui frações mássicas reais 3 a 5% inferiores aos sugeridos como ideais para todas as amostras, como confirmado pela Figura 30. Completando, o elemento zinco possui frações mássicas reais superiores aos esperados para todas as amostras; destacam-se próximos aos teores corretos as amostras 4% Zn 1h e 2% Zn 4h. Estes detalhes são revelados na Figura 31.

Tabela 10 – Frações mássicas dos elementos encontrados nas amostras do lote 2 (a úmido) definidas por fluorescência de raios X, organizadas segundo seus tempos de moagem e teores de zinco.

| Elementos | 1h | | | 2h | | | 4h | | |
|-----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | 2% | 4% | 6% | 2% | 4% | 6% | 2% | 4% | 6% |
| Mg | 93,93 | 93,27 | 90,05 | 95,02 | 92,39 | 89,89 | 95,54 | 91,00 | 90,29 |
| Zn | 3,33 | 4,66 | 8,18 | 3,06 | 5,99 | 8,36 | 2,5 | 7,32 | 8,62 |
| Ca | 1,85 | 1,34 | 1,21 | 1,31 | 1,13 | 1,2 | 1,36 | 1,16 | 0,69 |
| Al | 0,58 | 0,62 | 0,48 | 0,51 | 0,51 | 0,46 | 0,51 | 0,43 | 0,33 |
| Si | 0,1 | 0,04 | 0,04 | 0,02 | 0,02 | 0,03 | 0,02 | 0,02 | 0,03 |
| P | 0,08 | 0,06 | 0,05 | 0,08 | 0,06 | 0,06 | 0,07 | 0,06 | 0,04 |
| Ti | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Co | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Na | 0,13 | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Cu | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| W | - | - | - | - | - | - | - | - | - |

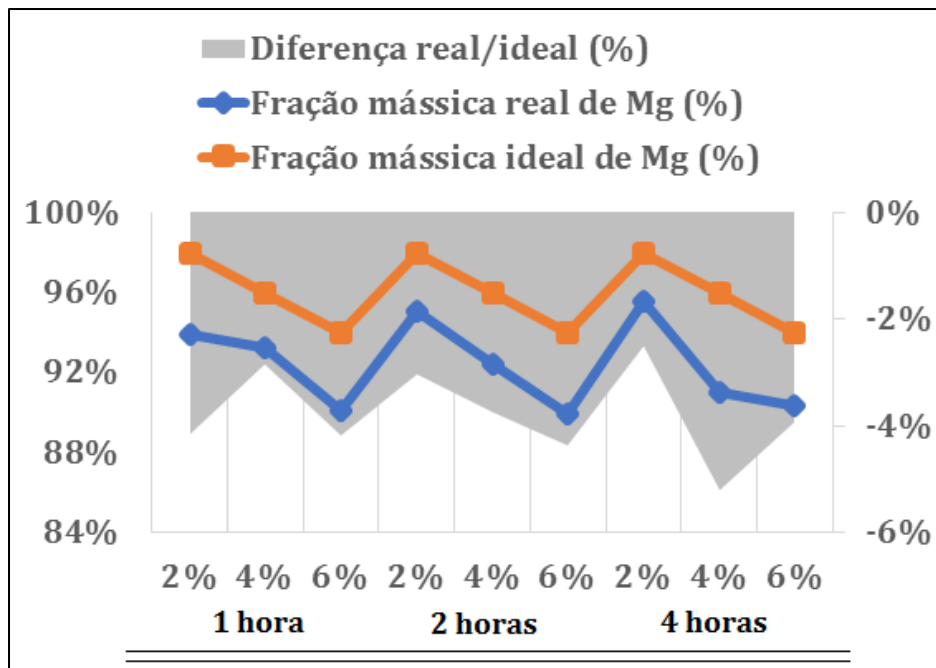
Fonte: O AUTOR.

A fração mássica dos contaminantes segue na Figura 32. Cálcio e alumínio, repetem o padrão do lote 1 e são, mais uma vez, os principais contaminantes, ainda que tenham seus teores reduzidos à medida que o teor de zinco das amostras e o tempo de moagem aumentam.

Contaminantes com pouca variação, o silício geralmente é associado a uma fração mássica de 0,02% e o fósforo com teor entre 0,04 e 0,08% em massa. Sobre o fósforo nota-se, entretanto, uma queda de seus valores com o aumento do teor de zinco, sugerindo que sua contribuição partiu do pó utilizado como matéria-prima para o magnésio.

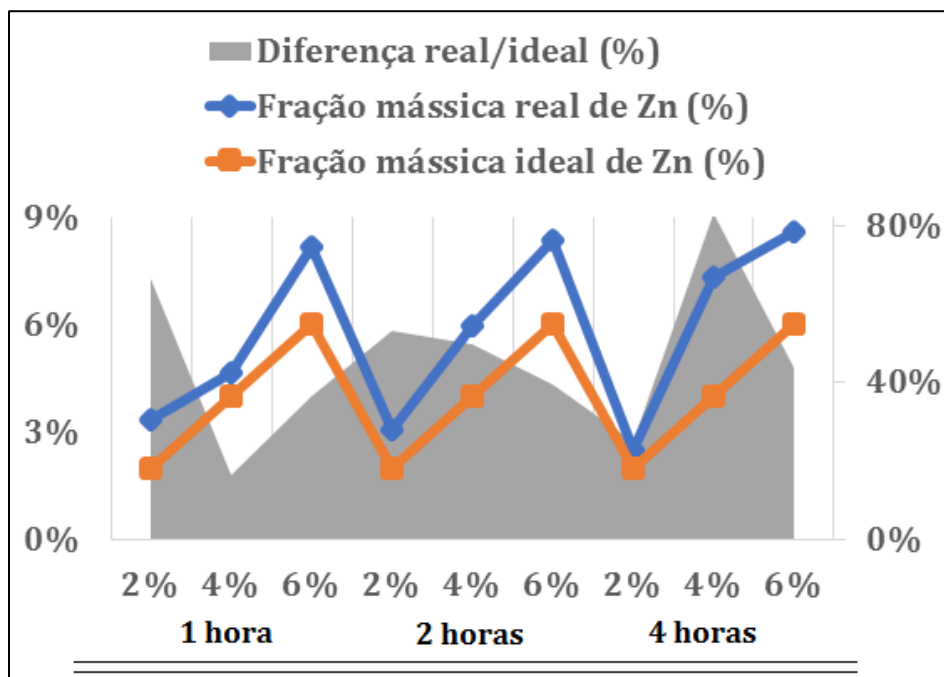
Outros possíveis contaminantes que estavam presentes no lote 1, titânio, cobalto e tungstênio estão ausentes no lote 2 – cobre também está ausente. Com apenas uma ocorrência, sódio está presente na amostra 2% Zn 1h.

Figura 30 – Comparação entre as frações mássicas reais e ideais de magnésio das amostras do lote 2.



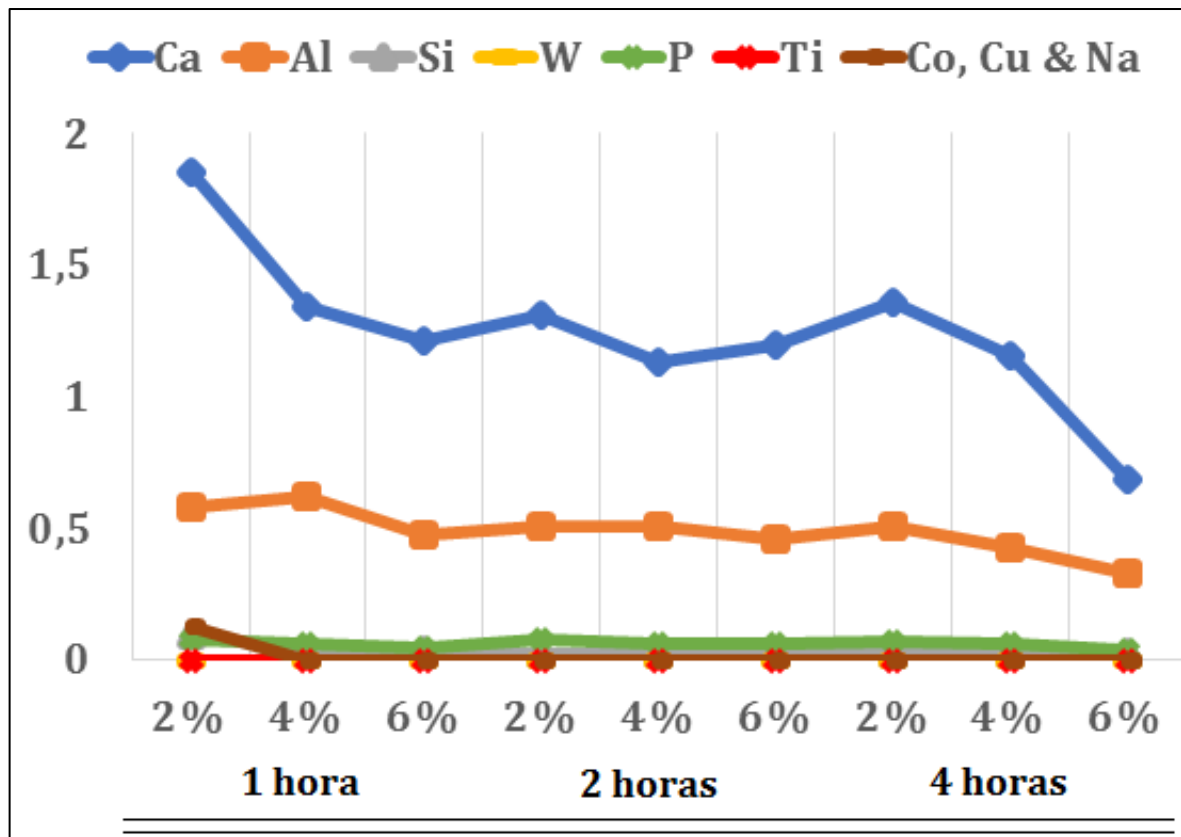
Fonte: O AUTOR.

Figura 31 – Comparação entre as frações mássicas reais e ideais de zinco das amostras do lote 2.



Fonte: O AUTOR.

Figura 32 – Fração mássica percentual dos contaminantes presentes nas amostras do lote 2 (a úmido) determinada por fluorescência de raios X.

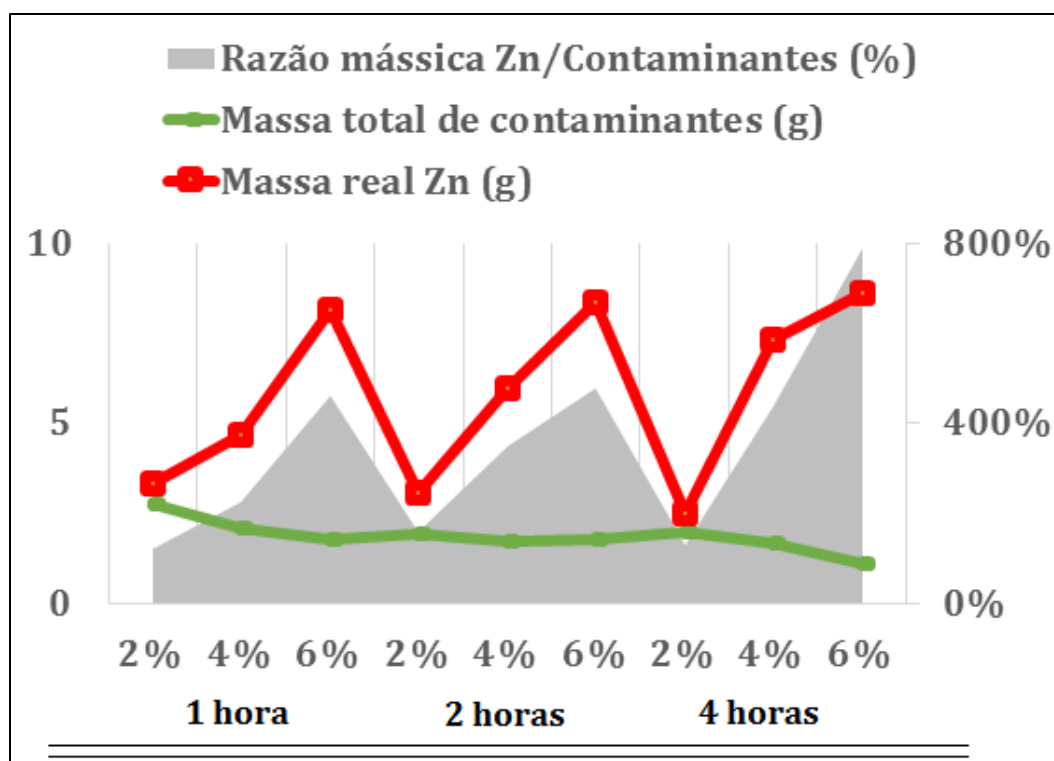


Fonte: O AUTOR.

Como ponto a se destacar, o lote 2 possui uma maior razão mássica entre o zinco e os contaminantes. A Figura 33 indica uma tendência de estabilidade da parcela de contaminantes em detrimento da elevação da massa real de zinco para a produção de cada amostra. Assim, cria-se uma diferença significativa entre o elemento desejado para a produção do material, zinco, e os elementos deletérios, os contaminantes, em níveis de até 800% para a amostra 6% Zn 4 horas. Esta redução de contaminantes atrelada ao aumento da fração mássica de zinco parece sugerir o magnésio como o principal responsável pelas impurezas encontradas.

Para este lote, os elementos também foram expressos na forma de seus óxidos correspondentes: MgO, ZnO, CaO, Al₂O₃, Na₂O, SiO₂, P₂O₅ e de suas frações mássicas. Seguindo os padrões observados pela análise elementar, Tabela 11, o teor dos óxidos dos contaminantes, em especial de CaO, é maior para maiores teores de magnésio, o óxido de sódio ocorre apenas para a amostra 2% Zn 1 hora, enquanto P₂O₅ e SiO₂ permanecem estáveis.

Figura 33 – Comparação entre as massas de contaminantes e a de zinco das amostras do lote 2.



Fonte: O AUTOR.

Tabela 11 – Frações mássicas dos óxidos dos elementos encontrados nas amostras do lote 2 (a úmido) definidas por fluorescência de raios X, organizadas segundo seus tempos de moagem e teores de zinco.

| Elementos | 1h | | | 2h | | | 4h | | |
|--------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | 2% | 4% | 6% | 2% | 4% | 6% | 2% | 4% | 6% |
| MgO | 97,05 | 96,79 | 94,94 | 97,73 | 96,35 | 94,85 | 97,51 | 95,53 | 95,12 |
| ZnO | 1,36 | 1,99 | 3,89 | 1,23 | 2,67 | 4,00 | 1,12 | 3,40 | 4,14 |
| CaO | 0,91 | 0,69 | 0,70 | 0,63 | 0,61 | 0,70 | 0,97 | 0,65 | 0,40 |
| Al ₂ O ₃ | 0,40 | 0,44 | 0,39 | 0,34 | 0,31 | 0,37 | 0,33 | 0,34 | 0,27 |
| Na ₂ O | 0,15 | - | - | - | - | - | - | - | - |
| SiO ₂ | 0,08 | 0,04 | 0,03 | 0,02 | 0,02 | 0,03 | 0,01 | 0,02 | 0,02 |
| P ₂ O ₅ | 0,07 | 0,05 | 0,05 | 0,06 | 0,05 | 0,05 | 0,06 | 0,06 | 0,04 |

Fonte: O AUTOR.

O procedimento de transferência dos pós dos jarros após a moagem para o processo de secagem em erlenmeyer, com a utilização de um volume de álcool isopropílico de até 75 mL, exigiu um volume menor de álcool pois as amostras do lote 2 estavam praticamente secas. Esta ausência de álcool líquido na amostra após a abertura dos jarros pode ter sido causada pela sua evaporação durante o processo de moagem em razão de uma má vedação. De qualquer maneira, o teor de zinco real foi até mesmo superior ao idealizado, parecendo demonstrar que os processos de transferência da amostra úmida e de secagem contribuíram para a perda de frações de zinco.

5.2.1.3 Terceiro lote (L3) – 1, 2 e 3% Zn a seco

Produzidas a seco, as amostras do lote 3 são expostas a um fator a menos de contaminação, o álcool isopropílico. Os dados das análises são resumidos na Tabela 12.

Tabela 12 – Frações mássicas dos elementos encontrados nas amostras do lote 3 (a seco) definidas por fluorescência de raios X, organizadas segundo seus tempos de moagem e teores de zinco.

| Elementos | 2h | | |
|-----------|-------|-------|-------|
| | 1% | 2% | 3% |
| Mg | 98,14 | 97,07 | 96,09 |
| Zn | 1,19 | 2,24 | 3,27 |
| Ca | 0,39 | 0,42 | 0,37 |
| Al | 0,24 | 0,24 | 0,24 |
| Si | 0,01 | 0,01 | 0,01 |
| P | 0,02 | 0,02 | 0,02 |
| Ti | - | - | - |
| Co | - | - | - |
| Na | - | - | - |
| Cu | 0,01 | 0,01 | 0,01 |
| W | - | - | - |

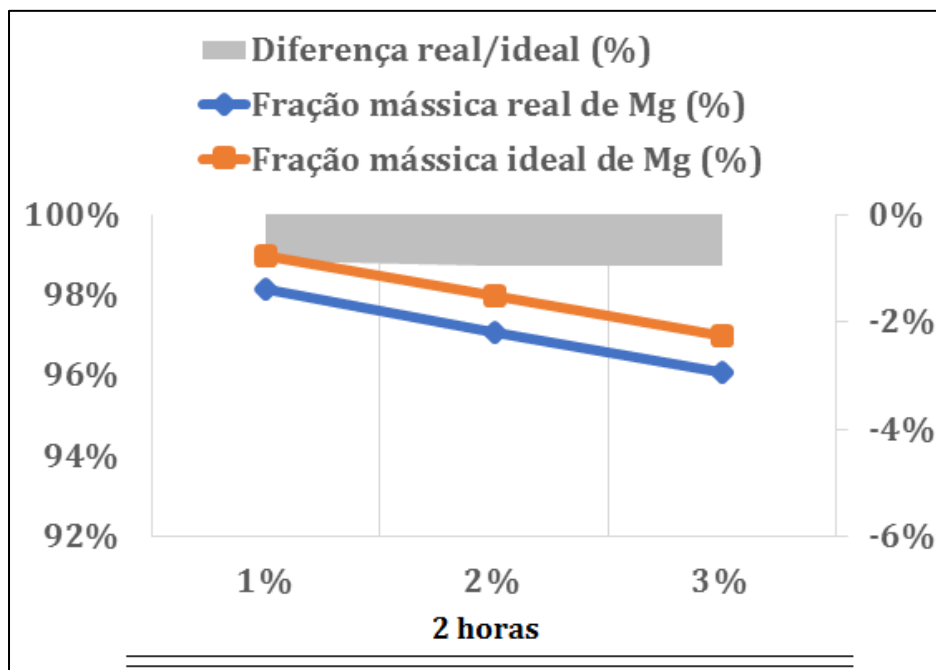
Fonte: O AUTOR.

As amostras apresentam comportamento congruente dentro de todo o lote 3, segundo a Tabela 12. Como validação, o magnésio possui teor 1% inferior, em média, para todas as amostras, demonstrado Figura 34. Entre todos os lotes, o Lote 3 revela o melhor ajuste entre os teores de Zn idealizados e os encontrados nas amostras após a moagem, com teores reais ligeiramente superiores aos idealizados, verificado na Figura 35.

Analisando os elementos contaminantes, agora expostas à mesma severidade de moagem, no tempo de 2 horas, as amostras do lote 3 possuem teor de alumínio com valor único de 0,24% em massa, como o pó que serviu de matéria-prima para o elemento magnésio; cálcio ainda possui teor superior ao alumínio, em torno de 60%, mas seu teor pouco varia entre as amostras, como observado na Figura 36.

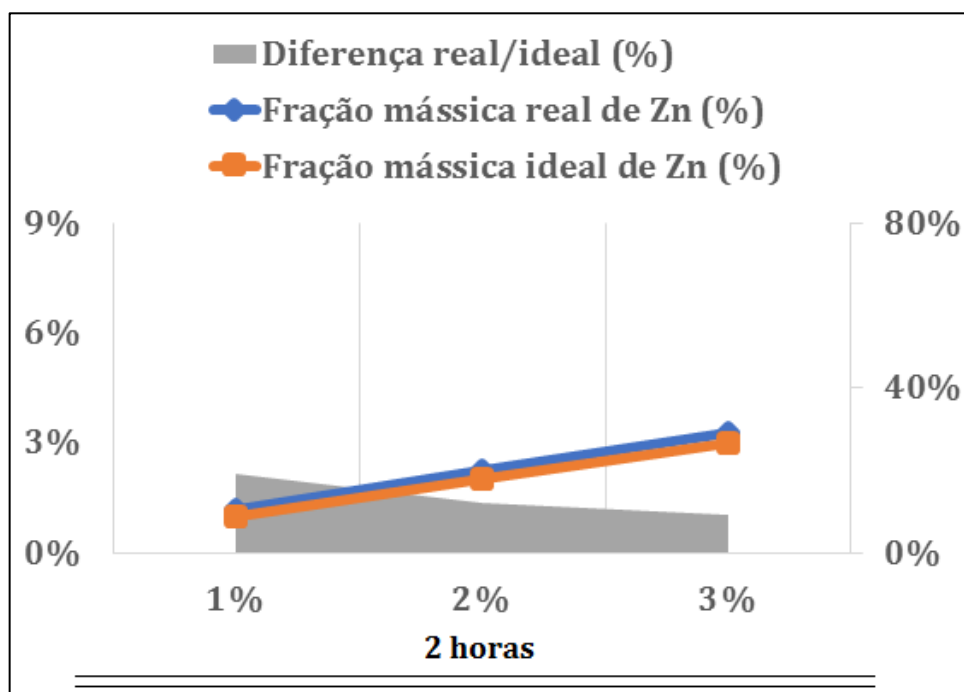
Seguindo com os demais elementos, silício não teve alteração em seu comportamento padrão, de baixa fração mássica, com 0,01% para todas as amostras; o mesmo vale para o fósforo, com valor constante de 0,02% em massa. Como ocorrido no lote 2, titânio, cobalto e tungstênio não foram encontrados; soma-se a esta ausência o sódio. Como diferença aos dois lotes anteriores, as três amostras do lote 3 contêm cobre, em teores iguais a 0,01% massa.

Figura 34 – Comparação entre as frações mássicas reais e ideais de magnésio das amostras do lote 3.



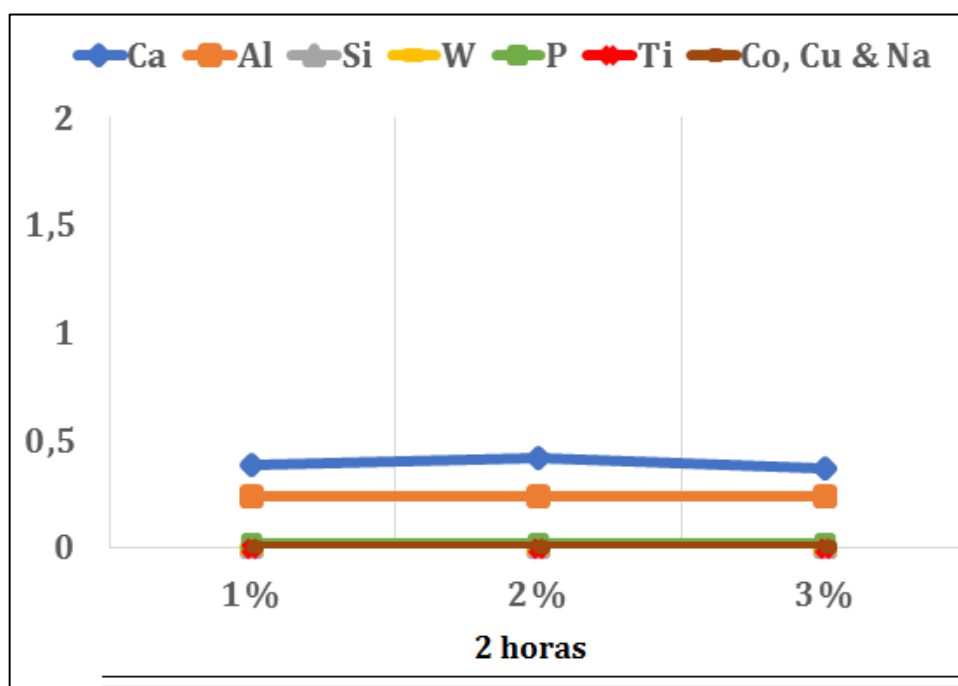
Fonte: O AUTOR.

Figura 35 – Comparação entre as frações mássicas reais e ideais de zinco das amostras do lote 3.



Fonte: O AUTOR.

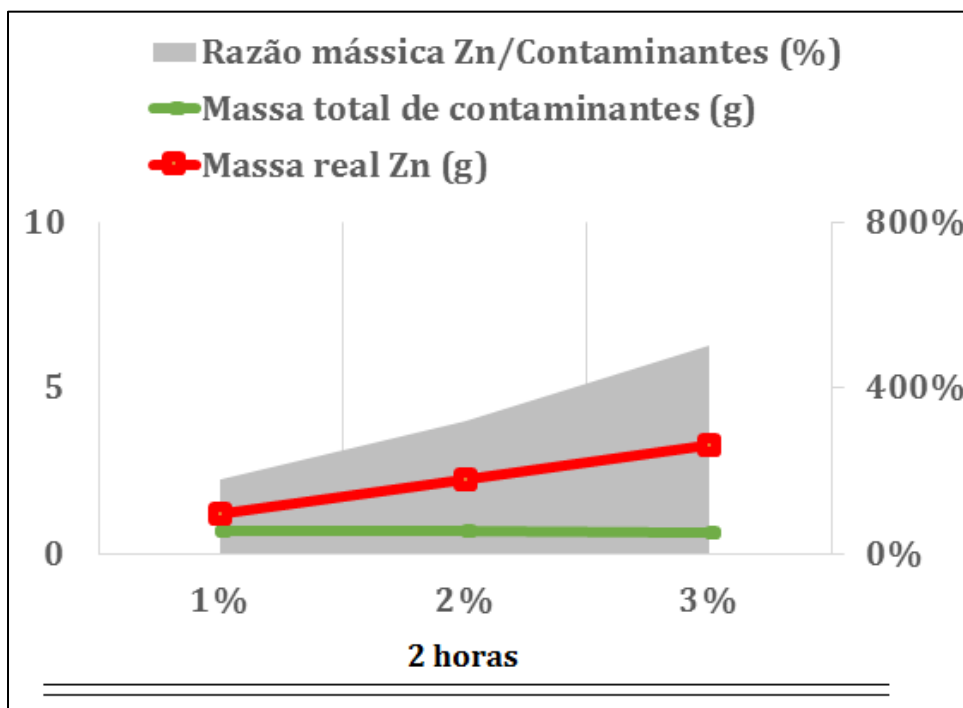
Figura 36 – Fração mássica porcentual dos contaminantes presentes nas amostras do lote 3 (a seco) determinada por fluorescência de raios X.



Fonte: O AUTOR.

A Figura 37 revela a manutenção da massa total de contaminantes à medida que a massa real de zinco aumenta nas amostras – o que assegura uma maior diferença entre estas parcelas, atingindo uma diferença de até 500%, reduzindo a interferência dos contaminantes no resultado final. Portanto, a variação nominal da concentração de zinco não sofreu interferência dos contaminantes e a reprodutibilidade das características das amostras para o lote 3 foi possível.

Figura 37 – Comparação entre as massas de contaminantes e a de zinco das amostras do lote 3.



Fonte: O AUTOR.

Ao fim, percebe-se que a perda de zinco nos primeiros lotes parece ser atribuída, portanto, à transferência da amostra processada para o erlenmeyer utilizado na secagem, e à utilização de álcool isopropílico no aproveitamento dos pós aderidos às esferas, jarros, *o' rings* e tampas, pois a menor utilização do álcool para o lote 2 e a sua não utilização para o lote 3 sanaram esta perda. Como ponto positivo para os lotes 2 e 3 surge, também, a ausência de contaminantes tóxicos como o titânio e o tungstênio pela escolha das esferas e a consequente separação daquelas cujas perdas mássicas eram significativas.

5.2.2 Difractometria de raios X (DRX)

5.2.2.1 Considerações iniciais

Todas as análises de difratometria de raios X seguiram os mesmos parâmetros: radiação Mo-K α ($\lambda = 0,70926 \text{ \AA}$), intervalo angular de medição de 8 a 70°, passo angular 0,01° e tempo de contagem de 80 segundos por ponto, em difratômetro modelo Panalytical Empyrean, do Laboratório de Fluorescência e Difração de Raios X

Embora a análise de difratometria tenha coberto o intervalo 2 θ de 8 a 70°, nenhum pico cristalográfico significativo foi identificado para além de 60°. Assim, todos os difratogramas das amostras produzidas representam o intervalo compreendido entre 8 e 60°.

Quanto às fases existentes nas amostras de Mg e Zn utilizadas como matéria-prima e nas amostras produzidas pela moagem de alta energia que sugerem a presença de óxidos e contaminantes, embora a presença de MgO, ZnO, CaO, α -Al₂O₃, β -Ti e WC possa ser indicada pela fluorescência de raios X e identificada pelo programa *HighScore*, seus picos cristalográficos são de difícil comprovação (seja pelo baixo teor na composição da amostra integral, seja por dividirem picos cristalográficos comuns entre si e entre os constituintes principais, Mg e Zn). Dessa maneira, suas posições cristalográficas não foram identificadas nos difratogramas.

5.2.2.2 Primeiro lote (L1) – 1, 2 e 3% Zn a úmido

5.2.2.2.1 Comparação por teor de Zn

5.2.2.2.1.1 Amostras com fração mássica 1% Zn

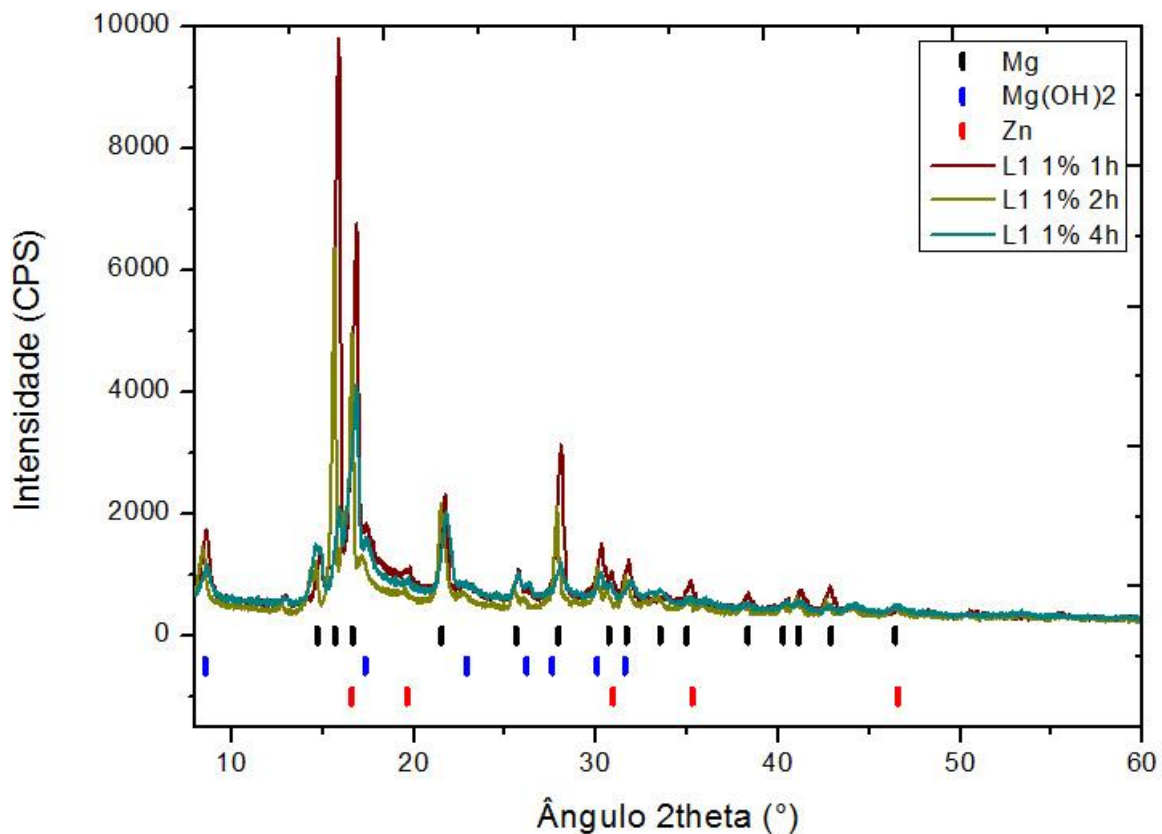
Na Figura 38, a linha base (*background*) é comum a todas as amostras. Picos cristalográficos da amostra de 1h são mais intensos seguidos, geralmente, pelas amostras de 2 e 4h.

Dentre os principais constituintes há 15 picos cristalográficos vinculados ao Mg e 5 ao Zn. Para a intensidade 100%, há a posição de 15,8° para as amostras de 1 e 2h, e a posição 16,75° para a de 4h – estas posições são trocadas quanto ao pico de segunda maior intensidade,

sendo este $16,75^\circ$ para 1 e 2h e $15,8^\circ$ para 4h. Já na posição $12,92^\circ$, não há vínculo com as fases propostas, com menor destaque para a amostra de 1% 2h.

Para os produtos de Mg e Zn, identificada a presença de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (96-101-0485), criado eventualmente pela reação de impurezas das matérias-primas, ou mesmo do próprio magnésio, com a umidade, que possui um pico atrelado unicamente a si, em $8,6^\circ$ - seus demais picos surgem como contribuição de todas as fases.

Figura 38 – Difratomogramas das amostras do lote 1 com teor 1% Zn e fases identificadas.



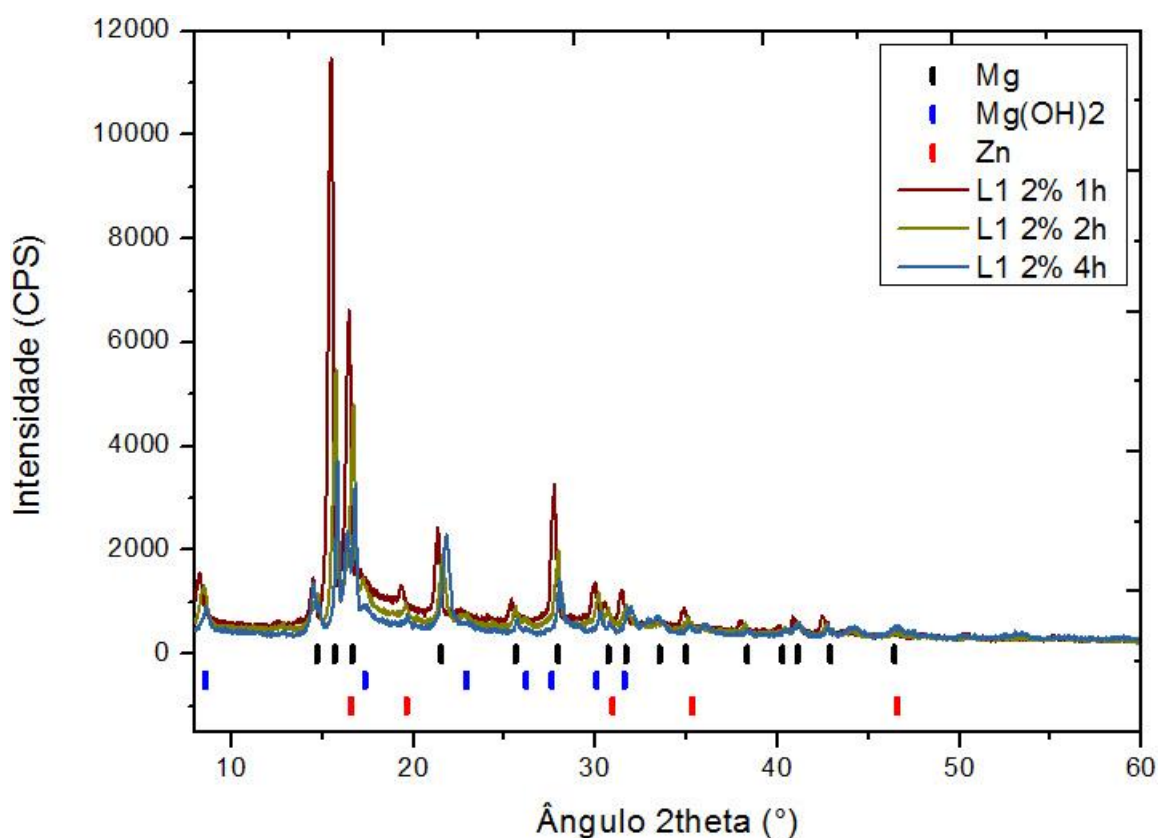
Fonte: O AUTOR.

5.2.2.2.1.2 Amostras com fração mássica 2% Zn

Na Figura 39, a linha base é mantida comum a todas as amostras, como na comparação feita anteriormente. A sequência dos 5 picos mais intensos é mantida na ordem $15,8^\circ$, $16,75^\circ$, $27,98^\circ$, $21,63^\circ$ e $8,6^\circ$, com a condição de 1h com intensidade ainda mais acentuada.

Agora, como diferença, a posição $15,8^\circ$ é a que possui intensidade 100% para todos os casos, unânime, também, para o de segunda maior intensidade, $16,75^\circ$. Ao longo de todos os difratogramas, há um deslocamento dos picos para maiores ângulos à medida que se aumenta o tempo. Adicionalmente, os mesmos picos vinculados ao Mg e ao Zn são mantidos, juntamente com o pico de $8,6^\circ$ para o $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

Figura 39 – Difratogramas das amostras do lote 1 com teor 2% Zn e fases identificadas.



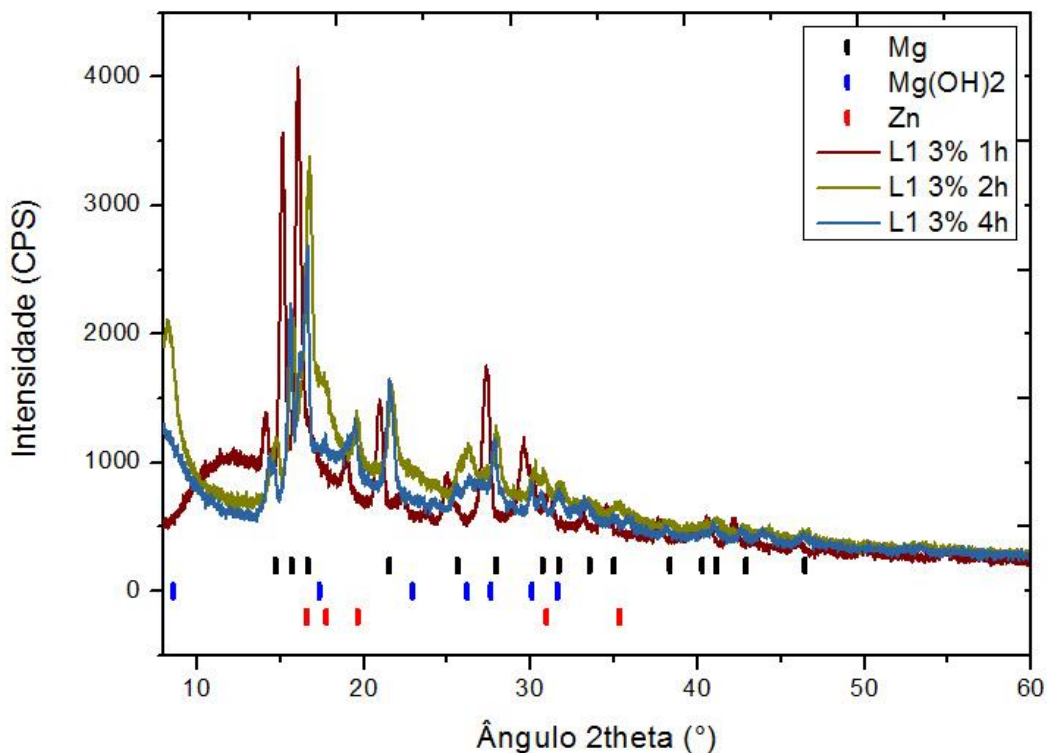
Fonte: O AUTOR.

5.2.2.2.1.3 Amostras com fração mássica 3% Zn

Na Figura 40 há uma nítida alteração na linha base a partir de 40° . Para o resto do intervalo, esta alteração se intensifica principalmente para 2h e para o intervalo de 17 a 30° , com o aumento da largura dos picos. Esta alteração, que ocorre para teores agora superiores de Zn, afeta substancialmente a sequência dos picos mais intensos que, ao longo de todo o difratograma, possuem intensidades inferiores às aquelas apresentadas para 1 e 2% Zn. Como destaque, tem-se agora um pico de grande intensidade em $8,6^\circ$ de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ para a condição 2h, que é ausente para 1h.

Picos cristalográficos das amostras de 2 e 4h se posicionam mais à direita enquanto mantêm a mesma largura, sugerindo que a maior severidade no processo de moagem contribuiu para a diminuição do espaçamento interplanar e para um aumento do tamanho do cristalito. Mantém-se, entretanto, a posição do pico a 100% e do segundo maior pico, em $15,8^\circ$ e $16,75^\circ$, respectivamente e as 15 posições para o Mg. Para o Zn, o aumento do teor assegura uma posição adicional em $17,74^\circ$.

Figura 40 – Difratogramas das amostras do lote 1 com teor 3% Zn e fases identificadas.

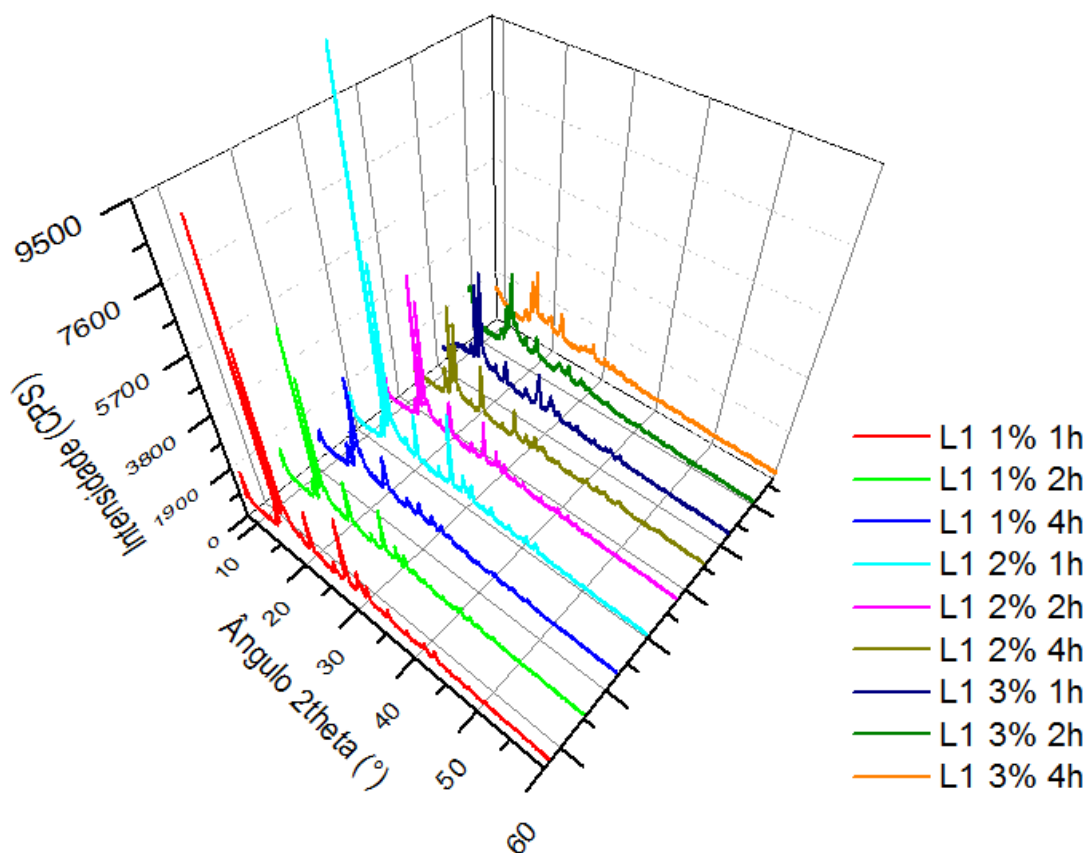


5.2.2.2.1.4 Conclusão influência do teor de Zn

Na Figura 41, em comum, um ruído de fundo discreto que permitiu a observação de 15 picos cristalográficos identificáveis vinculados a fase Mg e de picos cristalográficos discretos após os 40°. Não observada, porém, a existência de picos cristalográficos de intensidade significativa à partir de 50°.

Com exceção da amostra de 3% Zn e 1h, todas apresentaram o pico cristalográfico de $Mg(OH)_2$ em 8,6°, que é reduzido à medida que as amostras são expostas a tempos superiores de moagem. Tempos maiores de moagem, aliados com teores maiores de Zn, parecem contribuir para um crescente desalinhamento dos difratogramas com as posições 2 θ para os mesmos picos cristalográficos. Como evidência disto, as Figuras 45 e 46, uma comparação das amostras com teor 3% Zn.

Figura 41 – Difratogramas do lote 1 em 3D.

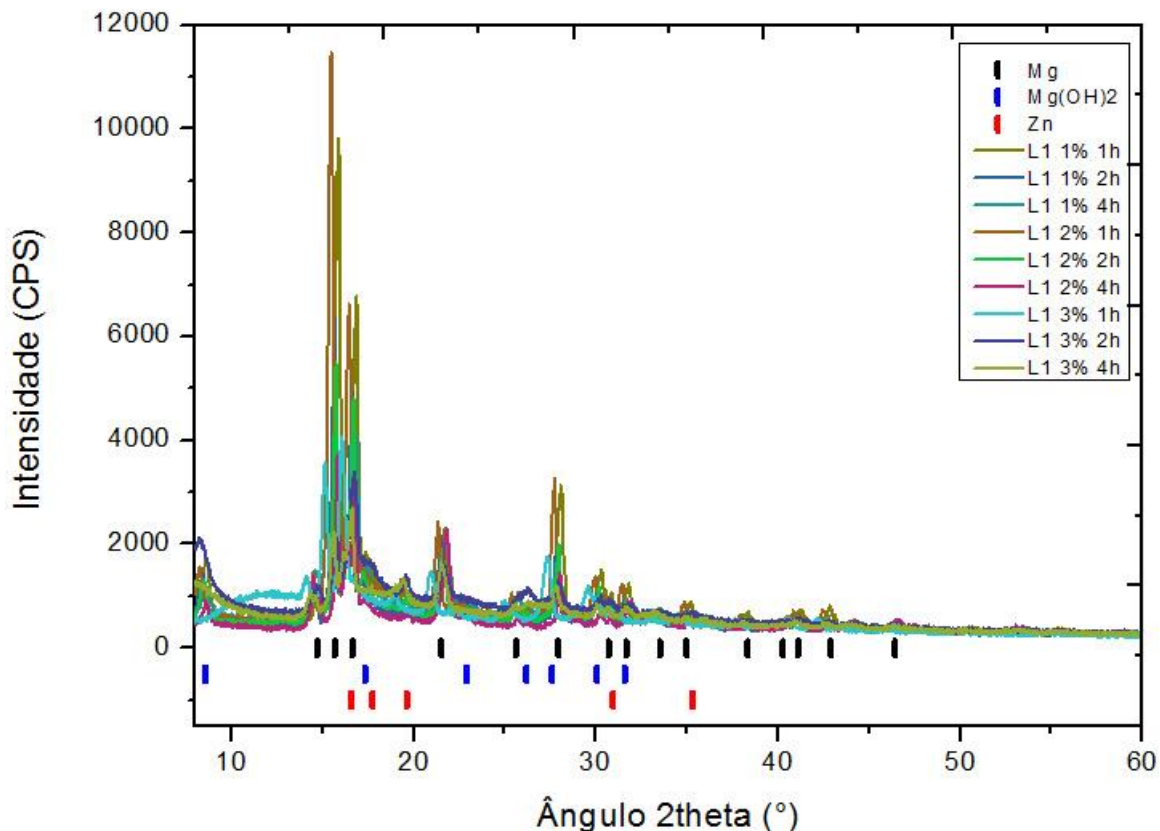


Fonte: O AUTOR.

A intensidade geral das amostras parece seguir um comportamento linear na comparação guiada apenas pelos teores de Zn. Para os picos principais de Mg e Zn, $15,8^\circ$ e $16,75^\circ$, esta intensidade decai para um mesmo teor à medida que o tempo de moagem é aumentado, ainda que para as amostras com teor 3% Zn de menor intensidade esta alteração seja mais sutil.

Individualmente, as amostras com teor 2% Zn apresentaram intensidades superiores a seus pares de mesmo tempo de moagem e, as amostras com 3% Zn, uma acentuada redução na intensidade dos picos a $15,8^\circ$ e $16,75^\circ$, à medida que a intensidade do pico de Mg(OH)_2 em $8,6^\circ$ se mantém estável.

Figura 42 – Difratomogramas das amostras do lote 1 segundo seus teores de Zn e fases identificadas.



Fonte: O AUTOR.

5.2.2.2.2 Comparação por tempo de moagem

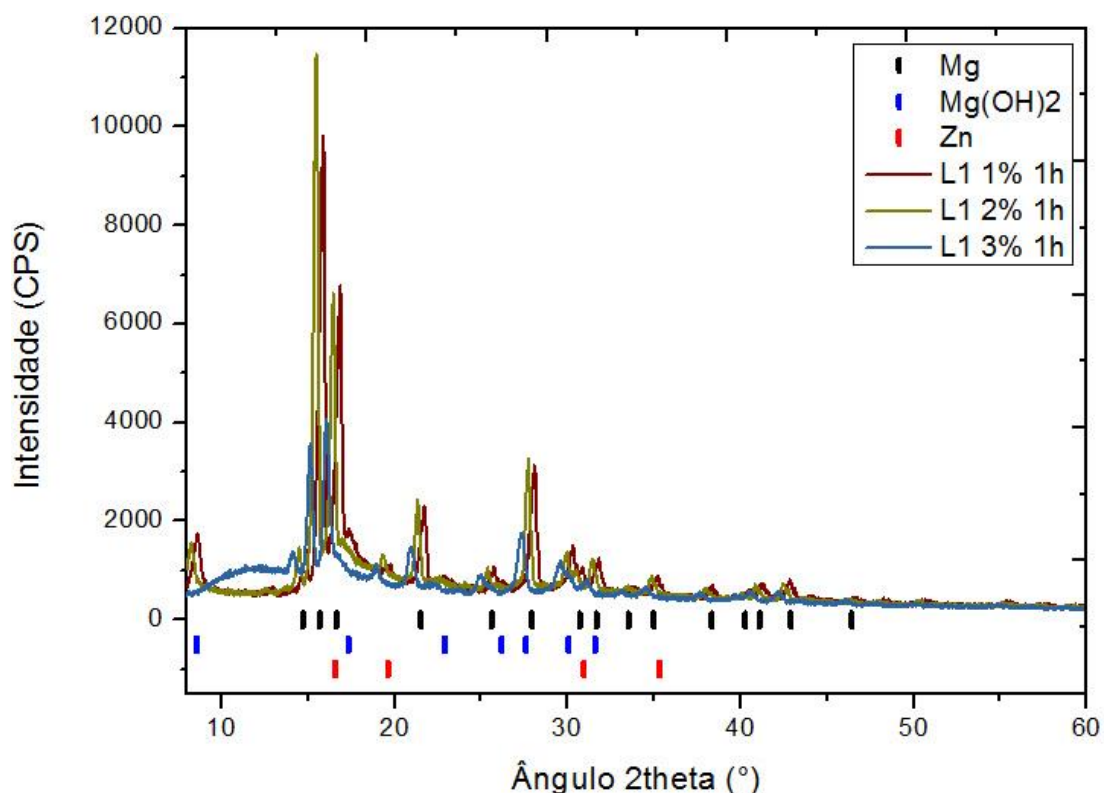
5.2.2.2.2.1 1 hora

Na Figura 43, mesma linha base para todas as amostras, exceto entre 10 e 14°, quando na amostra 3% Zn. Há um equilíbrio de intensidades entre as amostras de 1 e 2% Zn, ainda que a amostra de 2% Zn possua picos ligeiramente mais intensos. Os picos cristalográficos migram para posições de maiores ângulos à medida que o teor de Zn cai.

Para a intensidade 100%, temos a posição 15,8° para os menores teores de Zn, 1 e 2%, e 16,75° para 3%. Para o segundo mais intenso, trocam-se estas posições. Em comum, as intensidades superiores se distribuem, na ordem, para 27,98°, 21,63° e 8,6°.

Sobre Mg e Zn, as 15 posições de Mg são mantidas; o mesmo não vale para Zn, sem o pico em de 17,74°. O Mg(OH)₂ se mantém nas mesmas posições, ainda que haja ausência de seu pico de 8,6° para a amostra de 3% Zn. Diferente, o pico de 17,33° vinculado também ao Mg(OH)₂ parece ser mais intenso para amostras de maior teor de Mg.

Figura 43 – Difratomogramas das amostras do lote 1 com tempo de moagem de 1 hora e fases identificadas.



Fonte: O AUTOR.

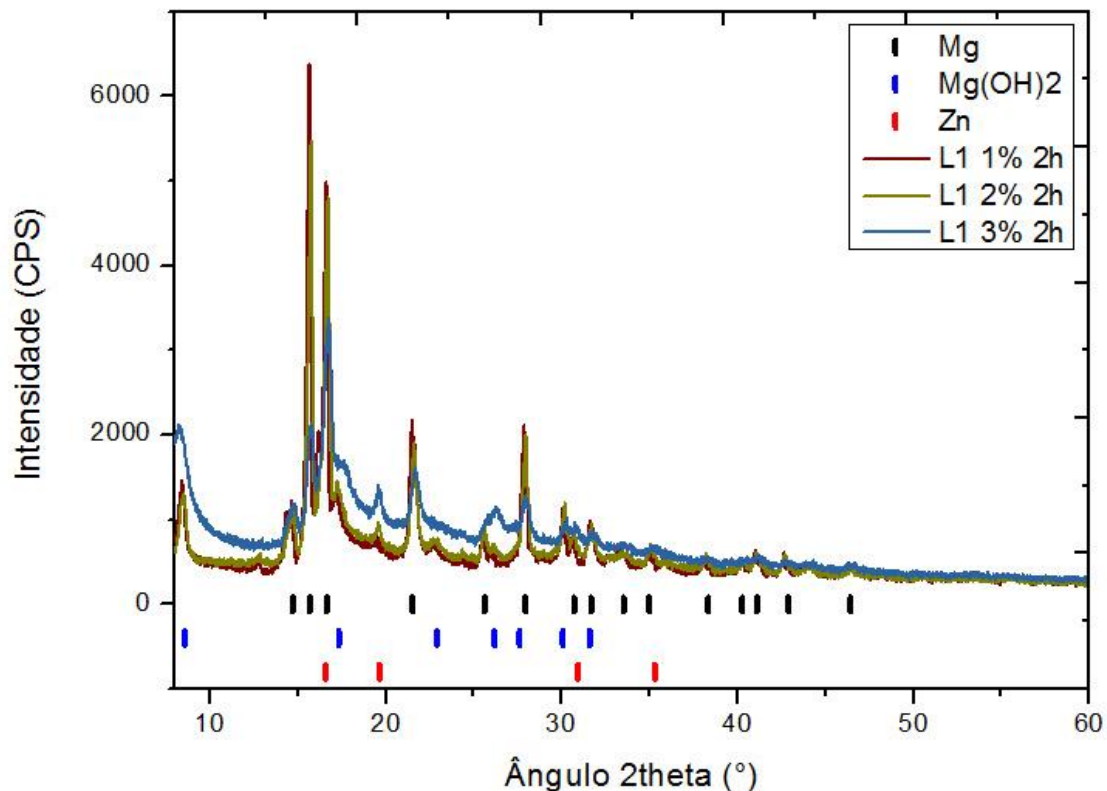
5.2.2.2.2 2 horas

Na Figura 44, a linha base se mantém para ângulos superiores a 40°. Amostras de 1 e 2% Zn possuem congruência, tanto na posição 2θ quanto na intensidade praticamente idêntica dos picos cristalográficos, ainda que para o pico de intensidade 100% a amostra de 1% seja superior. Para 3%, a linha de base é elevada e a largura de seus picos aumenta.

Como para as amostras de 1 hora, a intensidade 100% se dá para a posição $15,8^\circ$ para os menores teores de Zn, 1 e 2%, e para a posição $16,75^\circ$ para 3%. Para o segundo mais intenso, trocam-se estas posições. De forma diferente, o pico cristalográfico em $21,63^\circ$ aumenta de intensidade, igualando-se a $27,98^\circ$; já o pico de $8,6^\circ$, se mantém na quinta posição, ainda que o *background* que deslocou todo o difratograma da amostra de 3% pareça ter a mesma intensidade de $21,63^\circ$ e $27,98^\circ$.

As fases Mg e Zn preservam as posições das amostras de 1 hora. O pico de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ em $8,6^\circ$ é maior para 3% e não possui alterações para 1 e 2% Zn.

Figura 44 – Difratogramas das amostras do lote 1 com tempo de moagem de 2 horas e fases identificadas.

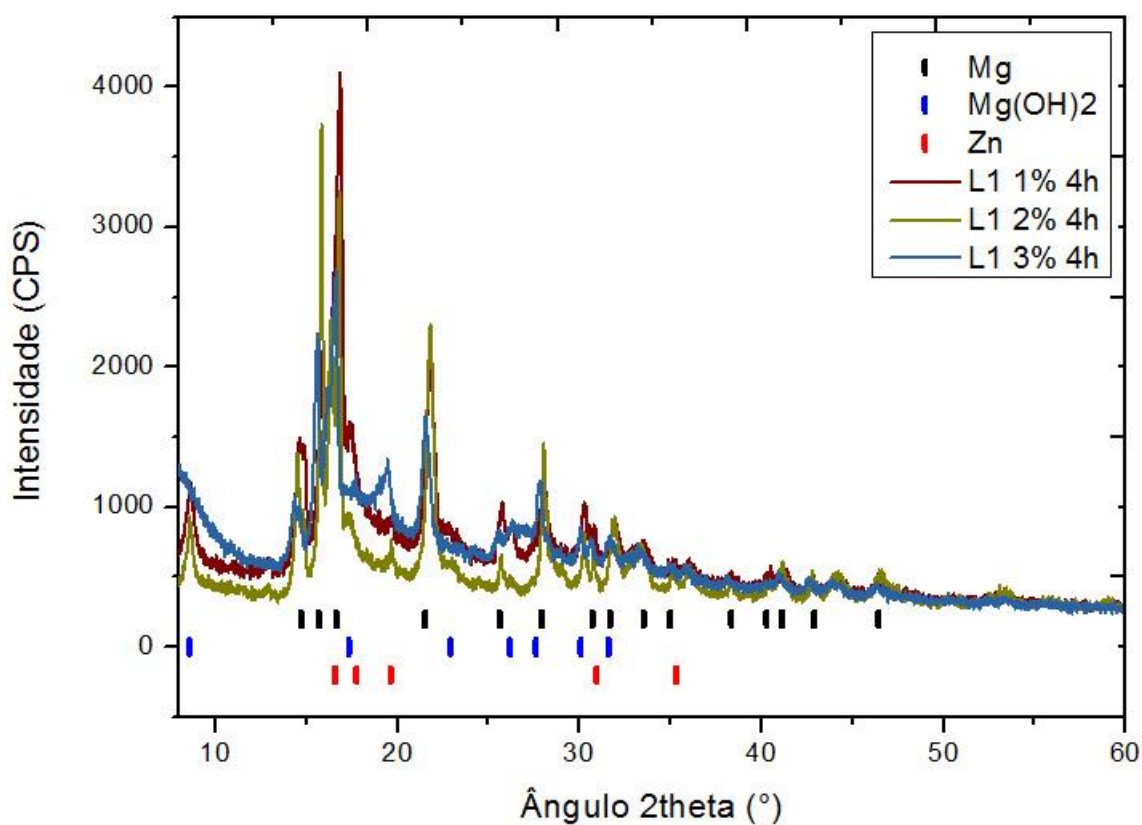


5.2.2.2.3 4 horas

Na Figura 45, seguindo a tendência criada nas amostras de 2 horas, a linha base se mantém para ângulos superiores a 40° . Como diferença, o elevado *background* afeta as amostras com teor de 1 e 3% Zn, com o conseqüente aumento na largura dos picos, condição especialmente verdadeira para a amostra contendo 3% Zn. Há um alinhamento geral dos picos cristalográficos para as posições 2θ .

Para 100% de intensidade, a posição $15,8^\circ$ surge para a amostra de 2% Zn; para 1 e 3% Zn, a posição $16,75^\circ$. Estas posições se alternam para o pico com segunda maior intensidade. Adicionalmente às condições de 1 e 2 horas, o pico de $17,74^\circ$ para os teores de 2 e 3% Zn. A distorção pelo *background* e uma aparente amorfização elevam as posições de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ com a diminuição do teor de Mg.

Figura 45 – Difratomogramas das amostras do lote 1 com tempo de moagem de 4 horas e fases identificadas.



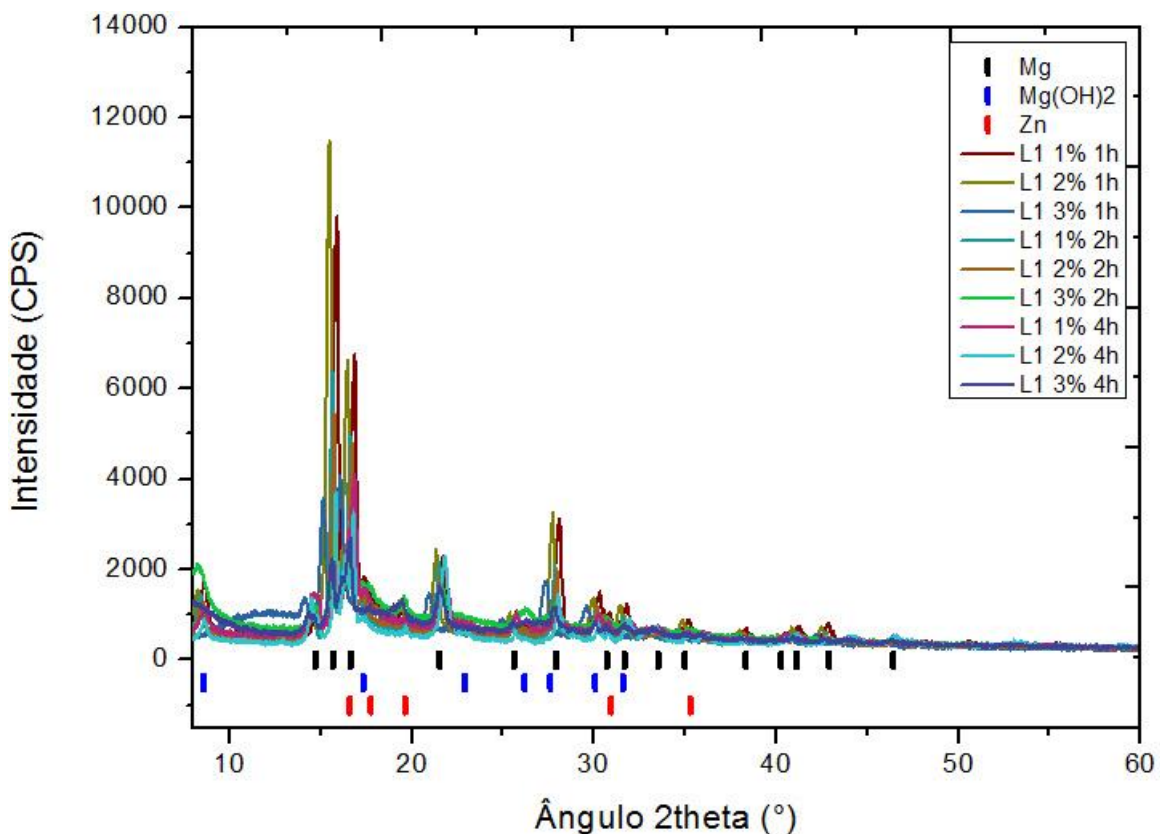
Fonte: O AUTOR.

5.2.2.2.4 Conclusão influência do tempo de moagem

Na Figura 46, a redução das intensidades dos picos cristalográficos envolvendo as fases Mg e Zn é a contribuição mais perceptível do aumento dos tempos de moagem. Como exemplo, o pico cristalográfico em $15,8^\circ$: para 2% Zn, assume a intensidade de 11390 CPS (1 hora), 5393 CPS (2 horas) e, finalmente, 3698 CPS para 4 horas. Em paralelo, à medida que há redução na intensidade do pico cristalográfico $15,8^\circ$, o pico em $16,75^\circ$ é favorecido, assumindo a proporção de 100%.

Outra percepção são as intensidades da linha base. As amostras com teor 3% Zn apresentam valores superiores em suas intensidades da linha base, enquanto as amostras com 1 e 2% Zn, embora não apresentem o mesmo ajuste de seus picos cristalográficos para as posições 2θ , compartilham a mesma linha base; entretanto, este comportamento não se mantém para 4 horas, quando há uma separação entre as amostras.

Figura 46 – Difratomogramas das amostras do lote 1 segundo seus tempos de moagem e fases identificadas.



Fonte: O AUTOR.

5.2.2.3 Segundo lote (L2) – 2, 4 e 6% Zn a úmido

5.2.2.3.1 Comparação por teor de Zn

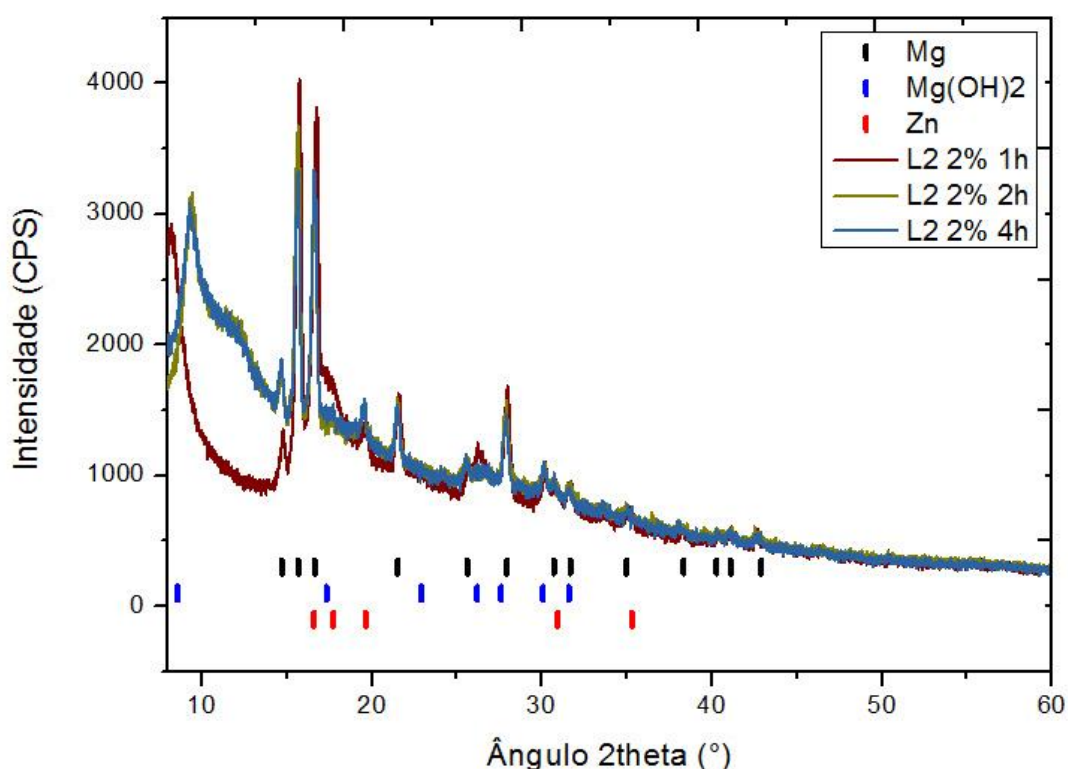
5.2.2.3.1.1 Amostras com fração mássica 2% Zn

Na Figura 47, o comportamento do início do difratograma revela a substituição do pico de $8,6^\circ$ de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ na amostra de 1 hora por um pico em $9,3^\circ$ de intensidade ligeiramente maior, seguido por um patamar entre 11 e 13° .

Considerando as intensidades, a amostra de 1 hora apresenta intensidade superior para os 2 picos principais, mas intensidade semelhante às demais amostras para ângulos superiores a 18° . Os picos principais são $15,8^\circ$ e $16,75^\circ$ para todas as amostras. Como diferença, citam-se as proporções para cada amostra, respectivamente: 100% e 92% (amostra de 1h), 100% e 83% (amostra de 2h) e picos de mesma intensidade para a amostra de 4h.

Quanto à linha base, há uma elevação para ângulos menores da ordem de 1000 CPS, à esquerda dos picos de maior intensidade, para os tempos de 2 e 4h – amostras estas que possuem difratogramas bem similares ao longo de todo intervalo. O ruído de fundo permite a identificação de apenas 5 picos cristalográficos que contêm Zn..

Figura 47 – Difratogramas das amostras do lote 2 com teor 2% Zn e fases identificadas.



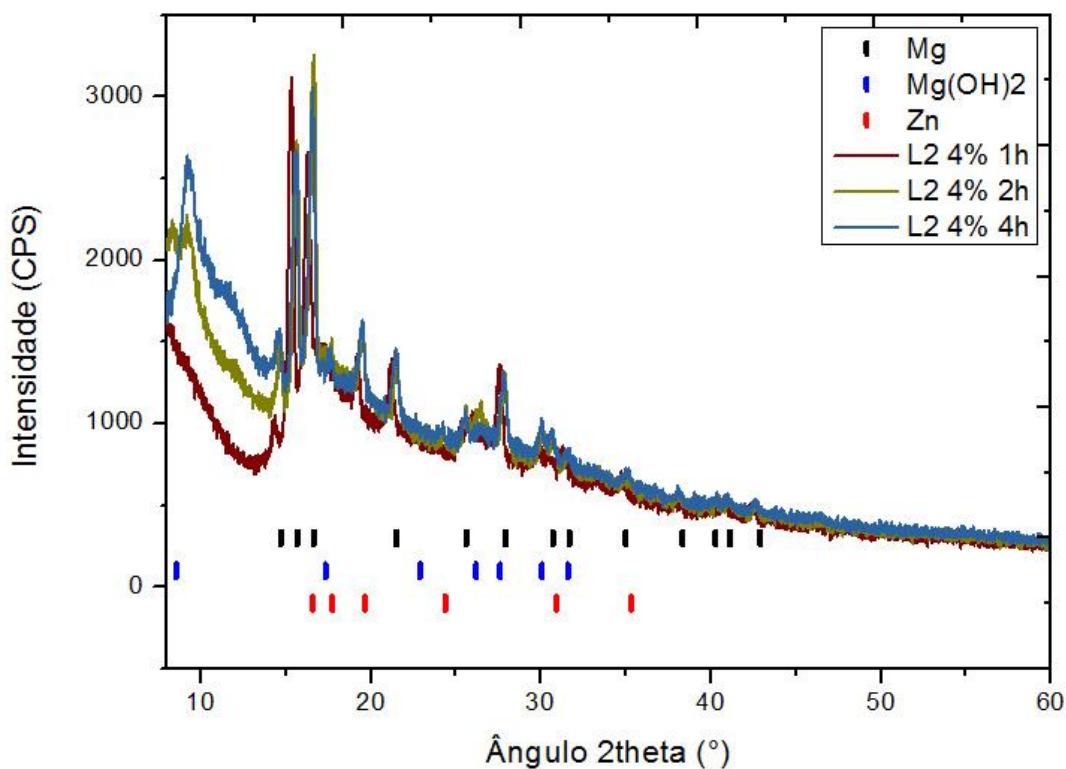
Fonte: O AUTOR.

5.2.2.3.1.2 Amostras com fração mássica 4% Zn

Na Figura 48, picos cristalográficos de Zn possuem sútil favorecimento com o aumento no teor de 2 para 4% Zn. Assim, é possível identificar 6 posições 2θ vinculadas ao Zn.

Picos de maior intensidade seguem sendo $15,8^\circ$ e $16,75^\circ$. Para o tempo de 1 hora, $15,8^\circ$ (100%) e $16,75^\circ$ (85%). Para 2 e 4 horas, $16,75^\circ$ (100%) e $15,8^\circ$ (85%, para 2 horas e 90%, 4 horas). Para 4%, ainda que possuam, no geral, intensidades semelhantes, as amostras de 2 e 4 horas não possuem mais a congruência observada para a concentração 2% Zn – a amostra de 4 horas possui pequeno deslocamento para a direita, além de formar um pico único largo em $9,3^\circ$ de mesma altura daquele encontrado em $15,8^\circ$. Já a amostra de 2 horas assume uma posição intermediária no intervalo entre 8 e 14° , como uma transição entre as condições de 1 e 4 horas. Já para a amostra de 1 hora, seu difratograma se inicia com 1500 CPS e cai para um vale, sem indicar a formação de um pico em $9,3^\circ$.

Figura 48 – Difratogramas das amostras do lote 2 com teor 4% Zn e fases identificadas.



Fonte: O AUTOR.

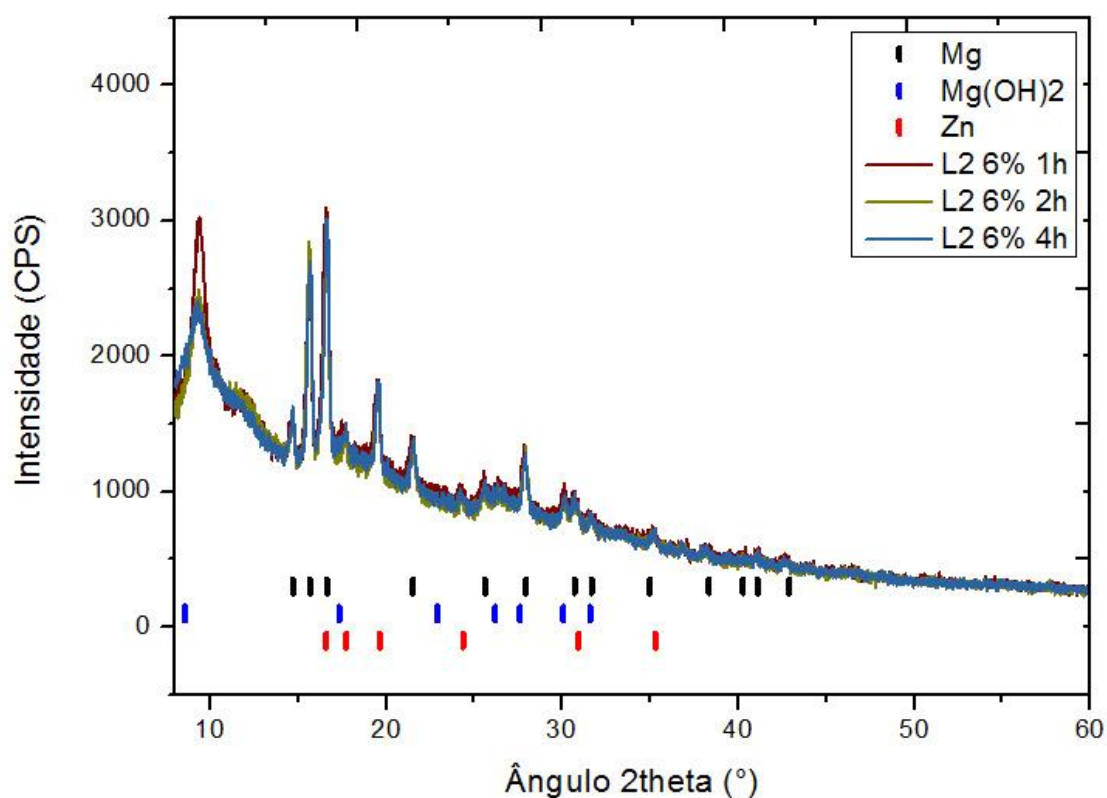
5.2.2.3.1.3 Amostras com fração mássica 6% Zn

Na Figura 49, entre os picos cristalográficos que têm se destacado como mais intensos, $15,8^\circ$ e $16,75^\circ$, destoa-se, agora, o pico de $9,3^\circ$; este pico figura como 100% para a amostra de 1 hora, é reduzido a 88% para 2 horas e atinge 81% para o maior tempo de moagem. A posição 2θ $16,75^\circ$, em contrapartida, se mantém em 100%, ora se igualando a $9,3^\circ$, para 1 hora, ora se igualando a $15,8^\circ$, para 2 horas. O pico em $15,8^\circ$ assume, desta maneira, a segunda posição.

A linha de base é descendente, variando em até 1000 CPS entre o início e o fim do intervalo 2θ . A intensidade ao longo dos difratogramas é bem semelhante, excetuando-se, como previamente estabelecido, para o pico em $9,3^\circ$ - há uma sutil sobreposição integral, mesmo com uma superioridade da amostra de 1 hora para o pico de 100%.

Pela análise de fases, o número de picos cristalográficos vinculados a Mg e Zn é mantido, 13 e 6, respectivamente.

Figura 49 – Difratogramas das amostras do lote 2 com teor 6% Zn e fases identificadas.



Fonte: O AUTOR.

5.2.2.3.1.4 Conclusão influência do teor de Zn

Considerando-se apenas as intensidades, ainda que as amostras de 2% Zn sejam superiores, os difratogramas possuem intensidades semelhantes, em especial para as 6 amostras com teores 4 e 6% Zn. Tem-se, ainda, que o aumento no teor de Zn induziu a sobreposição dos difratogramas, o que fica nítido pelas Figuras 54 e 55, que reúnem as amostras que contém teor 6% Zn.

A queda nas intensidades com o aumento no teor de Zn favoreceu, entretanto, a identificação adicional de 1 novo pico cristalográfico vinculado a fase Zn, $24,37^\circ$, sem prejudicar a verificação dos picos de Mg, definidos em 13 posições, um número menor que observado no lote 1. Não há picos identificados para além de 45° .

A linha base se mantém inclinada, com variação de 1500 CPS entre o início e o fim do intervalo 2θ . Fica evidente, por sua vez, o desaparecimento do pico cristalográfico de $Mg(OH)_2$ em $8,6^\circ$, frequente nas amostras do lote 1, agora substituído por um pico largo único em $9,3^\circ$, comum a todas as amostras com teor 6% Zn.

Figura 50 – Difratogramas do lote 2 em 3D.

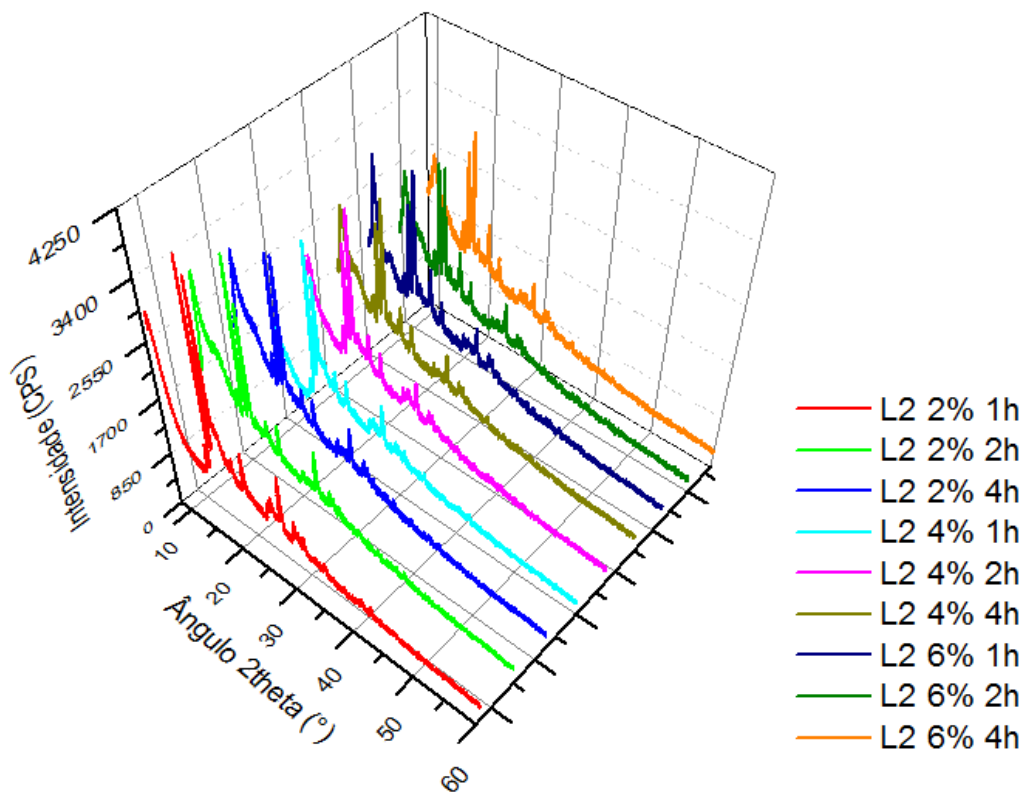
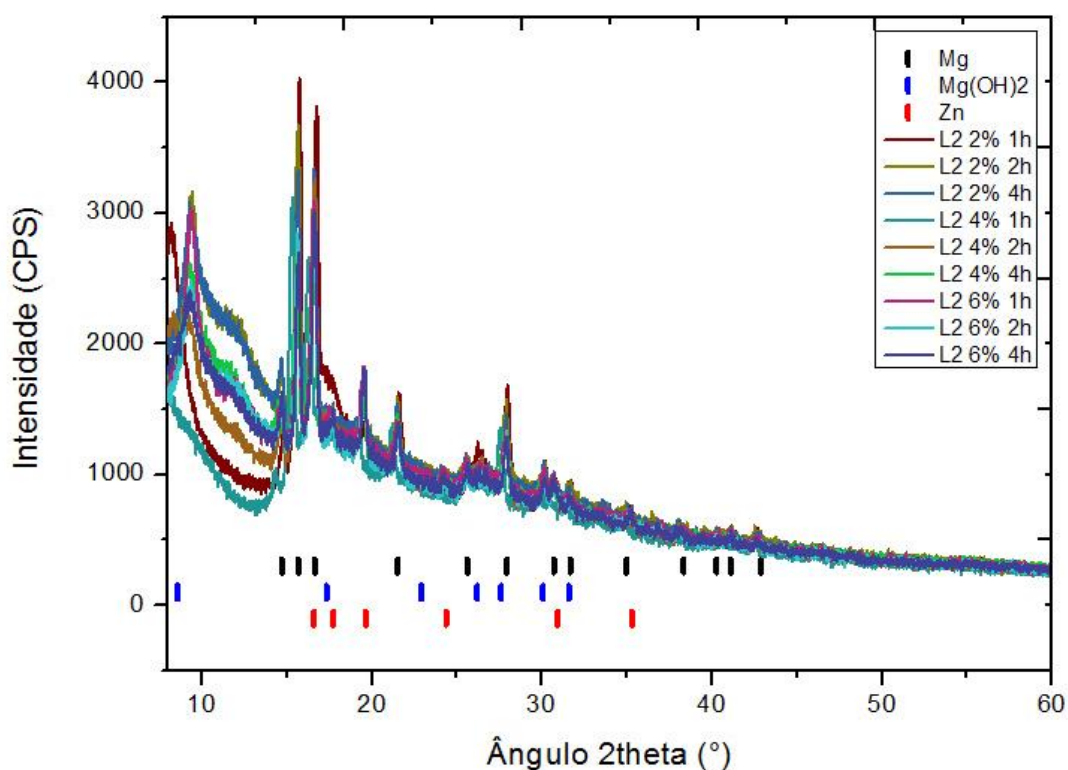


Figura 51 – Difratomogramas das amostras do lote 2 segundo seus teores de Zn e fases identificadas.



Fonte: O AUTOR.

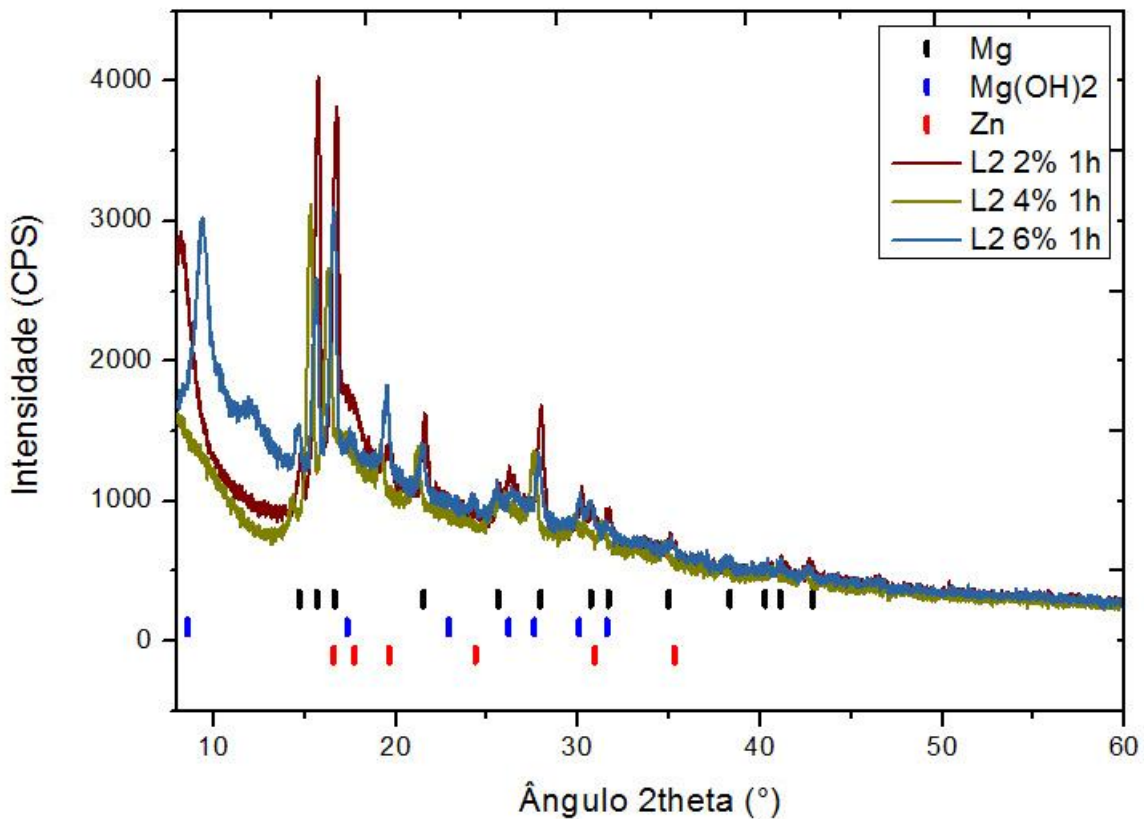
5.2.2.3.2 Comparação por tempo de moagem

5.2.2.3.2.1 1 hora

Na Figura 52, em baixos ângulos o comportamento das amostras é distinto. Para 4%, este início surge como um vale, com intensidade entre 1500 e 1000 CPS. Para 2%, o começo do difratograma se caracteriza como um pico de $Mg(OH)_2$ em $8,6^\circ$, 71%. No último caso, 6%, tem-se um pico em $9,3^\circ$, que ocupa com seu par $16,75^\circ$, 100%.

À partir de 15° o difratograma da amostra de 2% Zn possui intensidades superiores, com exceção do pico em 20° . Há, além disso, um desalinhamento dos picos cristalográficos. A saber, os principais picos cristalográficos: para 2% - $15,7^\circ$ (4031 CPS, 100%) e $16,7^\circ$ (3808 CPS, 94%); 4%, $15,3^\circ$ (3095 CPS, 100%) e $16,4^\circ$ (2640 CPS, 85%) e 6%, $15,7^\circ$ (2590 CPS, 84%) e $16,6^\circ$ (3070 CPS, 100%). Considerando as fases, 13 picos de Mg são identificáveis. Para o Zn, 6 se ajustam.

Figura 52 – Difratomogramas das amostras do lote 2 com tempo de moagem de 1 hora e fases identificadas.



Fonte: O AUTOR.

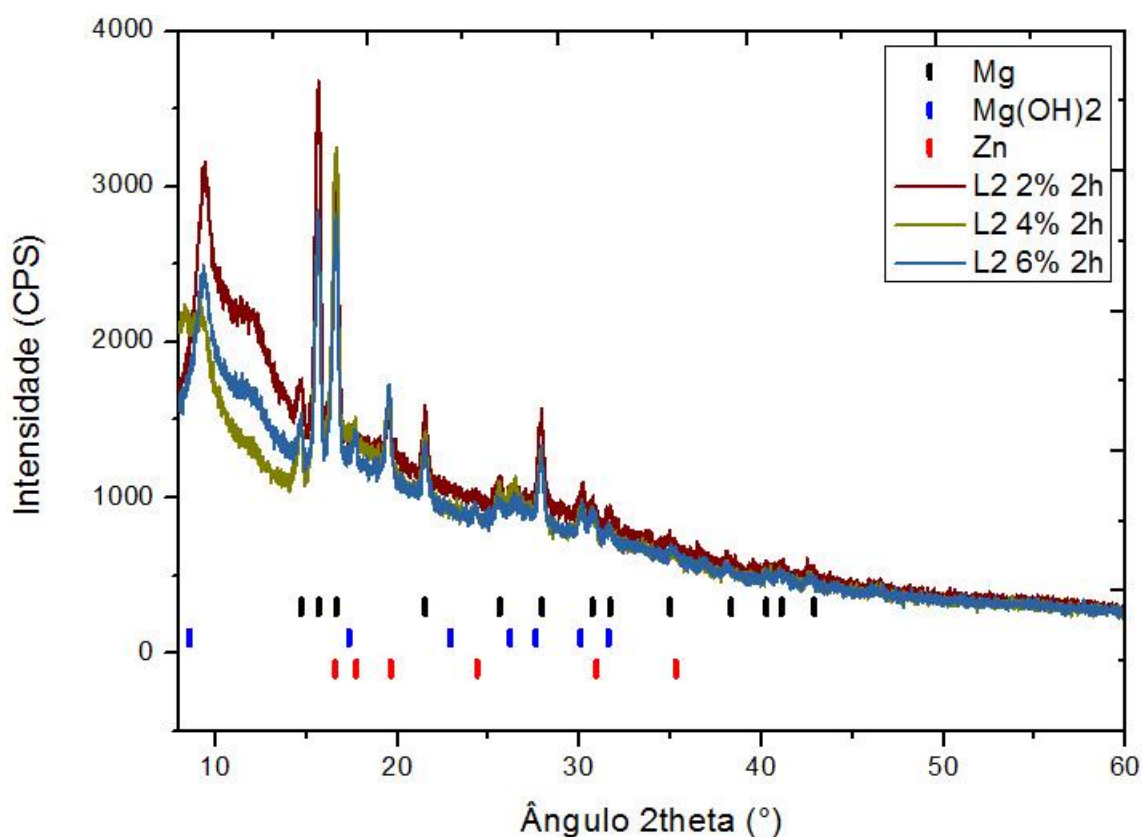
5.2.2.3.2.2 2 horas

Na Figura 53, o início dos difratogramas demonstra uma tendência de formação do pico cristalográfico largo em $9,3^\circ$ - um patamar para 4% em $8,6^\circ$ (2250 CPS, 71%) que se ajusta a $\text{Mg}(\text{OH})_2$, seguida da existência de um pico em $9,3^\circ$ (2511 CPS, 88%) para 6%, até o ápice, também em $9,3^\circ$ para a amostra de 2% Zn (3144 CPS, 86%).

Concorrendo em intensidade com a estrutura cristalográfica do início dos difratogramas, temos $15,7^\circ$ (100% para 2 e 6% Zn, 86% para 4% Zn) e $16,6^\circ$ (83% para 2% Zn, 100% para as demais amostras).

De maneira geral a amostra 2% Zn tem intensidade maior que as demais. Como ponto em comum a todos os difratogramas, destaca-se a ausência de picos substanciais para além de 45° e a manutenção dos mesmos picos cristalográficos que contêm Mg e Zn.

Figura 53 – Difratomogramas das amostras do lote 2 com tempo de moagem de 2 horas e fases identificadas.



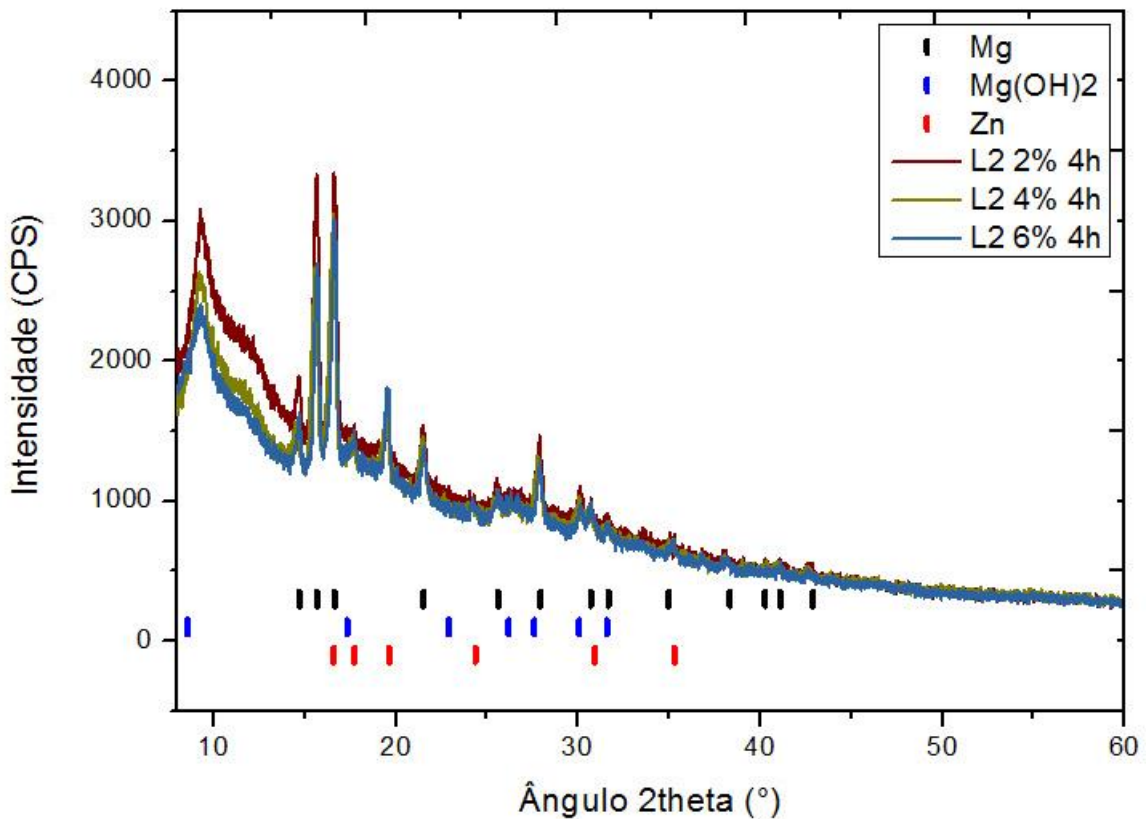
Fonte: O AUTOR.

5.2.2.3.2.3 4 horas

Na Figura 54, para o tempo de 4 horas, os difratogramas ora desalinhados têm seus picos cristalográficos ajustados, sem um desvio perceptível, às posições 2θ . Mantém-se, entretanto, as maiores intensidades para a amostra de 2%, salvo exceção em 20° . Novamente, o pico em $16,75^\circ$ assume 100% da intensidade nas 3 amostras. Quanto a $15,7^\circ$, atinge 100% para 2% Zn e é reduzido a 89% para as demais amostras.

Não há mais um pico em $8,6^\circ$. Agora, a posição em $9,6^\circ$ assume valores substanciais quanto às suas intensidades, decaindo à medida que o teor de Zn aumenta; a saber, 3067 CPS (92%) para 2% Zn, 2629 CPS (87%) para 4% Zn até atingir 2415 CPS (81%) na condição 6% Zn. Este comportamento destaca a mudança da amostra de 4% e 2 horas, antes um patamar no início do intervalo de medida.

Figura 54 – Difratogramas das amostras do lote 2 com tempo de moagem de 4 horas e fases identificadas.



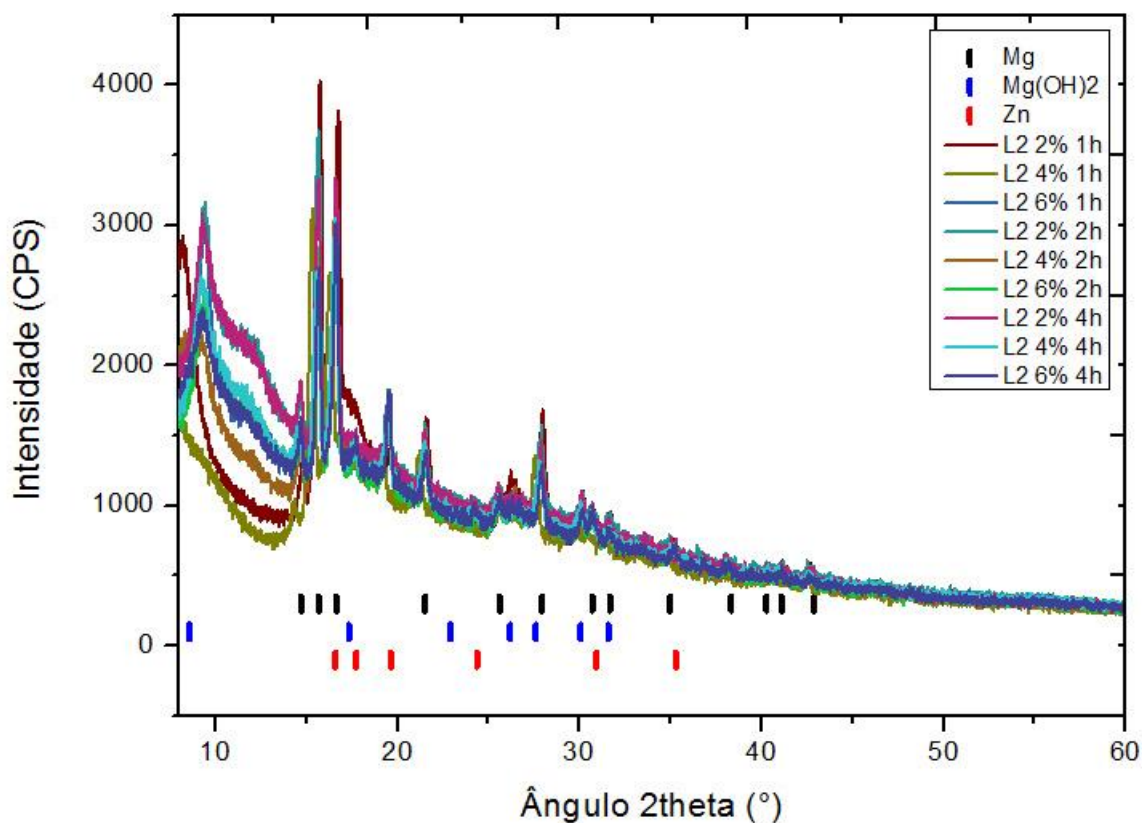
Fonte: O AUTOR.

5.2.2.3.2.4 Conclusão influência do tempo de moagem

Na Figura 55, tempos maiores de moagem favoreceram o alinhamento dos picos cristalográficos para as mesmas posições 2θ e uma participação maior dos picos $9,3^\circ$ e $16,75^\circ$ na intensidade geral: o pico de $9,3^\circ$ para 4% Zn representava 53% para 1 hora, 71% para 2 horas e 87% para 4 horas; já o pico de $16,75^\circ$ era 100% para 1 amostra para 1 hora (a amostra de 6% Zn), 2 amostras para 2 horas (4 e 6% Zn) e tornou-se o mais intenso para as 3 amostras expostas ao tempo de moagem máximo de 4 horas. Este alinhamento não se visualizou para o lote 1, com menores teores de Zn.

De forma adicional, um maior tempo de moagem também permitiu uma sobreposição dos difratogramas em grande parte do intervalo de medição. Mantida a ausência de picos para além do ângulo de 45° .

Figura 55 – Difratomogramas das amostras do lote 2 segundo seus tempos de moagem e fases identificadas.



Fonte: O AUTOR.

5.2.2.4 Pós-secagem

5.2.2.4.1 Comparação 2% 2h – Lote 2

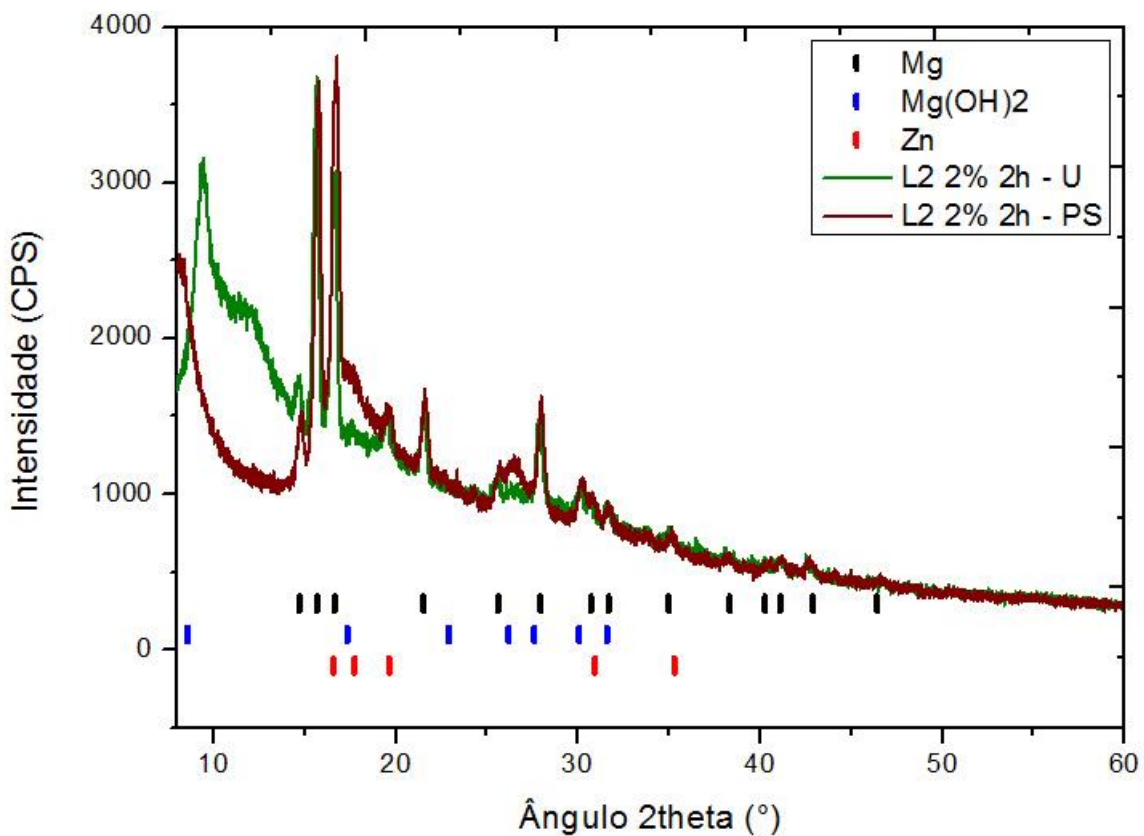
Na Figura 56, comparativamente às amostras do lote 2, há um menor número de picos cristalográficos de Mg e Zn identificáveis na amostra pós-secagem, em especial pois o ruído de fundo assume intensidades semelhantes àsquelas encontradas nos picos de Zn, ainda que a posição geral 2θ dos picos tenha sido mantida. Em comum, o compartilhamento da linha base pelas duas amostras a partir de 30° .

Levando-se em conta as intensidades, a amostra pós-secagem possui intensidade superior; temos que o pico de 100% para a condição moagem a úmido do lote 2, $15,8^\circ$, muda

para $16,75^\circ$ após o processo de secagem – o pico com a segunda maior intensidade, agora, é o de $15,8^\circ$.

Como consequência do processo de secagem, destacam-se: a redução da linha base em relação a amostra úmida entre 8 e 15° ; o desaparecimento do patamar entre 10 e 13° ; o desaparecimento do pico em $9,3^\circ$ pela substituição de um pico em $8,6^\circ$ identificável como $\text{Mg}(\text{OH})_2$; a elevação da linha base entre 17 e 19° e o aumento da intensidade nos intervalos de 25 a 27° . Esta redução das intensidades em baixo ângulo após a secagem sugere, portanto, que grande parte desta contribuição se devia a adsorção de álcool isopropílico às partículas do pó.

Figura 56 – Difratogramas das amostras 2% Zn 2h do lote 2 antes (U) e após o processo de secagem (PS).



Fonte: O AUTOR.

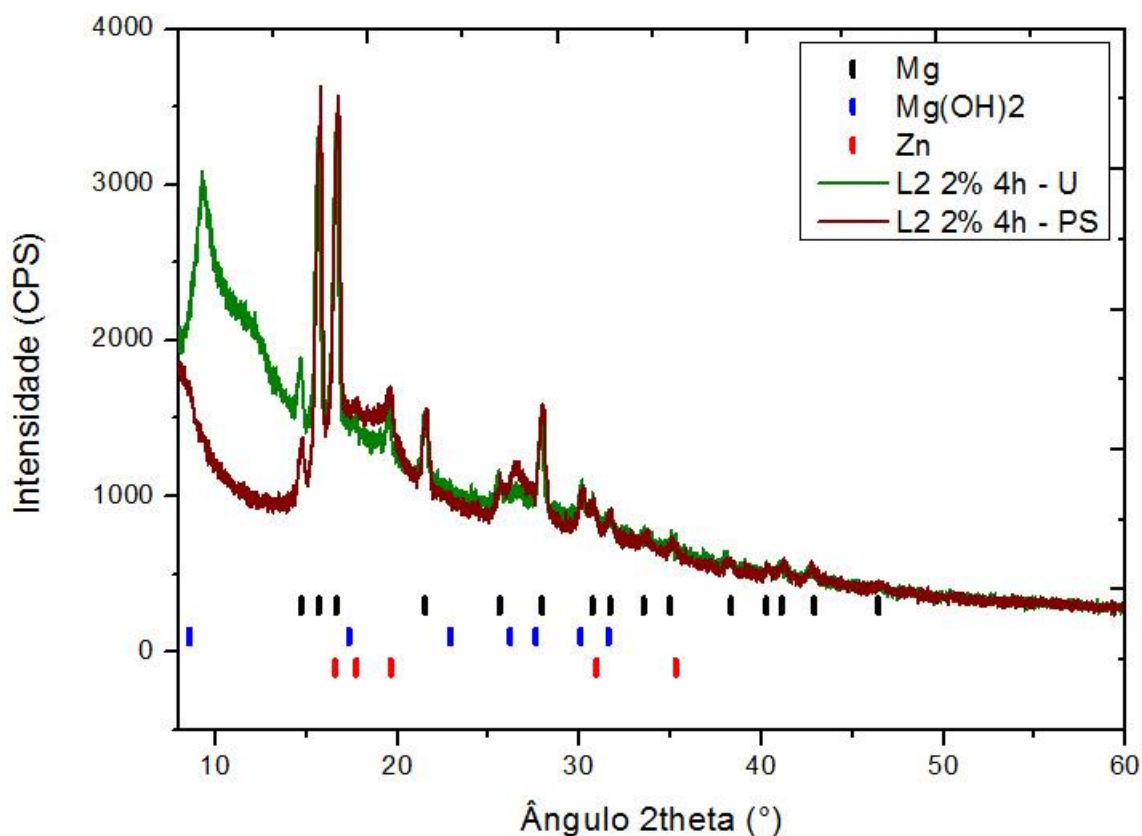
5.2.2.4.2 Comparação 2% 4h – Lote 2

Na Figura 57, os picos cristalográficos mais intensos são os de $15,8^\circ$ e $16,75^\circ$, ambos 100%, tanto para a amostra pós-secagem quanto na úmida. Há uma sutil acentuação do pico de $33,51^\circ$ de Mg.

As amostras repetem a manutenção da linha base a partir de 30° e a posição dos picos cristalográficos – como exceção, novamente, tem-se o pico de $9,3^\circ$ que é suprimido e substituído pelo de $8,6^\circ$ de $\text{Mg}(\text{OH})_2$, inferior a linha base da amostra úmida. Novamente, a sugestão de adsorção de álcool isopropílico, embora ainda se mantenha o pico atribuído a $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

A intensidade geral do difratograma após a secagem é superior àquela da amostra a úmido. A intensidade da linha base é linear entre 17 e 19° após a secagem, e superior na úmida. Já entre 25 e 27° não se percebe diferença.

Figura 57 – Difratogramas das amostras 2% Zn 4h do lote 2 antes (U) e após o processo de secagem (PS).



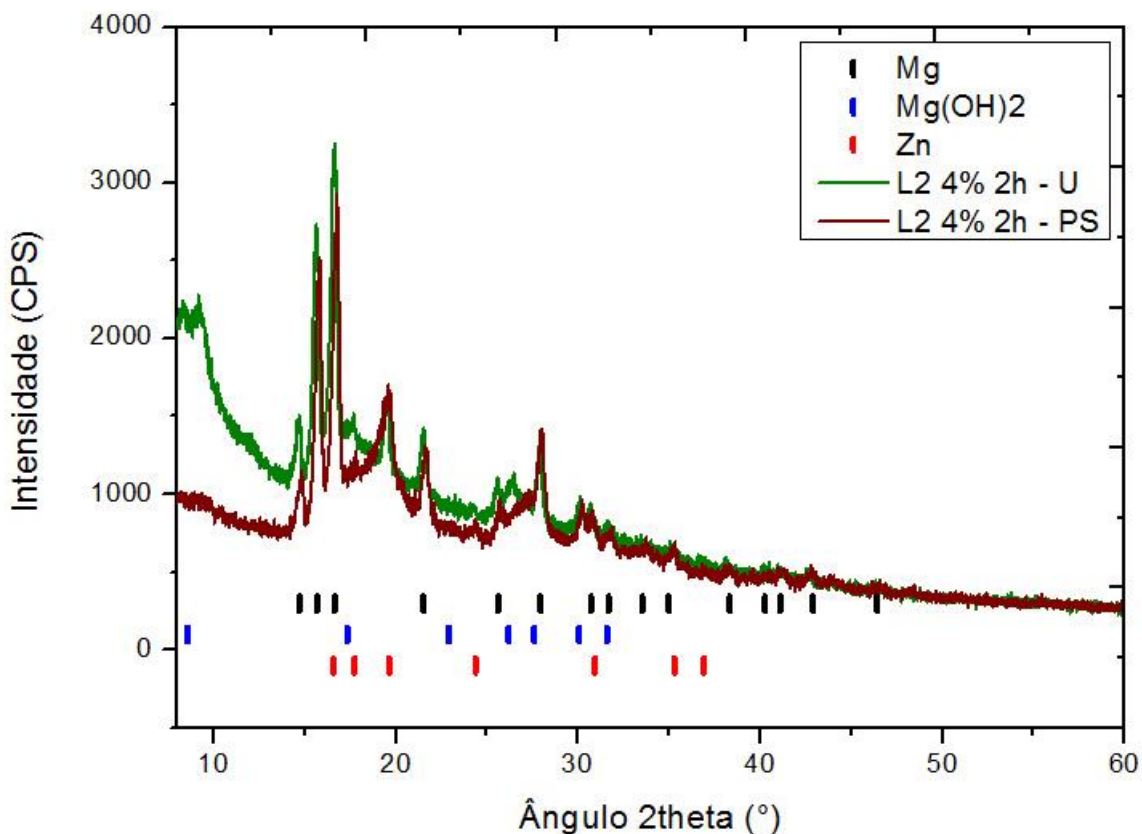
Fonte: O AUTOR.

5.2.2.4.3 Comparação 4% 2h – Lote 2

Na Figura 58, a intensidade da amostra a úmido é superior. Os picos de maior intensidade se concentram nas posições $16,75^\circ$ e $15,8^\circ$ para as duas amostras. Com o aumento do teor de Zn, mais 3 picos cristalográficos são assegurados nas posições $24,57^\circ$, $35,41^\circ$ e $37,03^\circ$, com um aumento discreto na intensidade dos picos frente ao ruído de fundo.

Dois picos surgem para a região da posição $8,6^\circ$ de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ na amostra a úmido. Para a amostra pós-secagem, redução da linha base na em relação entre 8 e 15° e ausência de picos. Posteriormente, a linha base e os picos da amostra a úmido são superiores nos intervalos de 17 a 19° e de 25 e 27° . Em comum, os picos característicos de ambas as amostras compartilham as mesmas posições 2θ , não havendo deslocamento em nenhum dos sentidos; a mesma linha base é compartilhada para ângulos superior a 30° .

Figura 58 – Difratomogramas das amostras 4% Zn 2h do lote 2 antes (U) e após o processo de secagem (PS).

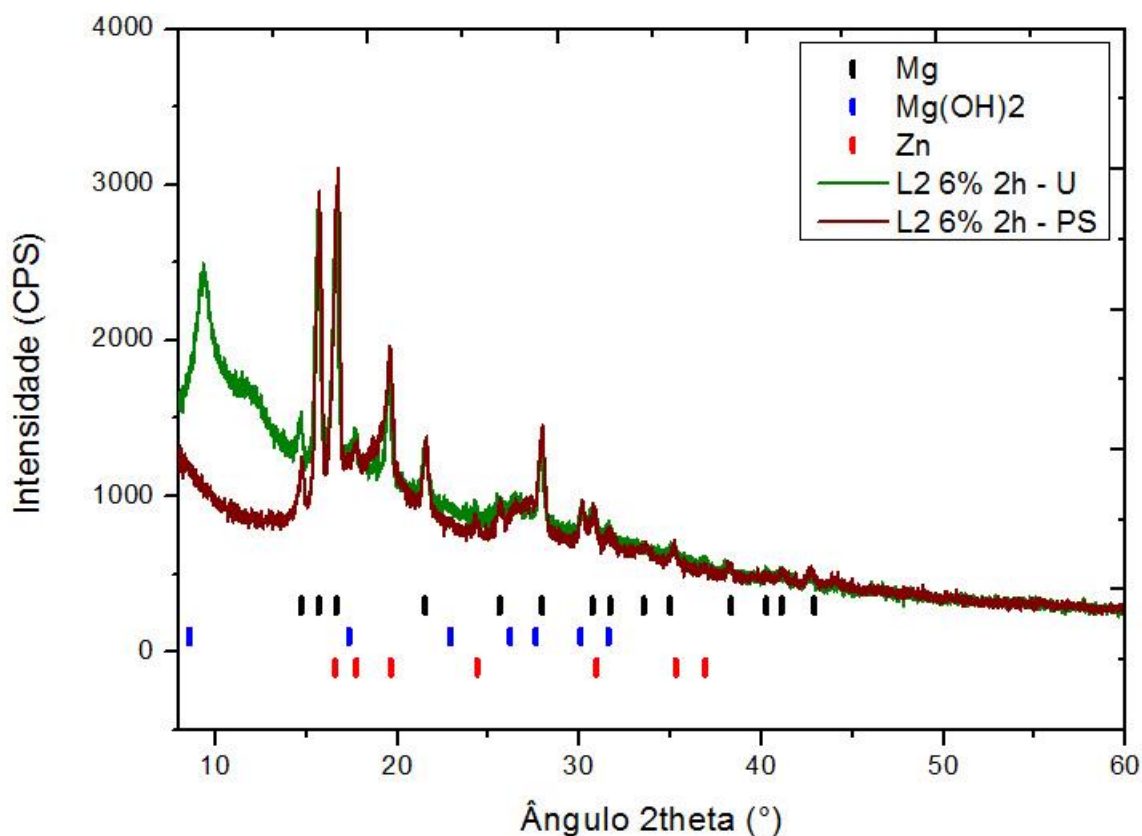


5.2.2.4.4 Comparação 6% 2h – Lote 2

Na Figura 59, os picos mais intensos são o de 15,8 e de 16,75° para a amostra a úmido; para a amostra pós-secagem, estas posições são trocadas. As maiores intensidades são encontradas na amostra pós-secagem, ainda que semelhantes a úmido. Ao longo do intervalo de medida, a amostra a úmido possui intensidade ligeiramente maior quando verificados os intervalos de 17 e 19°, 25 e 27°. Para ângulos superiores a 30°, mantém-se a sobreposição dos difratogramas.

Quanto às fases, o pico de 9,3° e o patamar da amostra a úmido são reduzidos a uma pequena elevação no início do intervalo de medida para a amostra pós-secagem, não parecendo caracterizar o pico inicial de $Mg(OH)_2$. O pico encontrado em 36,92° de Zn mistura-se ao ruído de fundo.

Figura 59 – Difratogramas das amostras 6% Zn 2h do lote 2 antes (U) e após o processo de secagem (PS).



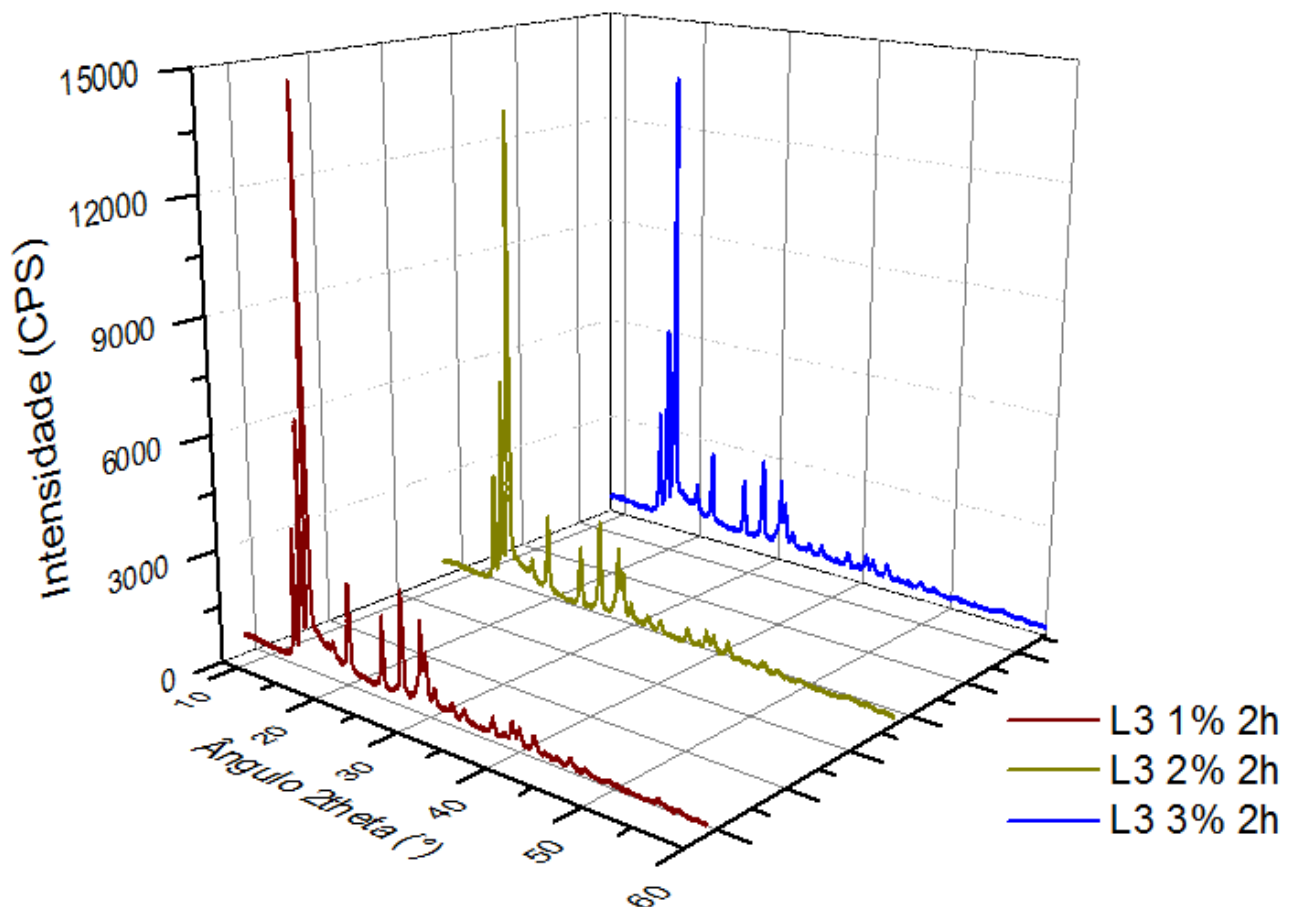
5.2.2.5 Terceiro lote (L3) – 1, 2 e 3% Zn a seco

5.2.2.5.1 Comparação amostras lote 3

O terceiro lote (L3), produzido via moagem a seco por 2 horas, possui dezoito picos cristalográficos perceptíveis entre suas amostras, e todos presentes nas amostras das matérias-primas Mg e Zn (Figuras 64 e 65).

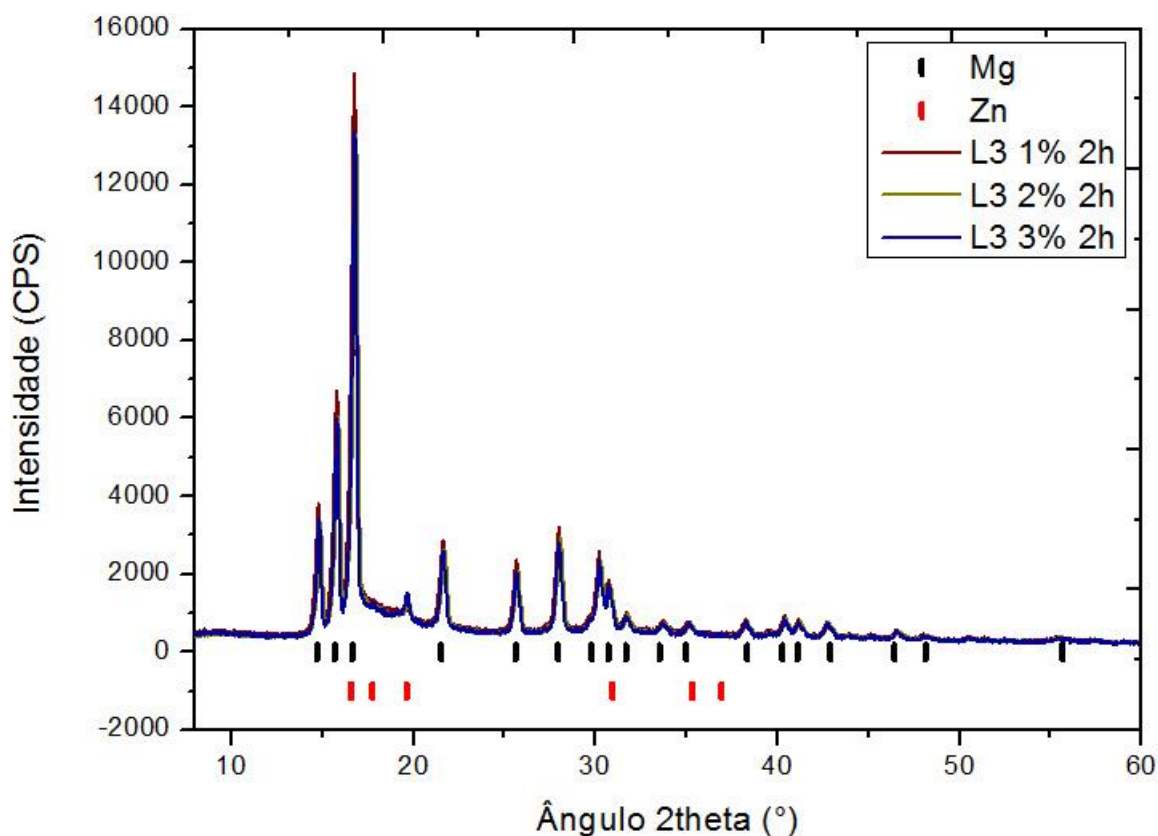
Quando os difratogramas das três amostras (1%, 2% e 3%) são comparados, há uma congruência praticamente completa entre estes, com a sobreposição dos picos cristalográficos, ainda que as intensidades da amostra de 1% sejam ligeiramente superiores aos das amostras de 2% e 3% – excetua-se o pico de Zn a $19,63^\circ$, da amostra de 3%. Há, ainda, picos de pequena intensidade a partir de 45° , que não sofrem alteração à medida que o teor de Zn aumenta a cada amostra.

Figura 60 – Difratogramas do lote 3 em 3D.



Fonte: O AUTOR.

Figura 61 – Difratomogramas sobrepostos do lote 3.



Fonte: O AUTOR.

Tratando-se dos picos de maiores intensidades, três se destacam e são comuns a todas as amostras: o de $16,75^\circ$ de Mg e Zn (100%), e os de Mg, a $15,8^\circ$ (50%) e a $14,8^\circ$ (25%). Nestas circunstâncias, as amostras de 2 e 3% possuem intensidades até 15% inferiores daquelas encontradas para os picos cristalográficos da amostra de 1%.

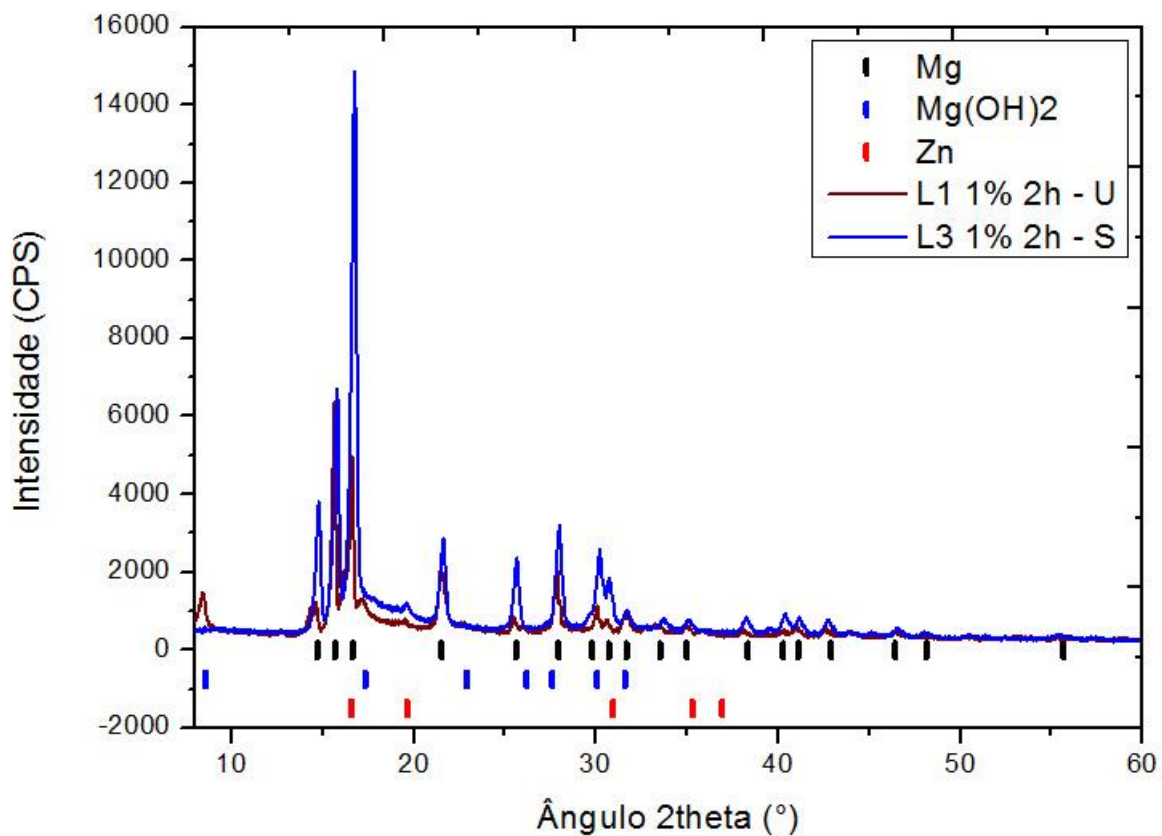
5.2.2.5.2 Comparação L1-L3 1% 2h

Na Figura 62, iniciada a comparação entre a amostra 1% 2h do lote 1 (produzido a úmido) e a correspondente do lote 3 (produzido a seco), revela-se a enorme diferença entre as suas intensidades. Quando produzida a úmido, o pico na posição $16,75^\circ$ (85%) e com 5500 CPS é substituída por um pico de 15000 CPS (100%) na posição na amostra a seco do lote 3; este comportamento de acentuação dos picos é encontrada ao longo de todo o difratograma. Picos cristalográficos de Mg e Zn que outrora não eram perceptíveis para ângulos superiores a 45°

agora surgem para a amostra do lote 3. Em contrapartida, o lote 1 se caracteriza por picos que surgem exclusivamente em decorrência do processo de moagem a úmido, representados pela fase $\text{Mg}(\text{OH})_2$ – em destaque o pico em $8,6^\circ$.

Em termos de comparação, os picos cristalográficos comuns às duas amostras se localizam nas mesmas posições 2θ e com boa congruência da linha base, ainda que no intervalo entre 17 e 19° a intensidade da amostra a seco do lote 3 seja superior. Quanto aos picos de maior intensidade, temos $15,8^\circ$ (100%) e $16,75^\circ$ (85%) para a amostra do lote 1 e $16,75^\circ$ (100%) e $15,8^\circ$ (43%) para a amostra restante.

Figura 62 – Comparação entre as amostras 1% Zn 2h dos lotes 1 (a úmido, U) e 3 (a seco, S).



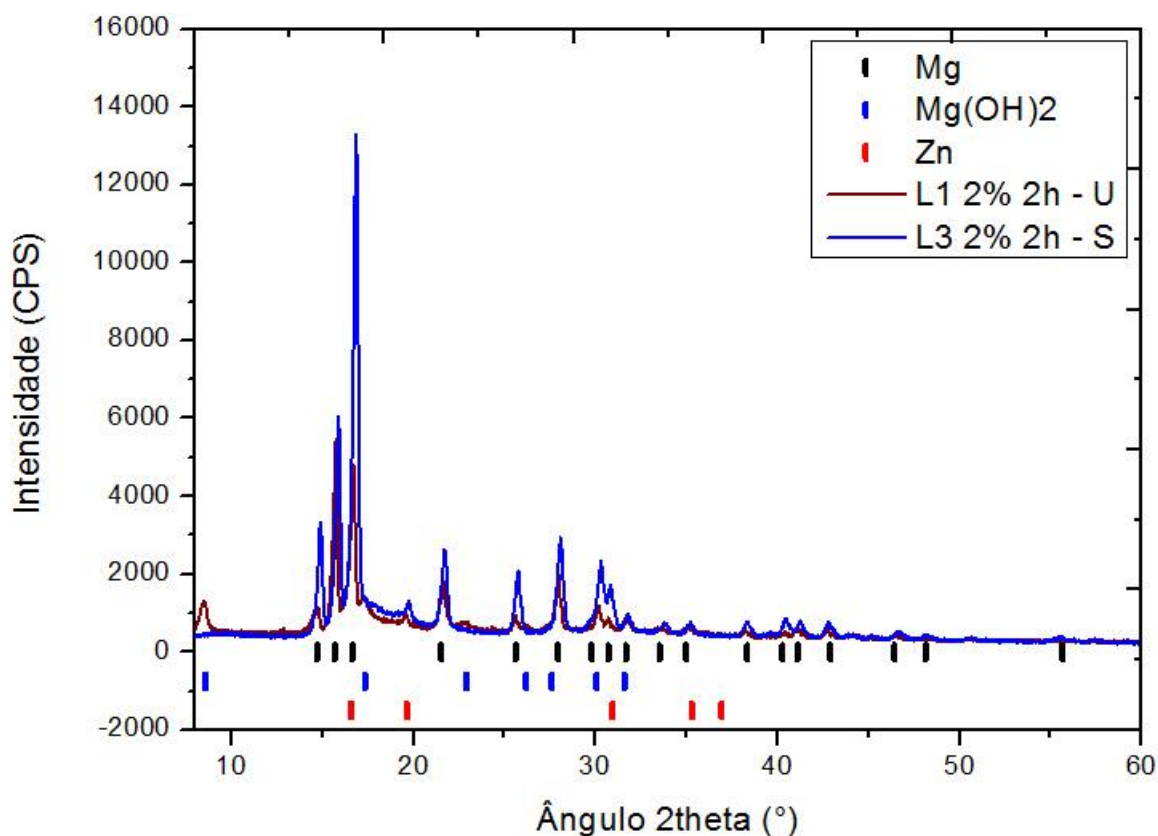
Fonte: O AUTOR.

5.2.2.5.3 Comparação L1-L3 2% 2h

Na Figura 63, há a manutenção dos picos cristalográficos de $\text{Mg}(\text{OH})_2$, exclusivos das amostras a úmido.

O aumento no teor de Zn influenciou sutilmente na intensidade da amostra do lote 3, com uma queda de 10% para os picos cristalográficos ao longo do difratograma. Os picos característicos se mantêm, bem como as suas proporções – exemplos são os de $16,75^\circ$ (100%) e $15,8^\circ$ (43%). Para o lote 1, o aumento na intensidade dos picos da fase Zn é mais perceptível. Citam-se os picos em $19,63^\circ$ e $30,93^\circ$, uma diferença às amostras de 1% 2h. No intervalo de 17 a 19° , entretanto, a intensidade das amostras é similar.

Figura 63 – Comparação entre as amostras 2% Zn 2h dos lotes 1 (a úmido, U) e 3 (a seco, S).



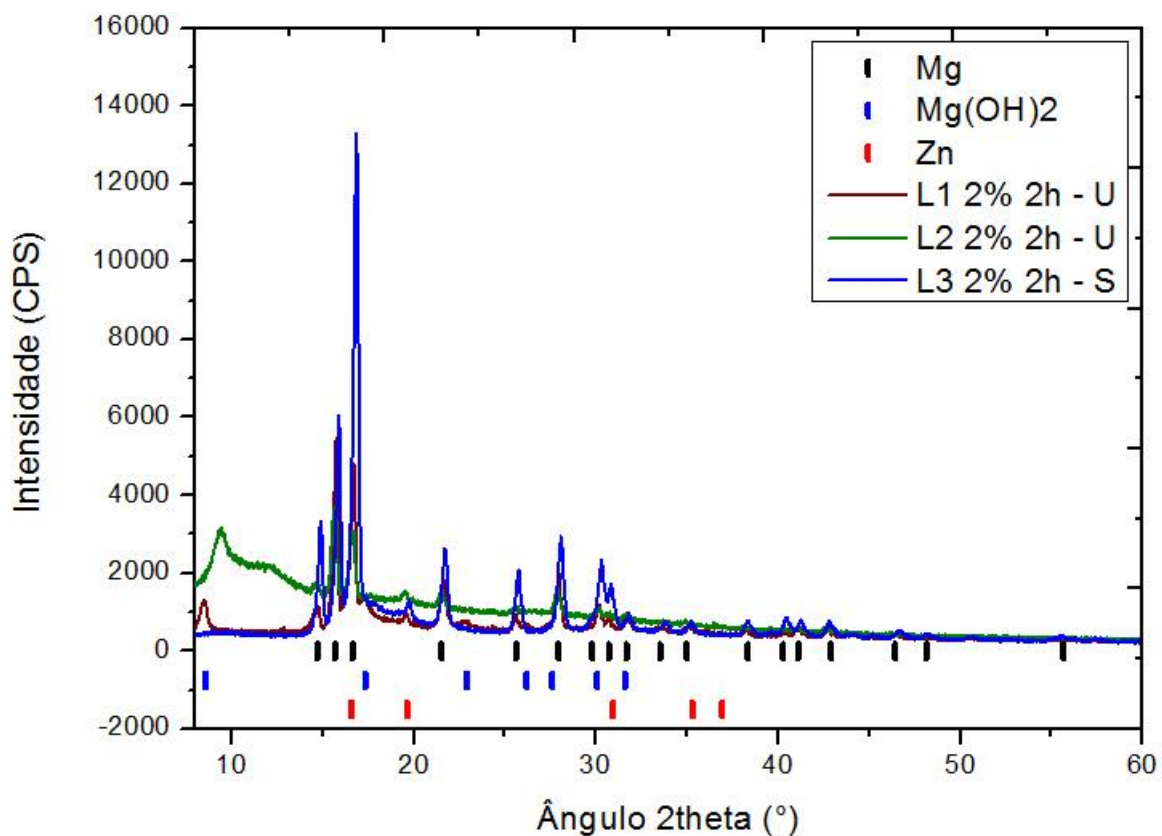
Fonte: O AUTOR.

5.2.2.5.4 Comparação L1-L2-L3 2% 2h

Na Figura 64, a linha de base do lote 2, a úmido, é superior à dos lotes 1 e 3 e com picos mais largos e de menor intensidade. Não há picos perceptíveis para além de 30°. Como regra vista para as amostras produzidas pela moagem a úmido, há a manutenção dos picos cristalográficos de $Mg(OH)_2$, ainda que o pico encontrado em 8,6° seja substituído por um pico em 9,3° e um patamar.

Analisando os picos, tem-se 15,8° (100%) e 16,75° (87%) para o lote 1, 15,8° (100%) e 16,75° (82%) para o lote 2 e 16,75° (100%) e 15,8° (43%) para o lote 3.

Figura 64 – Comparação entre as amostras 2% Zn 2h dos lotes 1 e 2 (a úmido, U) e 3 (a seco, S).



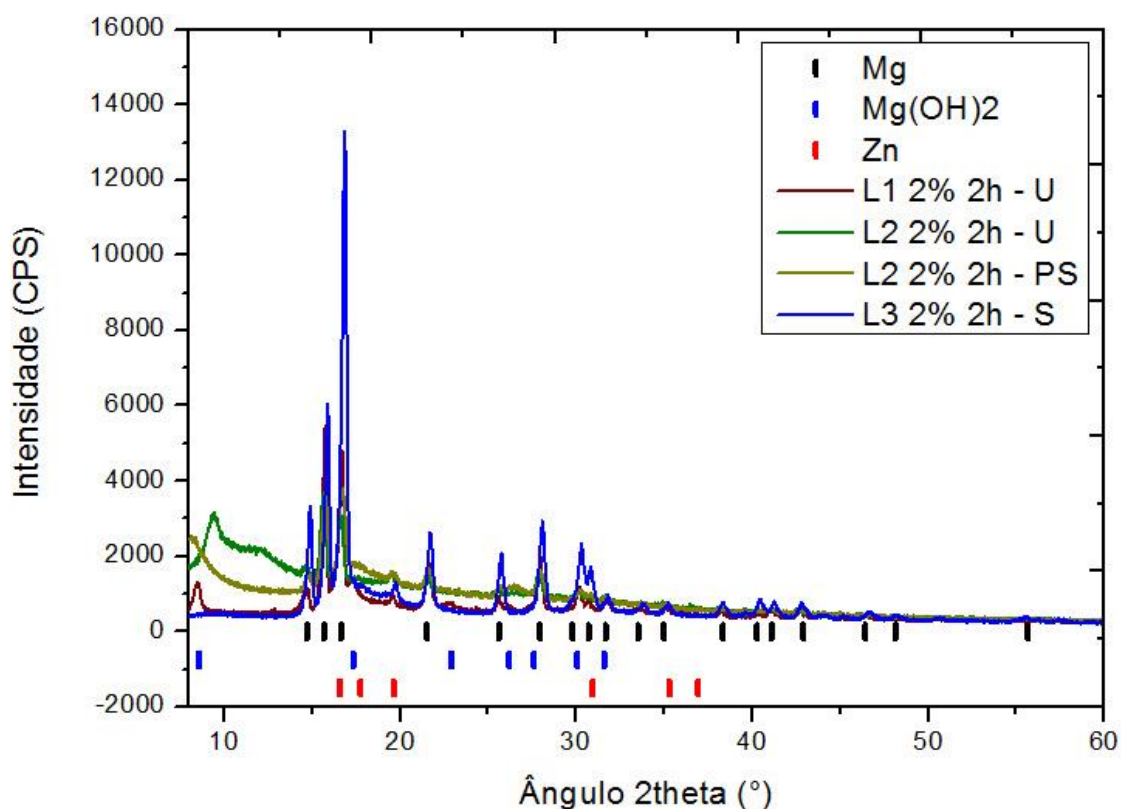
Fonte: O AUTOR.

5.2.2.5.5 Comparação L1-L2-L3-Pós secagem 2% 2h

Na Figura 65, ao adicionar-se a amostra do lote 2 após a secagem, tem-se um perfil de difratograma bem semelhante ao como úmido, não existindo, também, picos com intensidades perceptíveis para ângulos superiores a 30° . Difere-se, no entanto, o intervalo inicial até 14° , quando os picos cristalográficos de maior intensidade se pronunciam – a amostra após a secagem parece se ajustar ao pico de $8,6^\circ$ de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ e tem intensidade reduzida a uma linha de base, o que sugere, mais uma vez que, embora haja manutenção deste pico cristalográfico, há a adsorção de álcool isopropílico que é liberado durante secagem.

Mantida a severidade da moagem, mesmo para lotes produzidos com abordagens diferentes, a seco e a úmido, os picos mantêm a mesma largura, sugerindo que o espaçamento interplanar e o tamanho do tamanho do cristalito foram preservados. Analisando os picos mais intensos para a amostra pós-secagem, temos $15,8^\circ$ (87%) e $16,75^\circ$ (100%), uma mudança a amostra a úmido, que é $15,8^\circ$ (100%) e $16,75^\circ$ (82%).

Figura 65 – Comparação entre as amostras 2% Zn 2h dos lotes 1 e 2 (a úmido, U e pós-secagem, PS), e 3 (a seco, S).



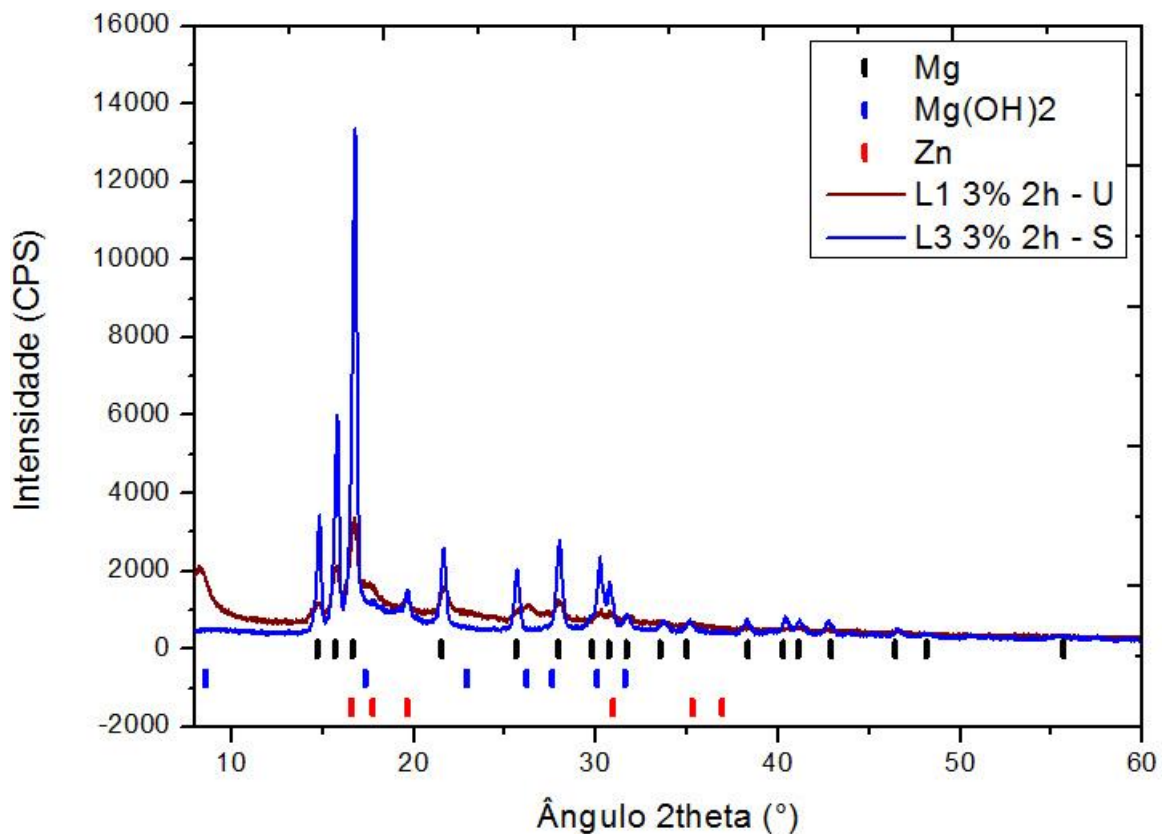
Fonte: O AUTOR.

5.2.2.5.6 Comparação L1-L3 3% 2h

Na Figura 66, as amostras do lote 3, a seco, novamente evidenciam seus picos com intensidade superior quando comparadas aos demais lotes, a úmido, o que permite tornar mais nítidos os picos de Mg e Zn, em especial aqueles à direita do difratograma. Contam-se 18 picos cristalográficos vinculados ao Mg e 7 ao Zn.

Considerando os picos mais intensos, temos $16,75^\circ$ (13000 CPS, 100%) e $15,8^\circ$ (6000 CPS, 46%) contra $16,75^\circ$ (3300 CPS, 100%) e $15,8^\circ$ (2100 CPS, 64%) do lote 1. O pico de $Mg(OH)_2$ em $8,6^\circ$ é maior na amostra de 3% 2h do lote 1, com 2000 CPS – a amostra 2% 2h do lote 1 era pouco maior a 1000 CPS. Mantêm-se, agora, uma linha de base sem picos até 15° .

Figura 66 – Comparação entre as amostras 3% Zn 2h dos lotes 1 (a úmido, U) e 3 (a seco, S).



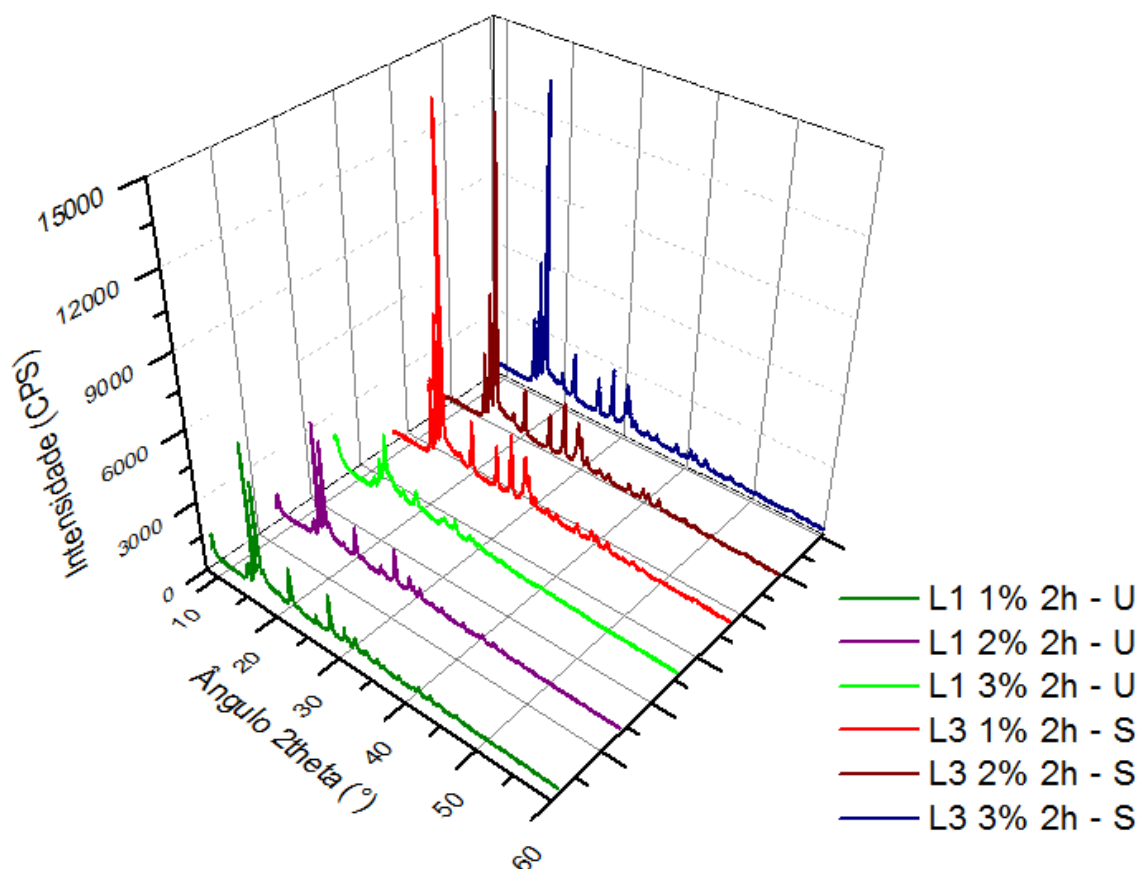
Fonte: O AUTOR.

5.2.2.5.7 Comparação L1-L3 2h

Nas Figuras 71 e 72, para a comparação entre os lotes 1 e 3 para o tempo de 2 horas, o lote 3 possui picos mais estreitos e com intensidade até 3x maior que aqueles das amostras produzidas a úmido do lote 1, sem ruído de fundo – isto contribui para que picos de menor intensidade em ângulos maiores sejam perceptíveis. Destaca-se, ainda, que no perfil do difratograma, as posições cristalográficas e o número de picos independem do teor de Zn entre as amostras analisadas. Para o lote 1, contudo, o teor de Zn reduziu sensivelmente a intensidade dos picos cristalográficos.

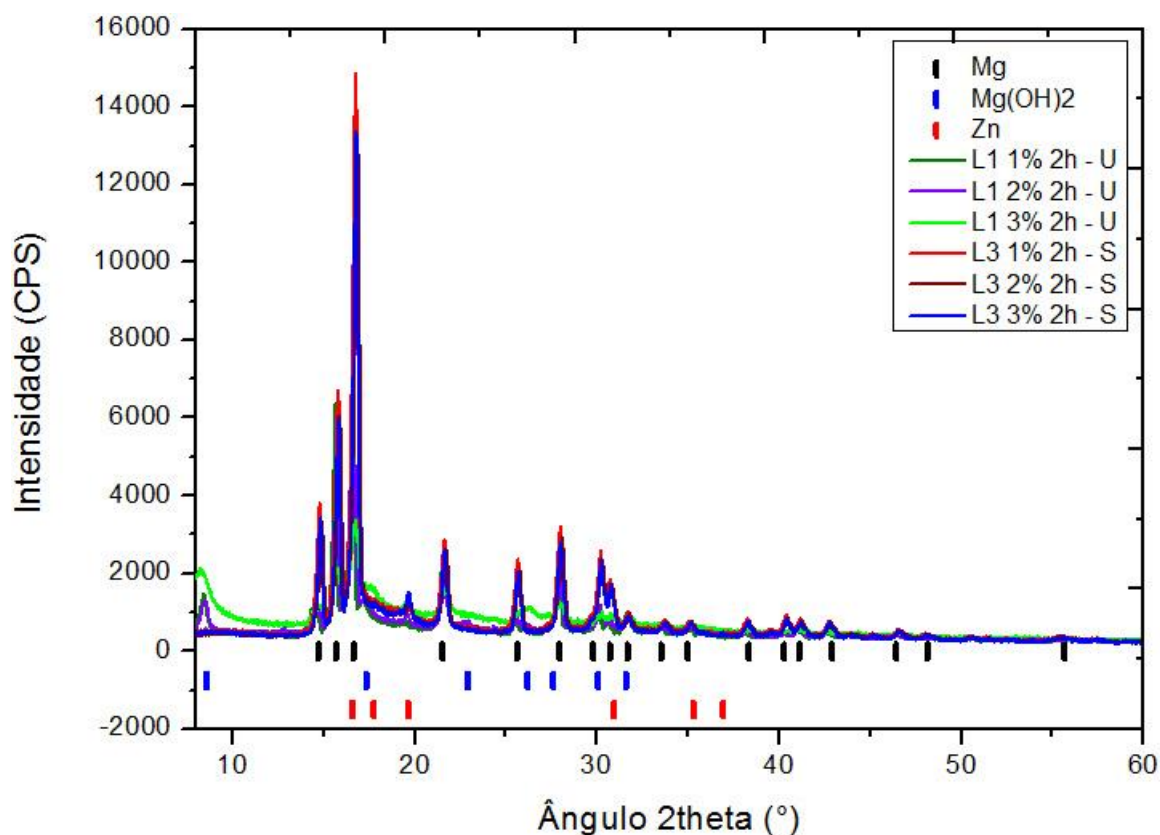
Fator comum às amostras do lote 1, a presença de picos cristalográficos vinculados a $Mg(OH)_2$ é ausente no lote 3, caracterizando, assim, o processo a úmido e uma contaminação indesejada de difícil remoção posterior no processo de secagem.

Figura 67 – Comparação entre as amostras com tempo de moagem de 2 horas dos lotes 1 (a úmido, U) e 3 (a seco, S) em 3D.



Fonte: O AUTOR.

Figura 68 – Comparação entre as amostras com tempo de moagem de 2 horas dos lotes 1 (a úmido, U) e 3 (a seco, S).



Fonte: O AUTOR.

Em resumo, a presença comum às amostras de todos os lotes das fases Mg (Padrão) e Zn (Padrão), demonstrando que a mistura produzida pela moagem de alta energia pelo moinho SPEX, com ou sem agente controlador de processo (ACP), não contribuiu para a formação de fases adicionais. Discute-se, portanto, se os parâmetros da moagem, tempo e velocidade, seriam suficientes para contribuírem com a formação de fases ou se este processo precisa de mais energia. Adicionalmente, os contaminantes encontrados na FRX, presentes em teores bem menores aos dos 2 elementos majoritários, não puderam ser detectados nos difratogramas.

Os difratogramas do lote 3, produzido sem ACP, indicam que a variação nominal da concentração não foi importante, conduzindo às mesmas posições e picos cristalográficos, e a uma presença nítida das posições vinculadas às fases padrões de magnésio e zinco. Como pontos positivos dos difratogramas do lote 3, aliás, estão a definição e a intensidade de seus picos, e a ausência de regiões amorfas induzidas nas moagens com álcool isopropílico.

5.2.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

5.2.3.1 Primeiro lote (L1) – 1, 2 e 3% Zn a úmido

5.2.3.1.1 Amostras com fração mássica 1% Zn

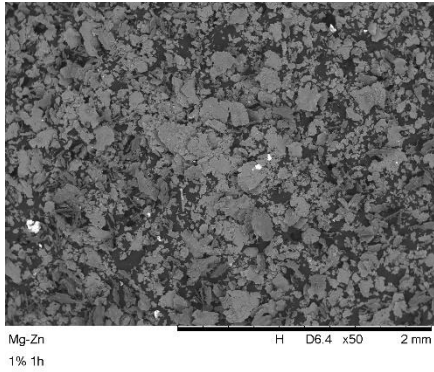
Como descrito na seção “Materiais e Métodos”, as amostras submetidas a análise da microscopia eletrônica de varredura foram estudadas por um microscópio modelo Hitachi TM 3000, na condição de observação *analy* (20 keV), em ampliações com escalas de 2 mm, 200 μm e 50 μm .

Na Figura 69, os itens (a), (d) e (g) trazem as amostras com a mesma fração mássica de 1% Zn e escala de 2 mm, para os tempos de moagem de 1, 2 e 4 horas, respectivamente. Como ocorrência similar a todas as amostras, há a modificação do formato das partículas de magnésio, que partiu inicialmente de um perfil arredondado na matéria-prima e desenvolveu uma característica flocular, resultante da ação de impacto e atrito das esferas rígidas na moagem em um material dúctil, que contribuiu para a redução da sua espessura e para o seu alongamento, processo representado no item (b) da Figura 6 da seção “Revisão Bibliográfica”; o relevo com trincas também foi amenizado. Outro ponto em comum é a percepção das partículas de zinco, que surgem como pontos claros ao longo de todas as imagens, aparentemente menores quanto maiores o tempo de exposição das amostras a moagem, em concordância com a maior severidade da moagem.

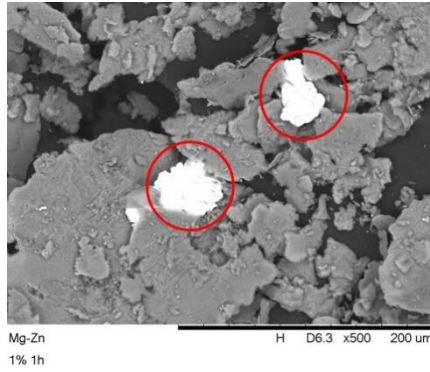
A fratura das partículas brancas atribuídas ao zinco é destacada nos círculos vermelhos – sua dispersão nas amostras é confirmada nos itens com ampliação intermediária, quando em escala de 200 μm : (b), para a amostra de 1 hora, traz a visualização de partículas de zinco de 40 μm e (e), 2 horas, de uma partícula no centro da micrografia com comprimento de 100 μm ; já para 4 horas, em (h), percebe-se uma nítida dispersão do elemento zinco, em tons brancos. Este comportamento concorda com o processo de deformação plástica sugerido por German (2005), sobre a redução de tamanho das partículas exposto na Figura 6, item (a).

A máxima ampliação, que traz uma escala de 50 μm , permite observar que para o tempo de moagem de 1 hora, item (c), a formação flocular parece ter levado a um empilhamento das partículas e uma sutil adesão das partículas de zinco; para (f) e (j), tempos de moagem de 2 e 4 horas, uma estrutura de partículas de magnésio caótica e um maior desmembramento do pó de zinco.

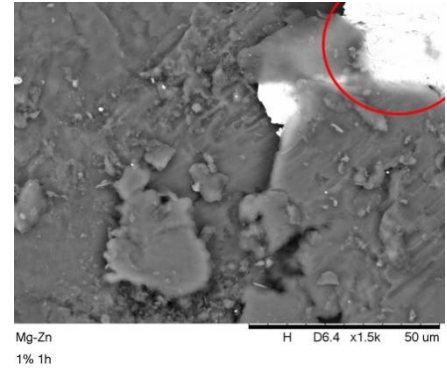
Figura 69 – Micrografias das amostras do lote 1 e com fração mássica 1% Zn. Em (a) 2 mm, (b) 200 μm e (c) 50 μm a amostra com 1h de moagem; em (d) 2 mm, (e) 200 μm e (f) 50 μm , com 2h e, com 4h, (g) 2 mm, (h) 200 μm e (i) 50 μm .



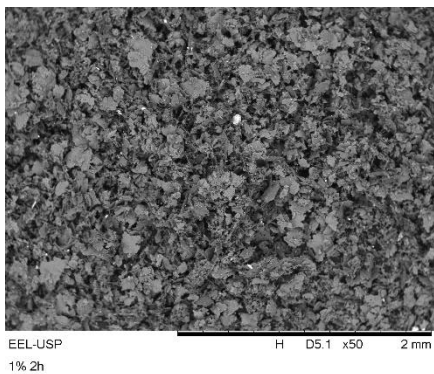
(a)



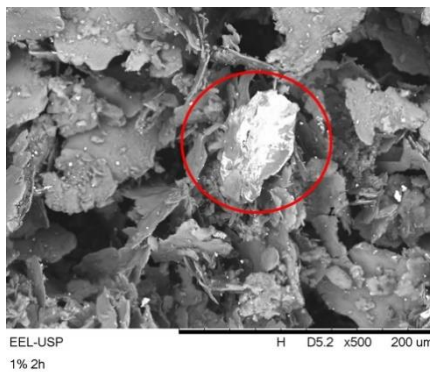
(b)



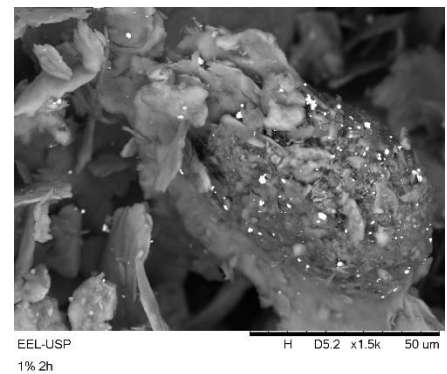
(c)



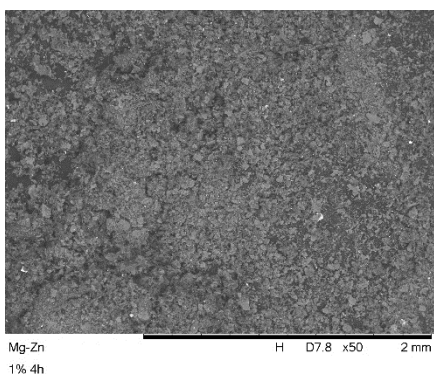
(d)



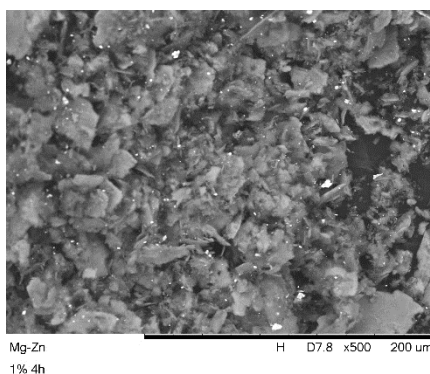
(e)



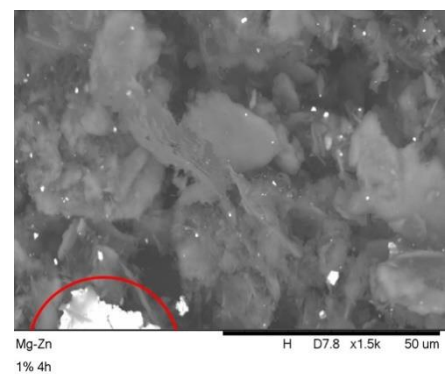
(f)



(g)



(h)



(i)

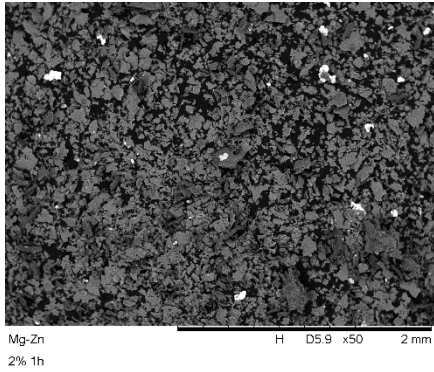
Fonte: O AUTOR.

5.2.3.1.2 Amostras com fração mássica 2% Zn

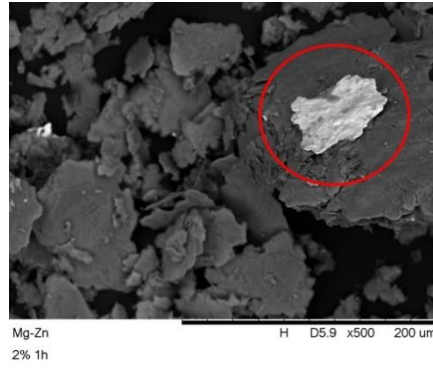
Na Figura 70, partindo-se novamente da menor para a maior ampliação, nos itens com escala de 2 mm é possível perceber uma maior fragmentação nas partículas de magnésio ainda para os menores tempos de moagem, o que parece levar a uma maior distribuição granulométrica, com partículas de magnésio para o item (d), amostra com tempo de moagem de 2 horas, tão menores quanto 0,1 mm, até partículas com 0,4 mm. Outro contraste que se faz perceptível é a possível ocorrência de zinco, em destaque nos círculos vermelhos, que parece ter um preenchimento regular em toda a amostra para as micrografias com ampliação máxima, levando até a descoberta de partículas grandes com 80 μm , item (b), 2 horas, a até 100 μm para as micrografias (h) e (i) da amostra com tempo de moagem de 4 horas para a ampliação intermediária, com escala de 200 μm . Quando se observa de mais perto, entretanto, não se percebe a fina distribuição de zinco para a amostra de 1 hora e máxima ampliação, item (c), havendo apenas um contraste entre a partícula de zinco de 80 μm e uma partícula basilar, de magnésio. Já em (i), 50 μm e tempo de moagem máximo 4 horas, partículas de zinco tão menores quanto 5 μm dividem a micrografia com seu par de 80 μm .

Por fim, parece haver um ordenamento nas camadas de partículas do elemento majoritário, magnésio. Embora presente em todas as amostras, isto é mais nítido para os itens com escala de 200 μm , itens (b), (e) e (h).

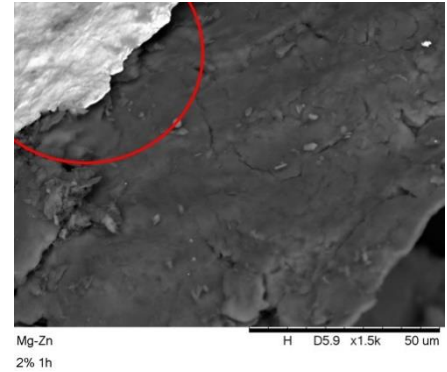
Figura 70 – Micrografias das amostras do lote 1 e com fração mássica 2% Zn. Em (a) 2 mm, (b) 200 μm e (c) 50 μm a amostra com 1h de moagem; em (d) 2 mm, (e) 200 μm e (f) 50 μm , com 2h e, com 4h, (g) 2 mm, (h) 200 μm e (i) 50 μm .



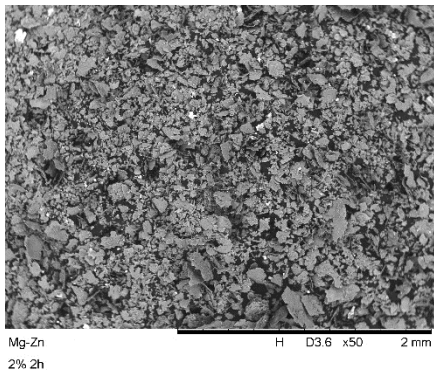
(a)



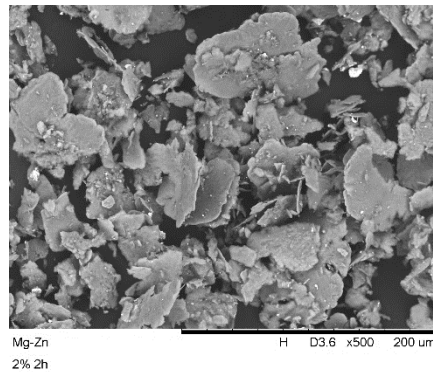
(b)



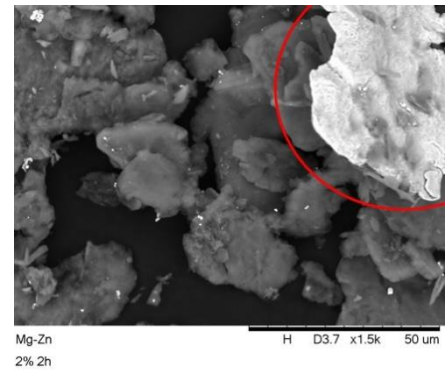
(c)



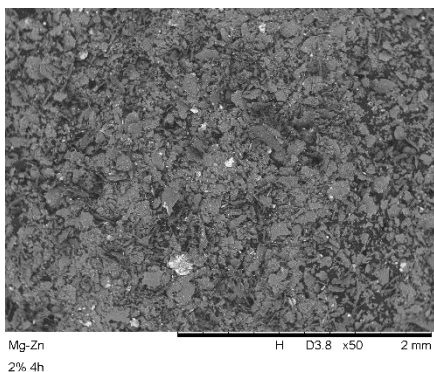
(d)



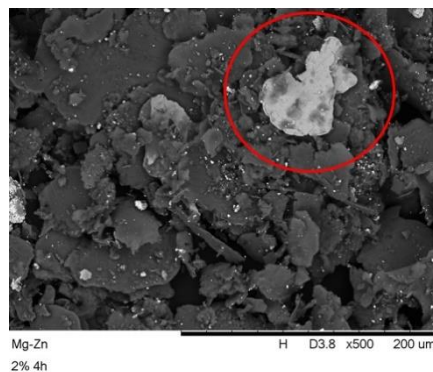
(e)



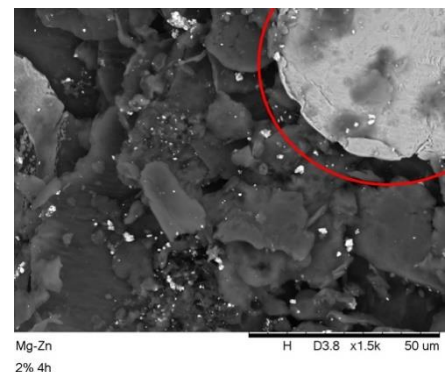
(f)



(g)



(h)



(i)

Fonte: O AUTOR.

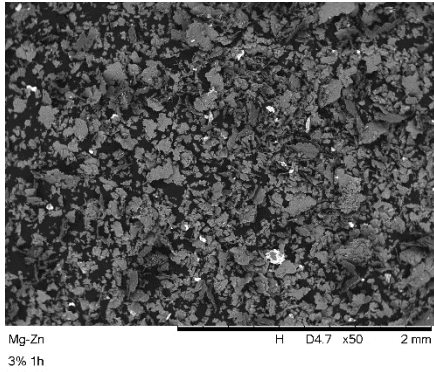
5.2.3.1.3 Amostras com fração mássica 3% Zn

Na Figura 71, a morfologia arredondada da matéria-prima do magnésio que foi substituída por aquela flocular, demonstrada pelas micrografias das 6 amostras anteriores do lote 1, se mantém para a amostra com tempo de moagem de 1 hora, como visualizado em maior detalhe nos itens (b) 200 μm e (c) 50 μm - estas micrografias revelam “folhas” de magnésio convivendo com partículas de mesma forma de, a priori, zinco. Estas observações corroboram com German (2005) e ASM (1998) – o magnésio, de natureza dúctil, tem sua morfologia mudada para flocular e, majoritariamente, é deformado; zinco, ao contrário, é cominuído e fraturado, eventualmente assumindo a mesma morfologia do magnésio.

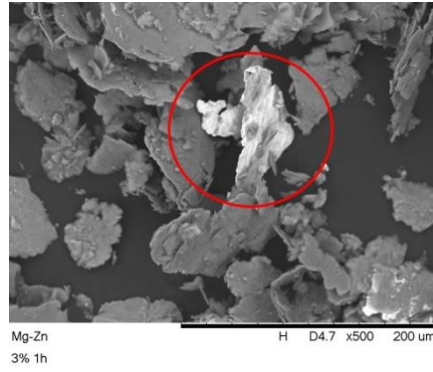
Para as amostras com fração mássica 2 e 3% Zn, o que se vê é uma morfologia irregular, com as menores partículas de magnésio desenvolvendo bordas suaves, sem a presença de arestas e trincas aparentes, especialmente para a micrografia (i), 50 μm , da amostra com tempo de moagem de 4 horas. Numa visão menos ampliada, o que se observa nas micrografias (d) e (g), ambas com 200 μm , para os tempos de moagem de 2 e 4 horas, respectivamente, é uma tendência de aglomeração do material particulado, divergente da fragmentação observada para as amostras com fração mássica 2% Zn.

Tratando-se das regiões brancas atribuídas ao zinco, contidas em maior evidência nos círculos vermelhos, as amostras que agora apresentam fração mássica 3% Zn revelam uma dispersão particulada evidente apenas para a amostra de 1 hora, item (a), ainda que em menor destaque isto possa também ser visualizado em (d), de mesma ampliação, mas com o dobro de tempo de moagem; nos demais casos o que se nota são partículas grandes, que variam de 15 μm localizada pelo item (f), 2 horas de moagem, a até 50 μm , micrografia (i), 4 horas, o que é contraintuitivo, já que era esperada uma maior fratura do zinco frente a um aumento na severidade da moagem, o que conduziria a uma dispersão de suas partículas.

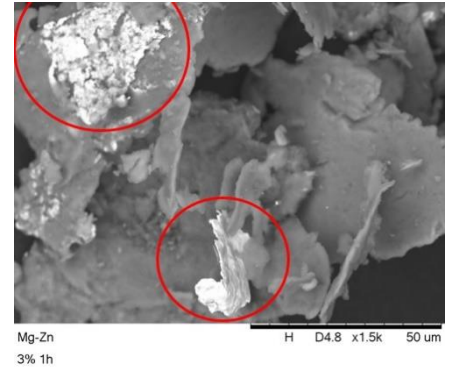
Figura 71 – Micrografias das amostras do lote 1 e com fração mássica 3% Zn.
Em (a) 2 mm, (b) 200 μm e (c) 50 μm a amostra com 1h de moagem; em (d) 2 mm, (e) 200 μm e (f) 50 μm , com 2h e, com 4h, (g) 2 mm, (h) 200 μm e (i) 50 μm .



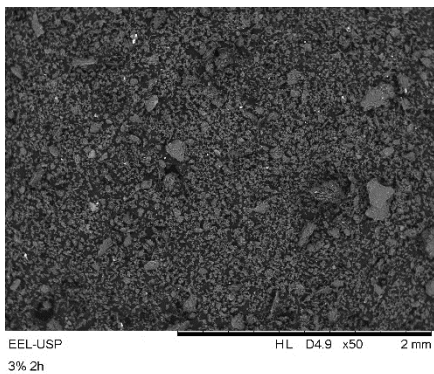
(a)



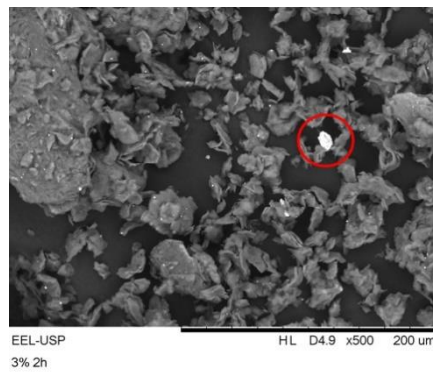
(b)



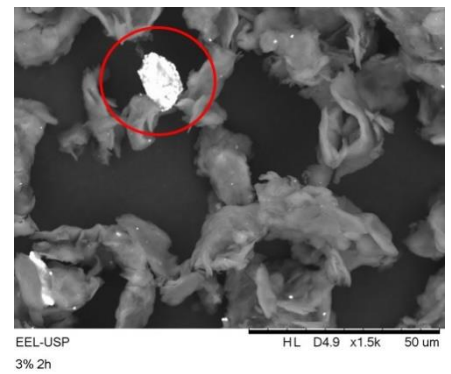
(c)



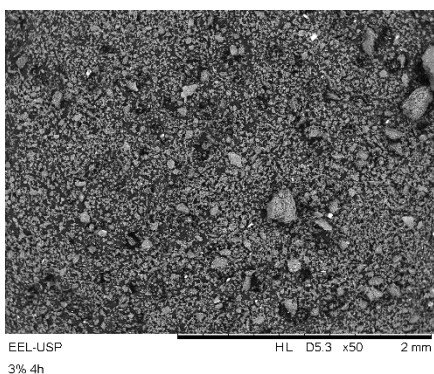
(d)



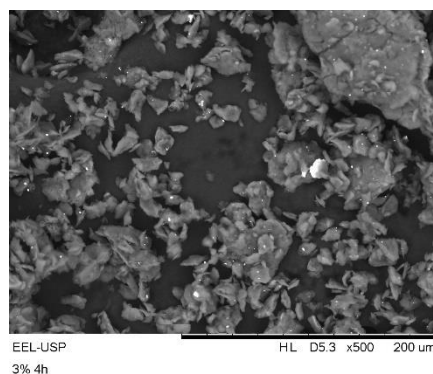
(e)



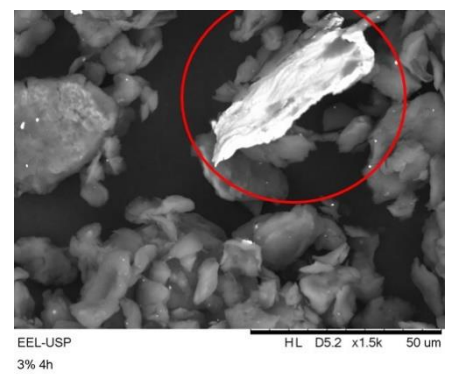
(f)



(g)



(h)



(i)

5.2.3.2 Segundo lote (L2) – 2, 4 e 6% Zn a úmido

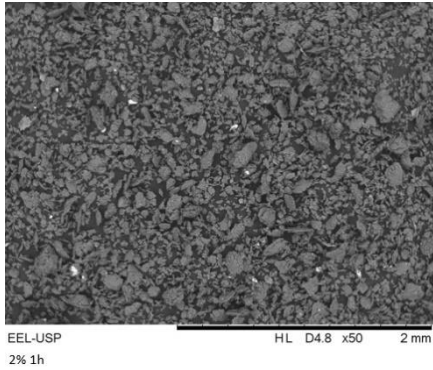
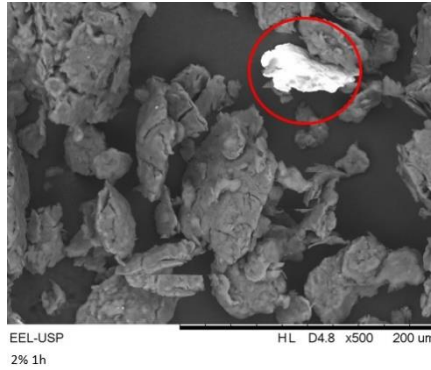
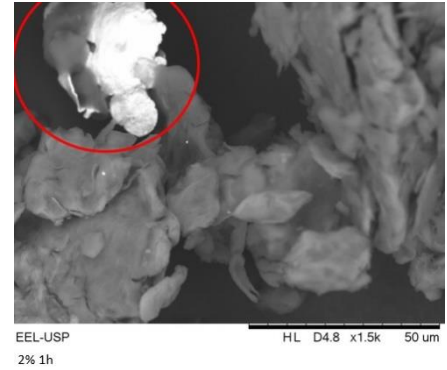
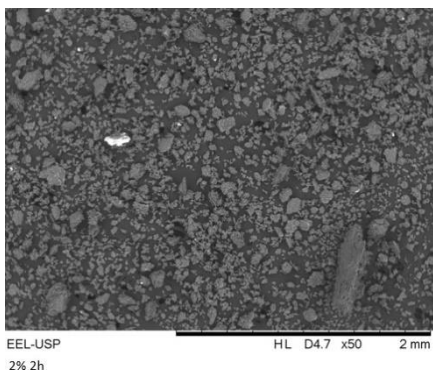
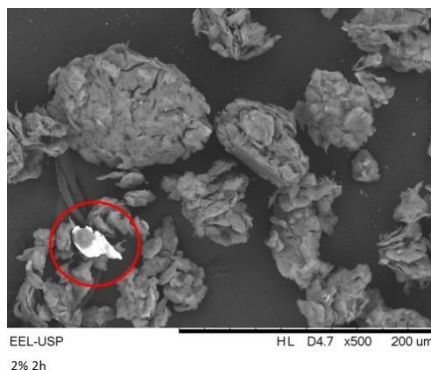
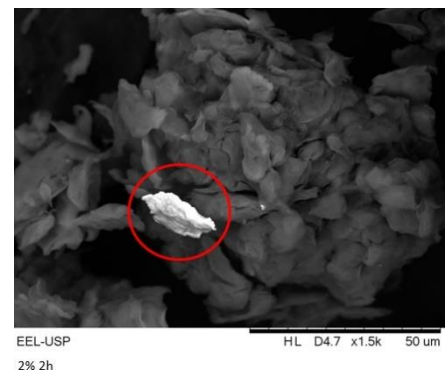
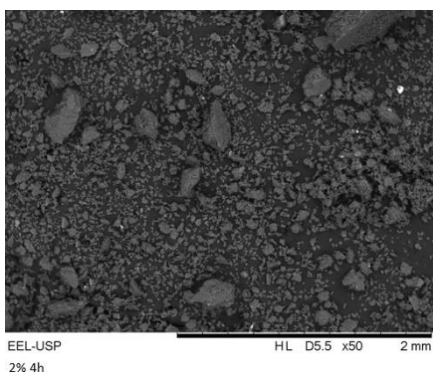
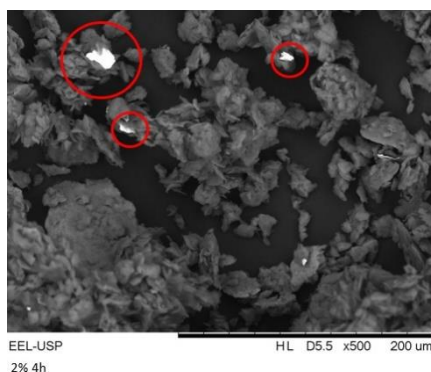
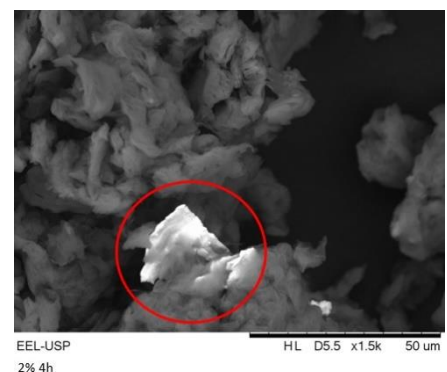
5.2.3.2.1 Amostras com fração mássica 2% Zn

Na Figura 72, iniciando as análises do lote 2, as micrografias das amostras com fração mássica 2% Zn indicam a convivência de duas morfologias distintas para o particulado de magnésio: a flocular presente, sobretudo, para a amostra com menor tempo de moagem, detalhada pela micrografia (b), e uma morfologia irregular, com arestas mais suaves, observada na micrografia (i), 50 μm , destacando a amostra com tempo de moagem 4 horas. Adicionalmente, é necessário destacar, a morfologia flocular guarda semelhança com a morfologia arredondada do magnésio enquanto matéria-prima, já que possui rugosidade expressa em trincas superficiais.

Ponto de encontro das morfologias está a aglomeração. A aglomeração permite a criação de agrupamentos de partículas aderidas umas às outras, como evidenciado em menor proporção em (a), 1 hora, quando tem-se dimensões de no máximo 0,4 mm, para uma distribuição de aglomerados de até 1 mm, destacado em (g), 4 horas. Embora não desejada, esta aglomeração está de acordo com os possíveis resultados produzidos pelo processo de moagem expostos por ASM (1998). A explicação a este fenômeno parece encontrar raiz na utilização do agente controlador de processo, o álcool isopropílico.

O zinco, atribuído às localidades brancas circundadas mais uma vez por círculos vermelhos, surge com menor frequência do que aquela observada para as amostras de igual fração mássica do lote 1, quando são consideradas as micrografias de menor ampliação – apenas o item (a), 1 hora e, portanto, com menor severidade de moagem, revela uma dispersão de zinco. Quando se caminha para ampliações superiores, o mesmo comportamento pode ser observado, com partículas grandes de zinco restritas a algumas observações, com tamanho de 40 μm para (c), 1 hora, e assumindo 20 μm para (f), na micrografia da amostra com tempo de moagem de 2 horas.

Figura 72 – Micrografias das amostras do lote 2 e com fração mássica 2% Zn. Em (a) 2 mm, (b) 200 μm e (c) 50 μm a amostra com 1h de moagem; em (d) 2 mm, (e) 200 μm e (f) 50 μm , com 2h e, com 4h, (g) 2 mm, (h) 200 μm e (i) 50 μm .

**(a)****(b)****(c)****(d)****(e)****(f)****(g)****(h)****(i)**

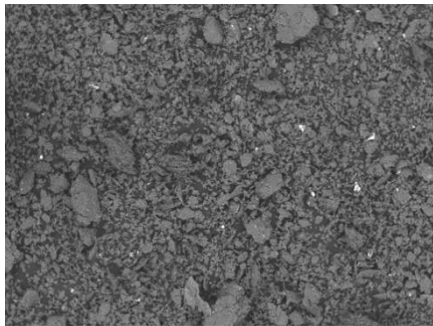
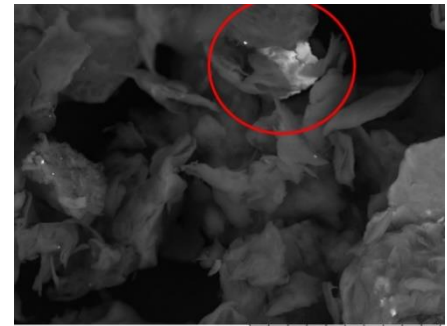
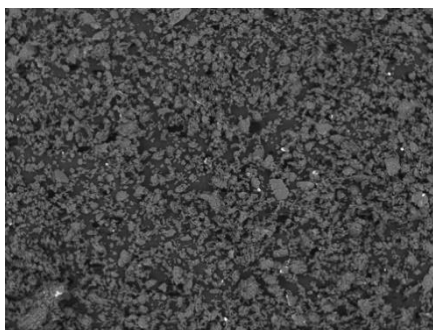
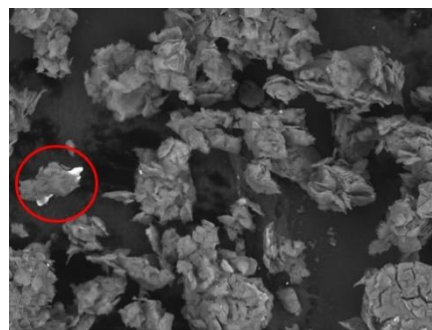
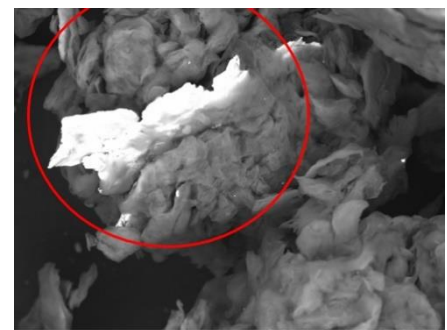
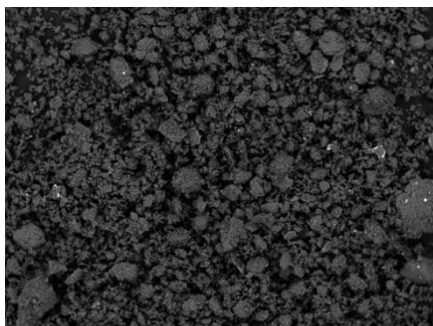
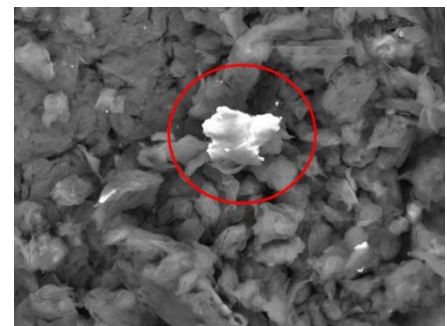
Fonte: O AUTOR.

5.2.3.2.2 Amostras com fração mássica 4% Zn

Na Figura 73, as observações realizadas quanto às micrografias das amostras com fração mássica 2% Zn do lote 2 permanecem e se estendem para as amostras com 4% Zn. O efeito da aglomeração, agora, é mais pronunciado, levando até mesmo ao fenômeno da formação de aglutinados esféricos com dimensões de até 0,6 mm, trazido pela micrografia (g), 2 mm, da amostra com tempo de moagem 4 horas. A morfologia irregular tem aparecimento a partir da amostra com tempo de moagem 1 hora, e é destacado nas micrografias de 200 μm , (b), (e) e (h). Esta morfologia, aliás, envolve as partículas brancas presumidas de zinco, efeito revelado nos itens (c) e (f) das amostras de tempo de moagem de 1 e 2 horas.

A fratura e a decorrente dispersão em forma de particulado do zinco não é evidente, pois as partículas claras, atribuídas ao zinco, surgem como frações com dimensões que assumem até mesmo a escala de 50 μm da micrografia (f), 2 horas, ou como uma grande área representativa como na micrografia (i), 4 horas.

Figura 73 – Micrografias das amostras do lote 2 e com fração mássica 4% Zn.

Em (a) 2 mm, (b) 200 μm e (c) 50 μm a amostra com 1h de moagem; em (d) 2 mm,(e) 200 μm e (f) 50 μm , com 2h e, com 4h, (g) 2 mm, (h) 200 μm e (i) 50 μm .EEL-USP
4% 1h
HL D5.5 x50 2 mm**(a)**EEL-USP
4% 1h
HL D5.5 x500 200 μm**(b)**EEL-USP
4% 1h
HL D5.5 x1.5k 50 μm**(c)**EEL-USP
4% 2h
HL D5.1 x50 2 mm**(d)**EEL-USP
4% 2h
HL D5.1 x500 200 μm**(e)**EEL-USP
4% 2h
HL D5.1 x1.5k 50 μm**(f)**EEL-USP
4% 4h
HL D4.8 x50 2 mm**(g)**EEL-USP
4% 4h
HL D5.0 x500 200 μm**(h)**EEL-USP
4% 4h
HL D4.8 x1.5k 50 μm**(i)**

Fonte: O AUTOR.

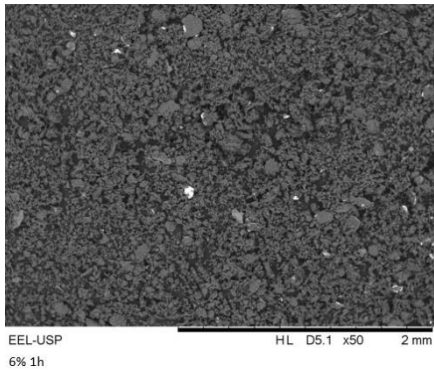
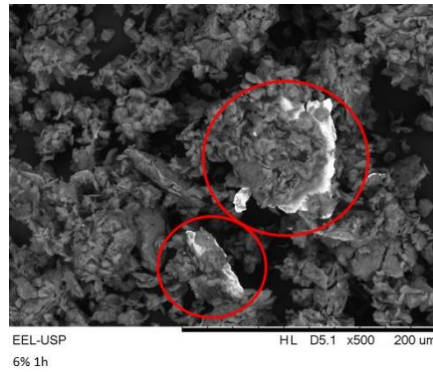
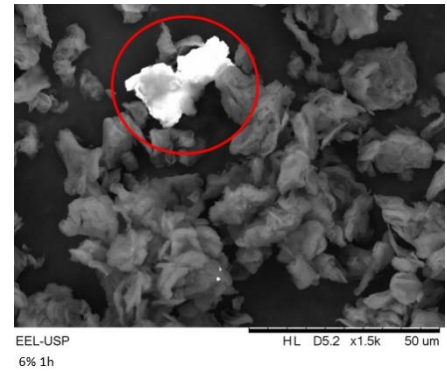
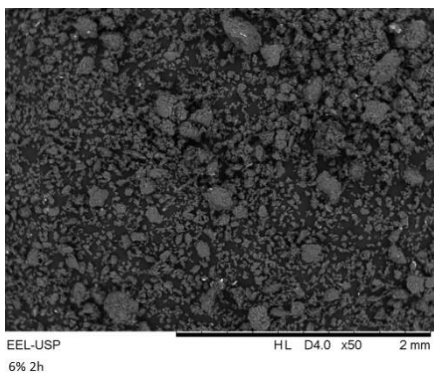
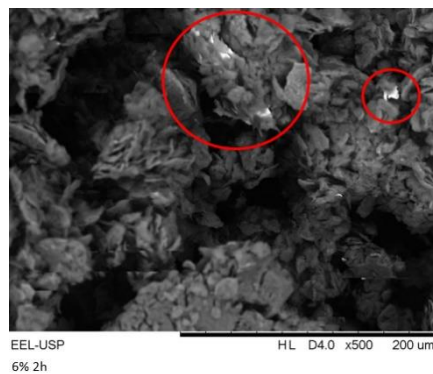
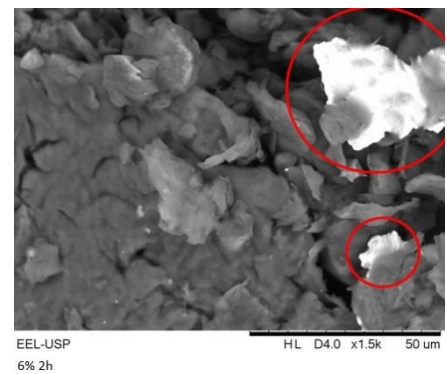
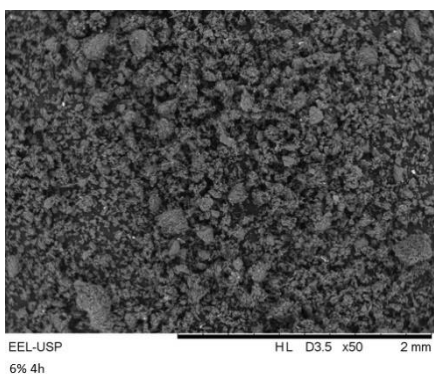
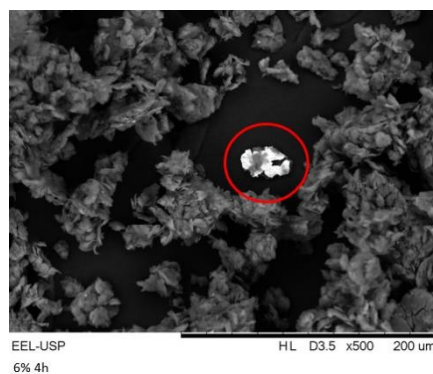
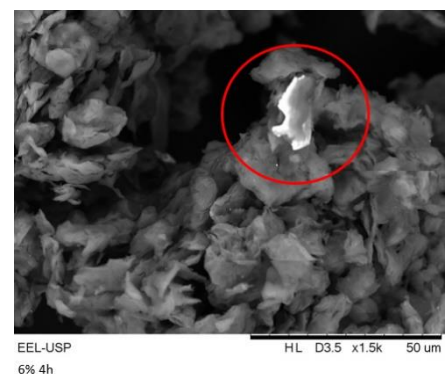
5.2.3.2.3 Amostras com fração mássica 6% Zn

Na Figura 74, atingindo agora as maiores frações mássicas de zinco observadas neste trabalho, as micrografias das amostras com fração mássica 6% Zn reiteram a aglomeração do particulado do magnésio demonstrado até então nas amostras do lote 2 e nas amostras com tempo de moagem de 2 e 4 horas e 3% Zn de fração mássica do lote 1, e isto é especialmente verdadeiro para a micrografia (g) da amostra com tempo de moagem de 4 horas.

Nestas amostras, o formato irregular é maioria, e os itens (b), da amostra com tempo de 1 hora e (h), da amostra com tempo de moagem de 4 horas, são micrografias representativas disto.

A ocorrência localizada do particulado branco inscrito nos círculos vermelhos, atribuído ao elemento zinco, é confirmada pelas 6 micrografias com ampliações de 200 μm e 50 μm , de todos os tempos de moagem. Exceção a este isolamento do zinco é a micrografia (a), com escala de 2 mm, retirada da amostra com menor tempo de moagem, 1 hora. Assim, tem-se a impressão que tempos superiores de moagem (e, portanto, maior severidade de moagem) e a adição de álcool como agente controlador de processo induziram a aglutinação enquanto preservaram o zinco de ser cominuído e fraturado, resultados opostos aos desejados quando se vale do processo de moagem para a produção deste material.

Figura 74 – Micrografias das amostras do lote 2 e com fração mássica 6% Zn. Em (a) 2 mm, (b) 200 μm e (c) 50 μm a amostra com 1h de moagem; em (d) 2 mm, (e) 200 μm e (f) 50 μm , com 2h e, com 4h, (g) 2 mm, (h) 200 μm e (i) 50 μm .

**(a)****(b)****(c)****(d)****(e)****(f)****(g)****(h)****(i)**

Fonte: O AUTOR.

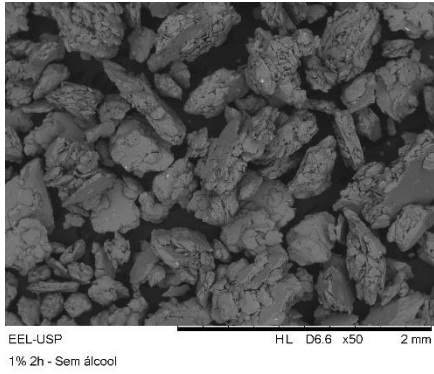
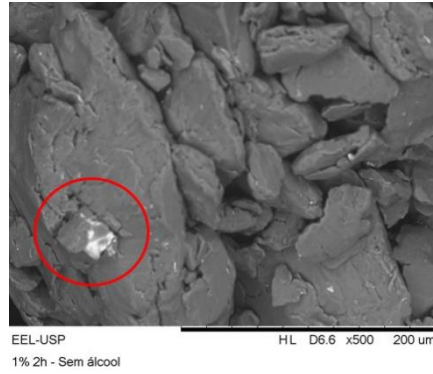
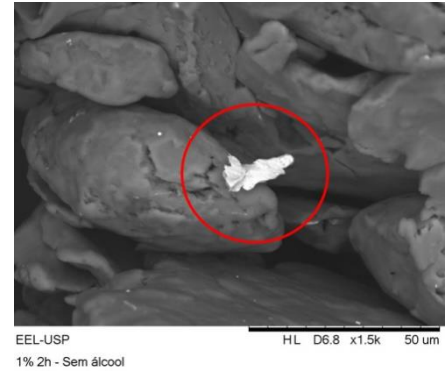
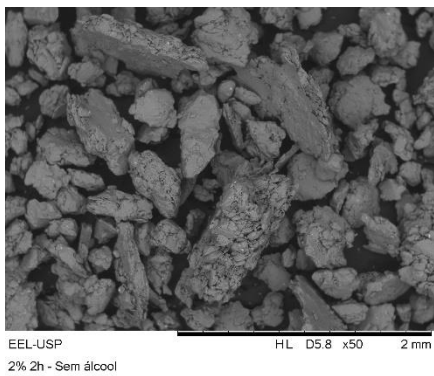
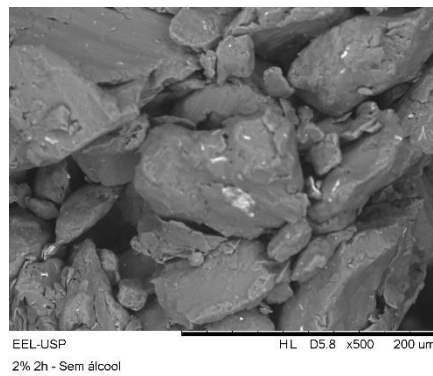
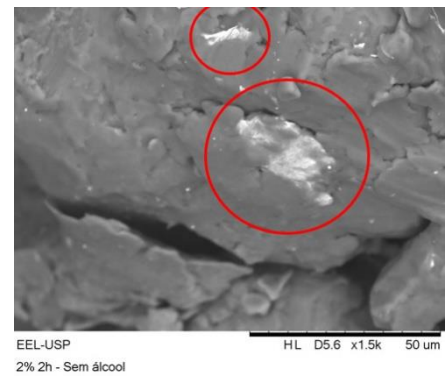
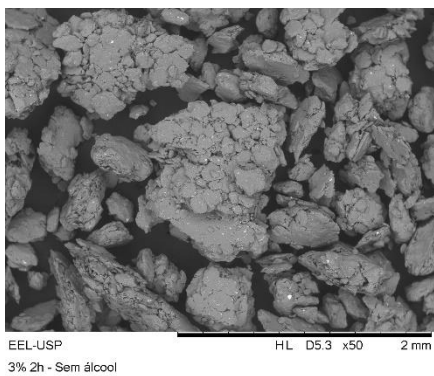
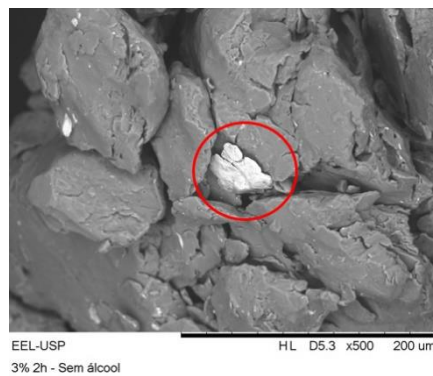
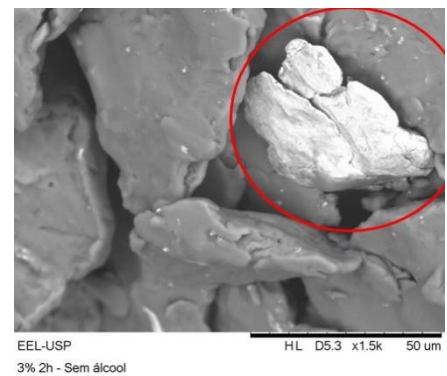
5.2.3.3 Terceiro lote (L3) – 1, 2 e 3% Zn a seco

Como fatores em comum a este lote, todas as amostras produzidas foram expostas ao mesmo tempo de moagem, 2 horas, e a moagem a seco, sem o acréscimo do álcool isopropílico atuando como um agente controlador de processo. Na Figura 75, nos itens (a), (d) e (g), as micrografias mais panorâmicas das amostras com frações mássicas de 1%, 2% e 3% Zn trazem o que se pode inferir como uma planificação de grande parte das partículas de magnésio, que partem de um formato arredondado observado no material de partida e são modificados para um perfil flocular. Esta transição, contudo, induz a criação de fissuras e a criação de superfícies, aumentando a área das partículas mais escuras, de magnésio. Quanto ao fator de forma, grande parte das partículas assumem um formato alongado e achatado, enquanto as partículas menores mantêm um perfil mais arredondado e esférico, visão corroborada pelos itens com ampliação intermediária, (b), (e) e (h).

A ocorrência de zinco não é tão perceptível para os itens com menor ampliação com barra de escala de 2 mm, limitando-se a pequenas ocorrências no item (g), micrografia que retrata a amostra com maior fração mássica de zinco deste lote, a com 3% Zn. Para ampliações superiores, zinco aparece disperso, quando à partir dos itens (e) e (f), 200 μm e 50 μm da amostra com fração mássica intermediária 2% Zn, sua distribuição parece ser mais regular, com uma aparente aderência às partículas maiores, de magnésio. Para as micrografias (h) 200 μm e (i) 50 μm da amostra 3% Zn, o tempo de 2 horas não pareceu suficiente para fraturar as partículas de zinco em tamanhos menores e regulares, pois há a ocorrência de partículas com tamanhos dissemelhantes entre si, com uma fina dispersão distribuída na amostra. As ocorrências mais evidentes das partículas de zinco aparecem inscritas nos círculos vermelhos.

Dessa maneira, a não utilização do álcool (agente controlador de processo) no lote 3 evitou a aglomeração das partículas – fenômeno este observado para grande parcela das amostras do lote 2. Dessa maneira, houve a dispersão e redução de tamanho de partícula do zinco pela fratura e homogeneização produzida durante o processo de moagem – resultado da severidade da moagem que não encontrou o atenuamento de um agente controlador de processo como nos lotes 1 e 2; a adesão de partículas de zinco às do magnésio, sugerindo um sistema dúctil-frágil; e uma sutil mudança de morfologia das partículas que compõem o pó de magnésio. Todas essas características concordam com os princípios e consequências observados por ASM (1998) e German (2005).

Figura 75 – Micrografias das amostras do lote 3 e com tempo de moagem de 2 horas. Em (a) 2 mm, (b) 200 μm e (c) 50 μm a amostra com fração mássica 1% Zn; em (d) 2 mm, (e) 200 μm e (f) 50 μm , com 2% Zn e, com 3% Zn, (g) 2 mm, (h) 200 μm e (i) 50 μm .

**(a)****(b)****(c)****(d)****(e)****(f)****(g)****(h)****(i)**

Fonte: O AUTOR.

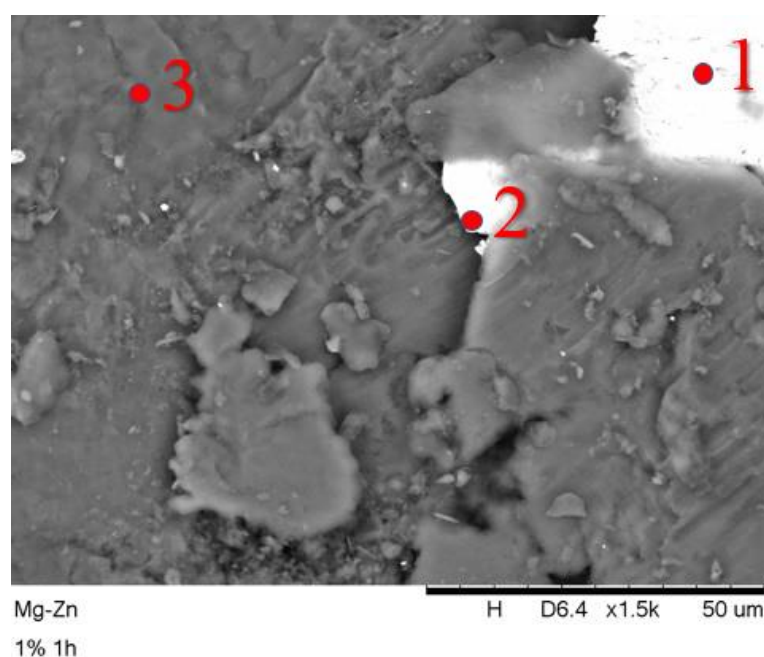
5.2.4 Espectroscopia de energia dispersiva (EDS)

5.2.4.1 Primeiro lote (L1) – 1, 2 e 3% Zn a úmido

5.2.4.1.1 Amostras com fração mássica 1% Zn

Conduzidas no mesmo equipamento da microscopia eletrônica de varredura, modelo Hitachi TM 3000, as amostras analisadas pela espectroscopia de energia dispersiva foram submetidas a velocidade de rastreamento de 30 segundos e tensão de aceleração de 15 keV. A Figura 76 indica as regiões da amostra 1% Zn 1h do lote 1 que foram submetidas a análise com EDS (Tabela 13). Como esperado por ser um elemento com eletrosfera mais densa, o que conseqüentemente reflete numa maior interação com o feixe de elétrons, zinco é encontrado nas regiões mais claras da figura. A medição 2, entretanto, limítrofe com uma região mais rica em magnésio, indica maior teor de magnésio; na análise pelo mapa dos elementos, revelada pela Figura 77, verifica-se o contraste entre as regiões mais escuras da amostra original, ricas em magnésio, (b) e as claras, ricas em zinco, (c).

Figura 76 – Regiões da amostra 1% Zn 1h do lote 1 analisadas por EDS.



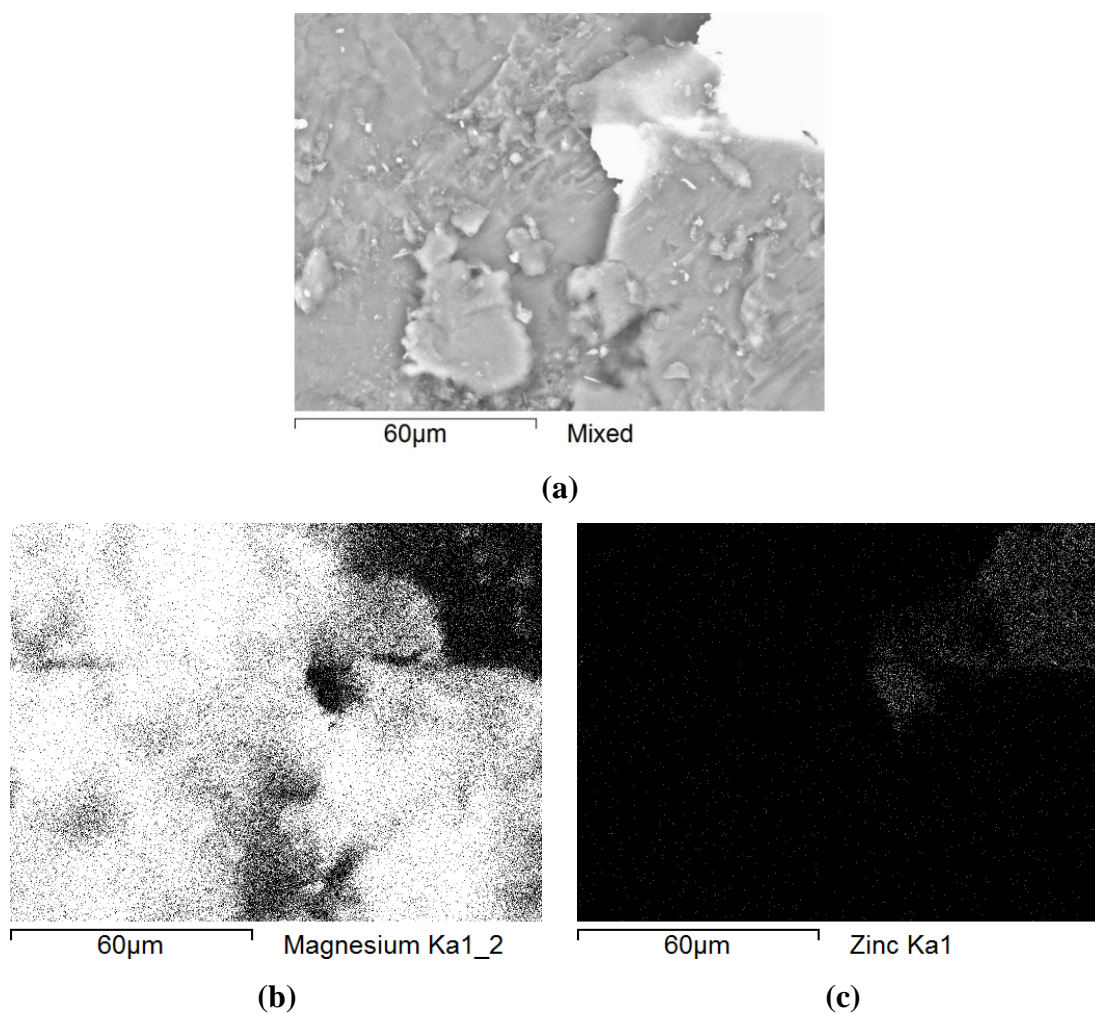
Fonte: O AUTOR.

Tabela 13 – Elementos identificados, suas frações mássicas e desvios σ das medições da amostra 1% Zn 1h do lote 1 analisadas por EDS.

| Medição | Elementos | Fração mássica (%) | Desvio σ (%) |
|---------|-----------|--------------------|---------------------|
| 1 | Mg | 37,451 | 0,945 |
| | Zn | 62,549 | |
| 2 | Mg | 97,787 | 0,293 |
| | Zn | 2,213 | |
| 3 | Mg | 100 | 0 |

Fonte: O AUTOR.

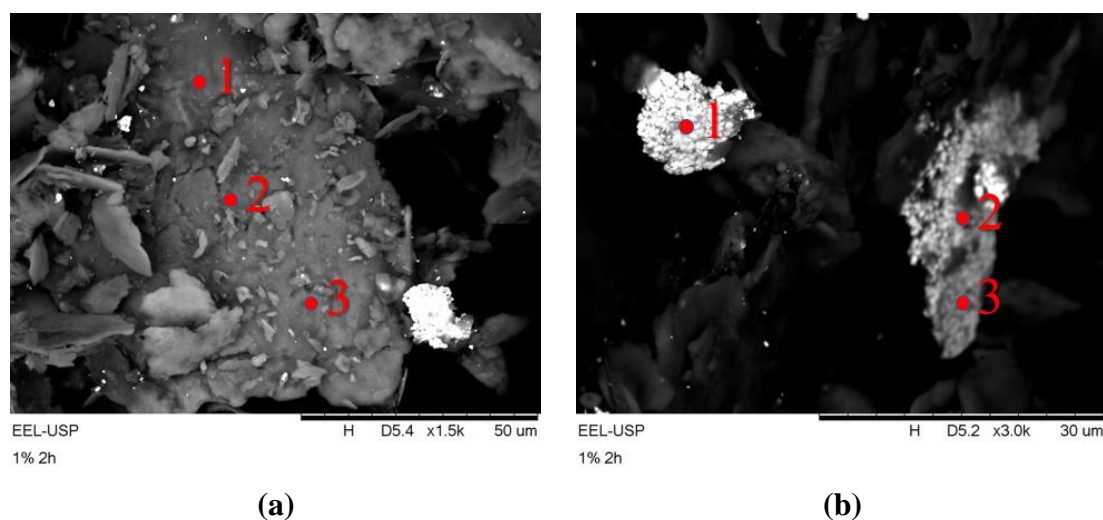
Figura 77 – Mapa dos elementos criado por EDS para a amostra 1% Zn 1h do lote 1, sendo (a) a amostra original e suas regiões ricas em (b) Mg e (c) Zn.



Fonte: O AUTOR.

Para a amostra 1% Zn 2h, identifica-se a presença dos contaminantes titânio e tungstênio nas regiões mais claras da Figura 78, item (b). A Tabela 14 indica que as 3 medições apontam para a participação de magnésio, que cerca as partículas mais claras, na presença dos contaminantes, ainda que em menores teores. Para o item (a), a ampla região avaliada pelas medições indica a existência única de magnésio, versão corroborada pelo mapa dos elementos apresentado pela Figura 79.

Figura 78 – Regiões da amostra 1% Zn 2h do lote 1 analisadas por EDS.



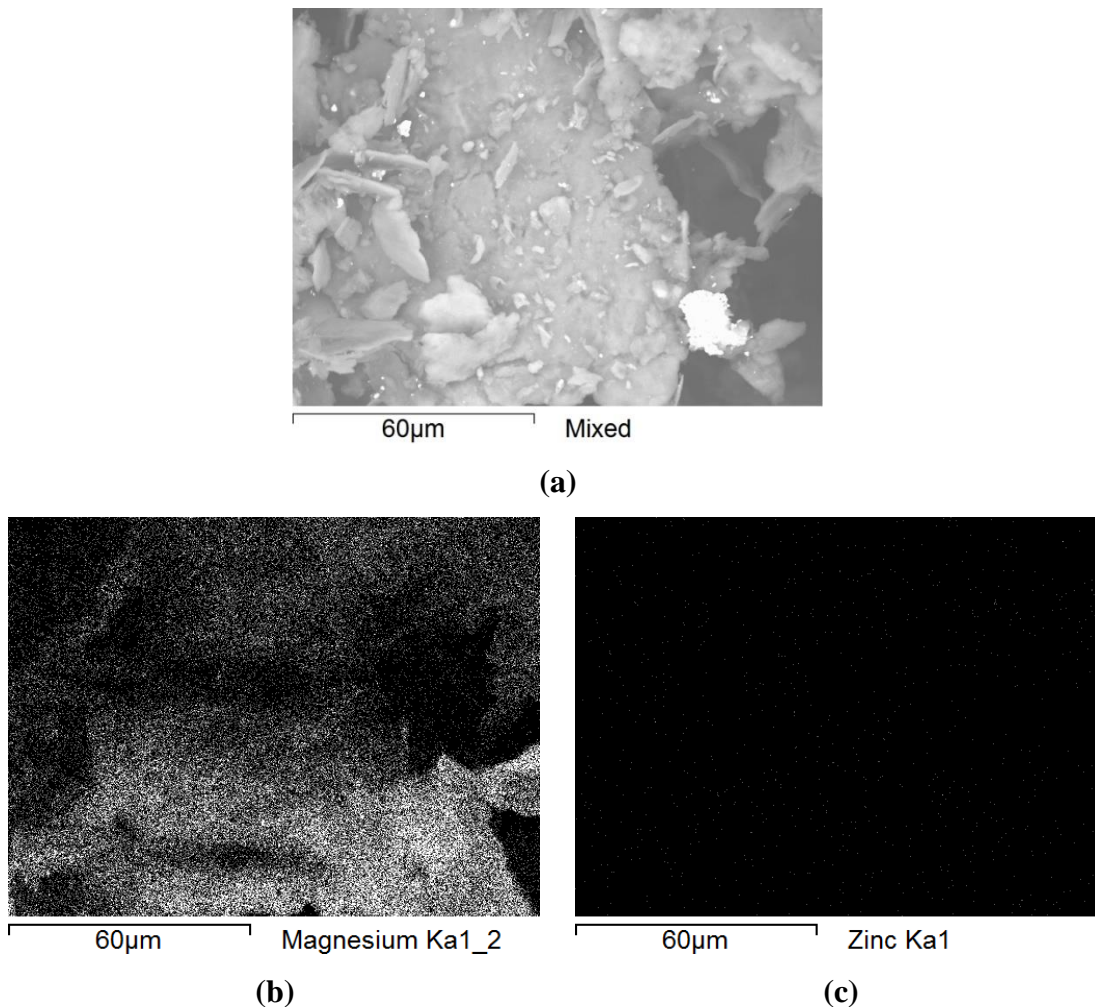
Fonte: O AUTOR.

Tabela 14 – Elementos identificados, suas frações mássicas e desvios σ das medições da amostra 1% Zn 2h do lote 1 analisadas por EDS.

| | Medição | Elementos | Fração mássica (%) | Desvio σ (%) |
|-----|---------|-----------|--------------------|---------------------|
| (a) | 1 | Mg | 100 | 0 |
| | 2 | Mg | 100 | 0 |
| | 3 | Mg | 100 | 0 |
| (b) | 1 | Mg | 19,850 | 1,170 |
| | | W | 80,150 | |
| | 2 | Mg | 90,815 | 0,330 |
| | | W | 9,185 | |
| | 3 | Mg | 88,665 | 0,847 |
| | | Ti | 3,967 | |
| | | W | 7,367 | 0,847 |

Fonte: O AUTOR.

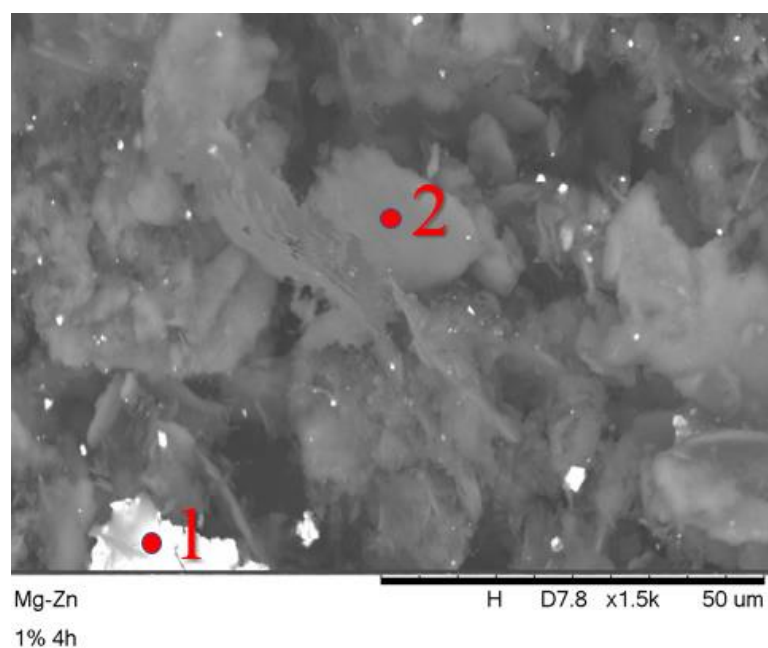
Figura 79 – Mapa dos elementos criado por EDS para a amostra 1% Zn 2h do lote 1, sendo (a) a amostra original e suas regiões ricas em (b) Mg e (c) Zn.



Fonte: O AUTOR.

A análise conduzida pelo EDS na amostra 1% Zn 4h não indicou a presença de zinco, mas indica a existência de tungstênio, em grande teor para a medição 1 representada na Figura 80 e revelada na Tabela 15. Pequenos pontos brancos se destacam na amostra, que de forma discreta no mapa dos elementos, item (d) da Figura 81, parecem indicar serem de tungstênio; neste mapa o magnésio surge como plano de fundo na amostra original.

Figura 80 – Regiões da amostra 1% Zn 4h do lote 1 analisadas por EDS.



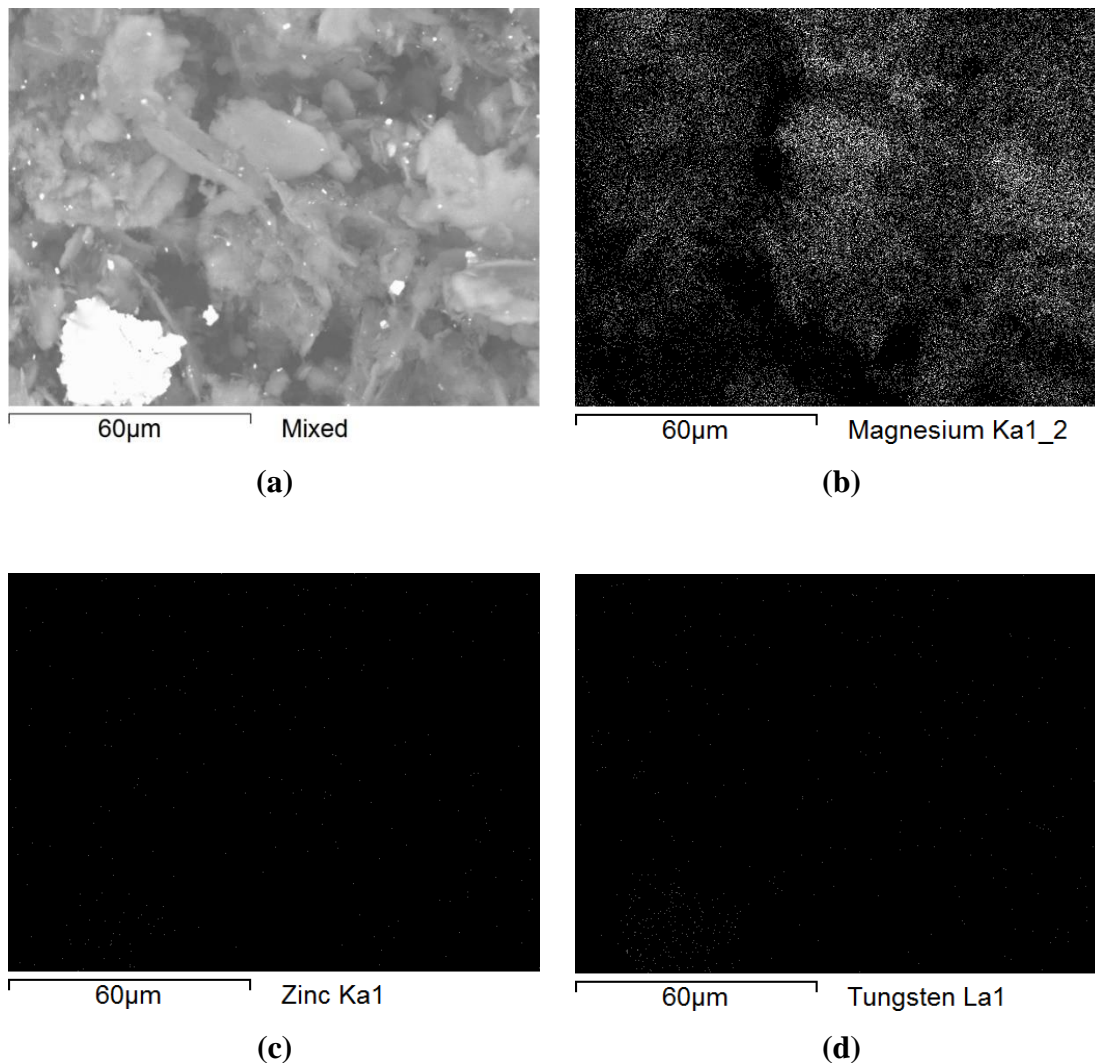
Fonte: O AUTOR.

Tabela 15 – Elementos identificados, suas frações mássicas e desvios σ das medições da amostra 1% Zn 4h do lote 1 analisadas por EDS.

| Medição | Elementos | Fração mássica (%) | Desvio σ (%) |
|---------|-----------|--------------------|---------------------|
| 1 | Mg | 42,550 | 1,276 |
| | W | 57,450 | |
| 2 | Mg | 96,460 | 0,515 |
| | W | 3,540 | |

Fonte: O AUTOR.

Figura 81 – Mapa dos elementos criado por EDS para a amostra 1% Zn 4h do lote 1, sendo (a) a amostra original e suas regiões ricas em (b) Mg, (c) Zn e (d) W.

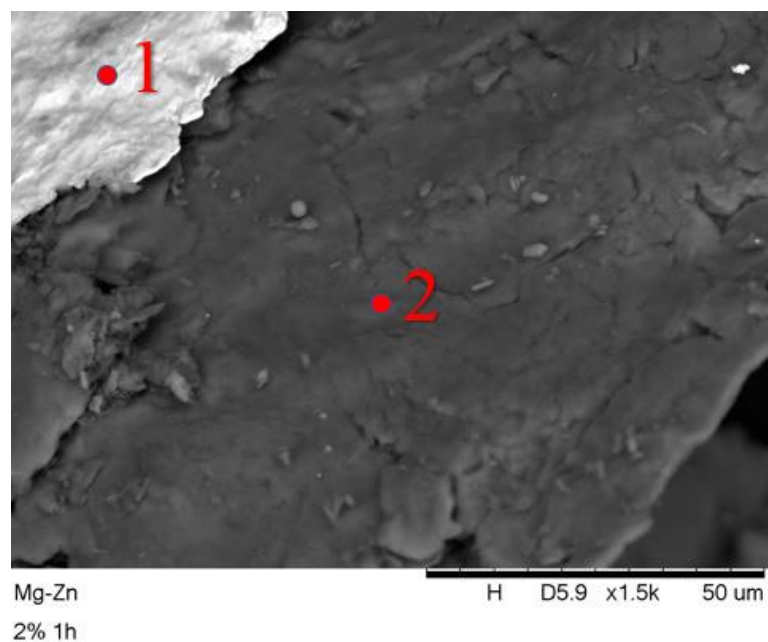


Fonte: O AUTOR.

5.2.4.1.2 Amostras com fração mássica 2% Zn

A Figura 82 retrata as regiões da amostra 2% Zn 1h submetidas a análise do EDS (Tabela 16). O contraste observado entre as áreas das duas medições é verificado pela presença, agora, de uma grande fração mássica de zinco na porção mais clara da imagem, medição 1, e pela existência de uma porção rica de magnésio, com a presença de tungstênio no limite do desvio σ . O mapa dos elementos trazido pela Figura 83 destaca esta evidência na diferença entre a área rica em magnésio e a rica em zinco.

Figura 82 – Regiões da amostra 2% Zn 1h do lote 1 analisadas por EDS.



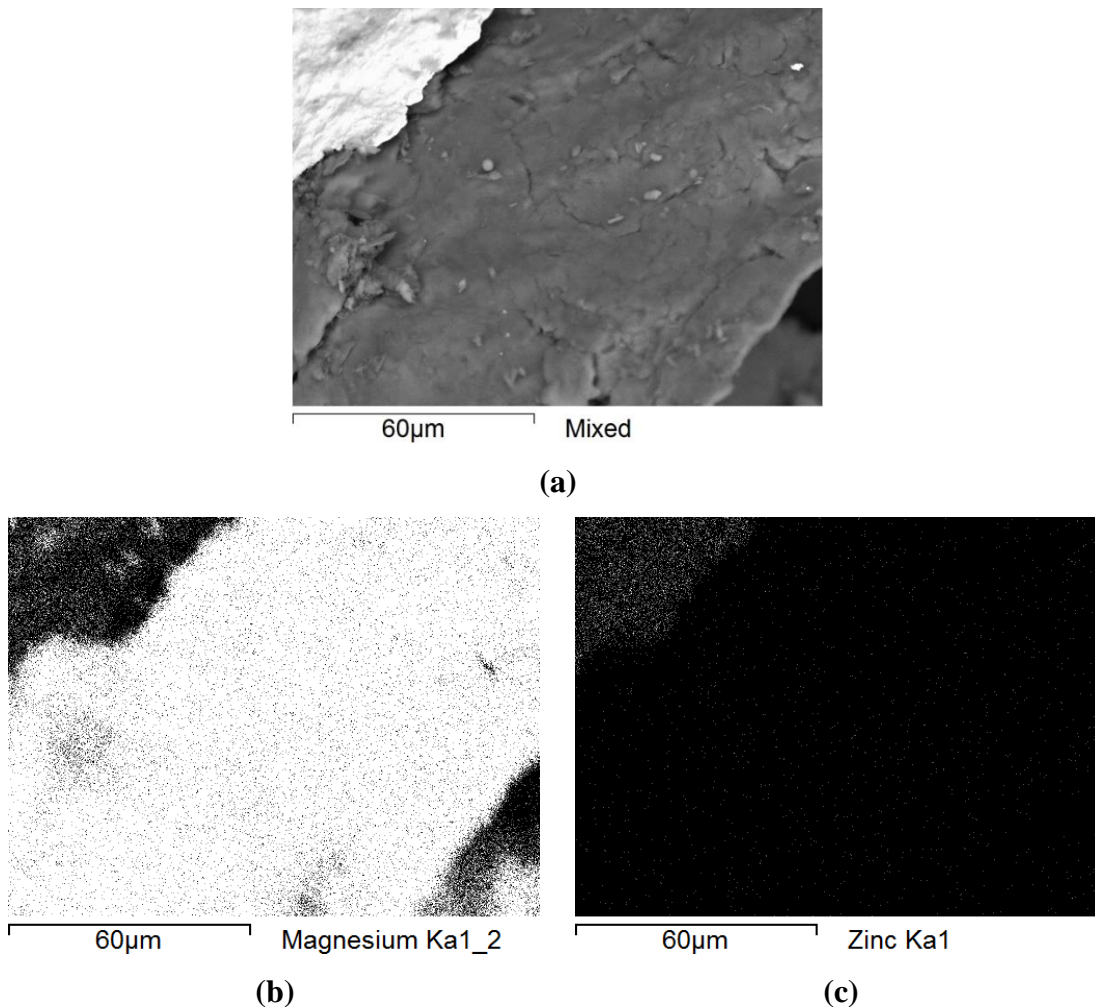
Fonte: O AUTOR.

Tabela 16 – Elementos identificados, suas frações mássicas e desvios σ das medições da amostra 2% Zn 1h do lote 1 analisadas por EDS.

| Medição | Elementos | Fração mássica (%) | Desvio σ (%) |
|---------|-----------|--------------------|---------------------|
| 1 | Mg | 17,659 | 0,488 |
| | Zn | 82,341 | |
| 2 | Mg | 99,470 | 1,021 |
| | Zn | 0,053 | 0,211 |
| | W | 0,477 | 0,253 |

Fonte: O AUTOR.

Figura 83 – Mapa dos elementos criado por EDS para a amostra 2% Zn 1h do lote 1, sendo (a) a amostra original e suas regiões ricas em (b) Mg e (c) Zn.



Fonte: O AUTOR.

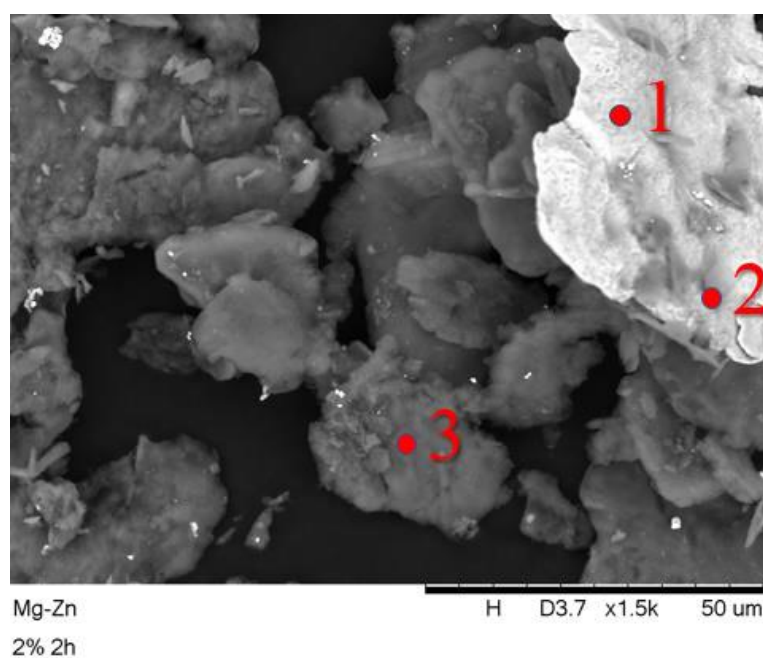
A análise por EDS da amostra 2% Zn 2h é trazida pela Figura 84 e Tabela 17. As medições 1 e 2 indicam o teor majoritário de zinco na região mais clara da imagem. Neste caso, parece que a presença de magnésio é incluída pois o feixe do equipamento avaliou uma região limítrofe da partícula de zinco, mais clara, com a vizinhança, mais escura.

A região mais escura é analisada pela medição 3. Esta medição indica o magnésio como sendo o elemento responsável pela maior fração mássica, seguido pelo tungstênio, um contaminante do processo.

Quando se observa o mapa dos elementos da Figura 85, não se verifica a presença de zinco. Além disso, os pequenos pontos claros que se assemelham àqueles verificados na

amostra 1% 4h, que parecem ser de tungstênio, não são observados no mapa dos elementos, não sendo incluída esta análise elementar na composição do mapa dos elementos.

Figura 84 – Regiões da amostra 2% Zn 2h do lote 1 analisadas por EDS.



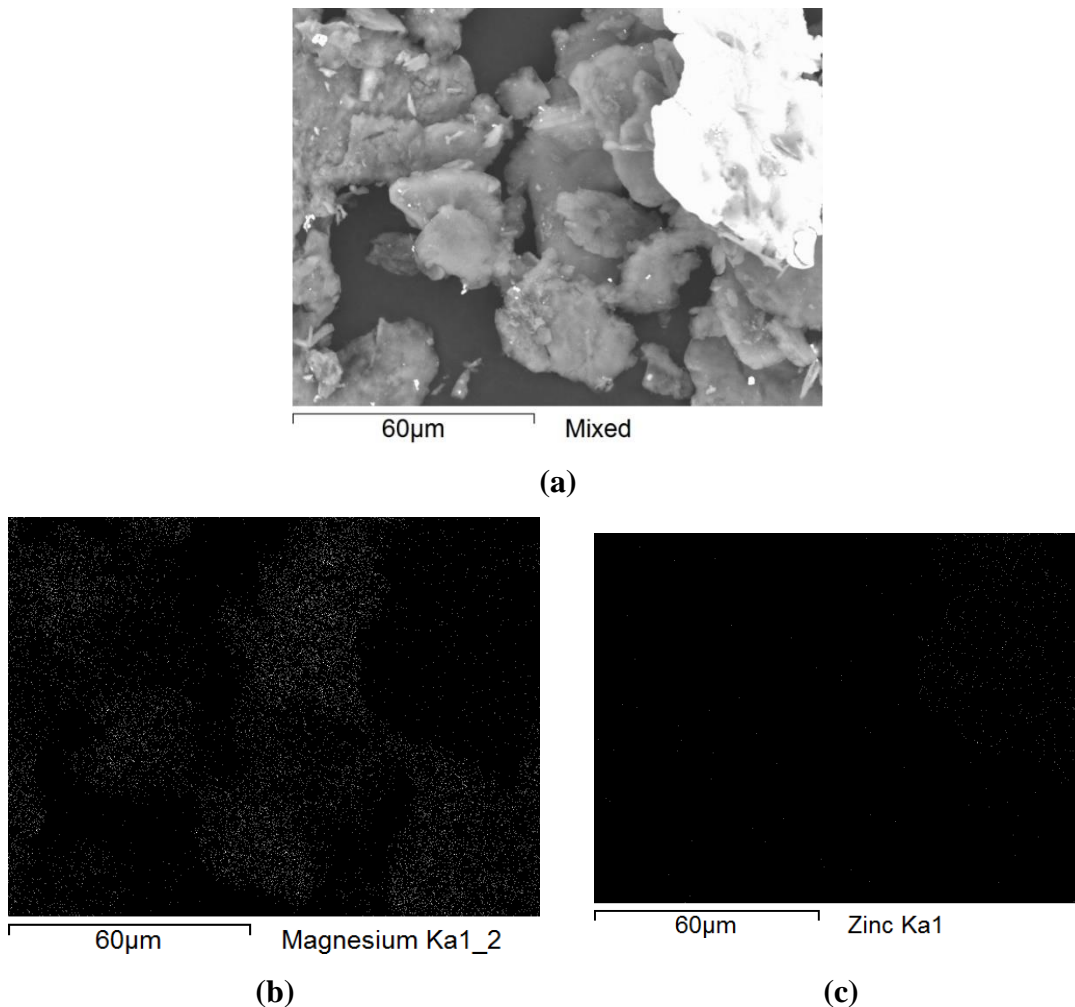
Fonte: O AUTOR.

Tabela 17 – Elementos identificados, suas frações mássicas e desvios σ das medições da amostra 2% Zn 2h do lote 1 analisadas por EDS.

| Medição | Elementos | Fração mássica (%) | Desvio σ (%) |
|---------|-----------|--------------------|---------------------|
| 1 | Mg | 35,438 | 5,405 |
| | Zn | 64,562 | |
| 2 | Mg | 45,470 | 5,145 |
| | Zn | 54,260 | |
| 3 | Mg | 86,915 | 2,947 |
| | W | 13,085 | |

Fonte: O AUTOR.

Figura 85 – Mapa dos elementos criado por EDS para a amostra 2% Zn 2h do lote 1, sendo (a) a amostra original e suas regiões ricas em (b) Mg e (c) Zn.

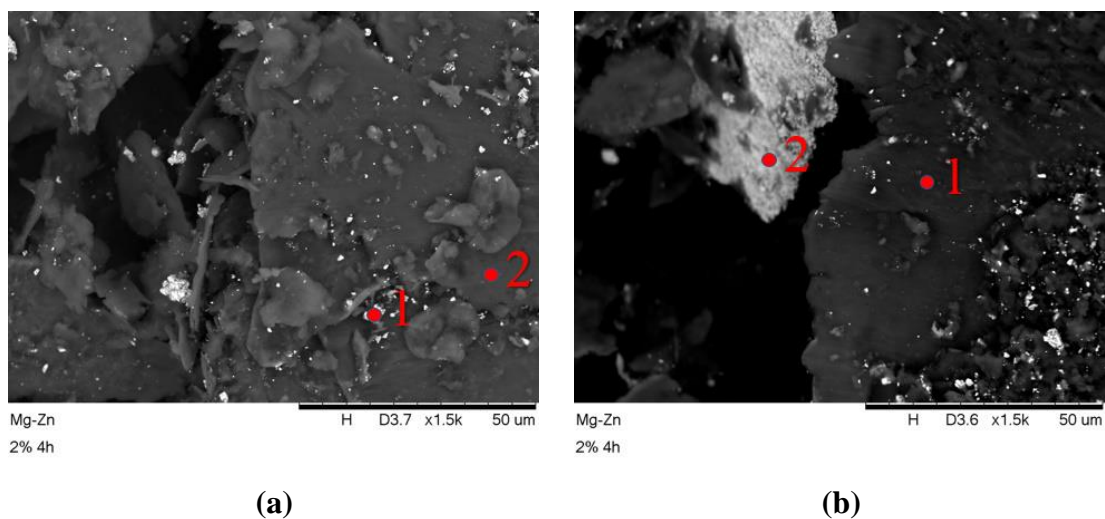


Fonte: O AUTOR.

A amostra 2% Zn 4h, Figura 86, mantém o fundo mais escuro com presença de magnésio e o surgimento de pontos claros ao longo da estrutura. Ponto comum a todas as medições, o magnésio é majoritário (Tabela 18). Considerando ainda o magnésio, este é o elemento único nas medições 2 do item (a) e 1, item (b). As regiões claras, desta vez, são divididas pela presença de zinco (medição 1, item (a)) e de tungstênio, em uma parcela da partícula clara do item (b), medição 2.

O mapa dos elementos, mais uma vez, não verifica a presença de zinco e de tungstênio em teor considerável; o mesmo ocorre ao magnésio, que mesmo sendo o componente majoritário, não é identificado com muita nitidez, como ilustrado na Figura 87.

Figura 86 – Regiões da amostra 2% Zn 4h do lote 1 analisadas por EDS.



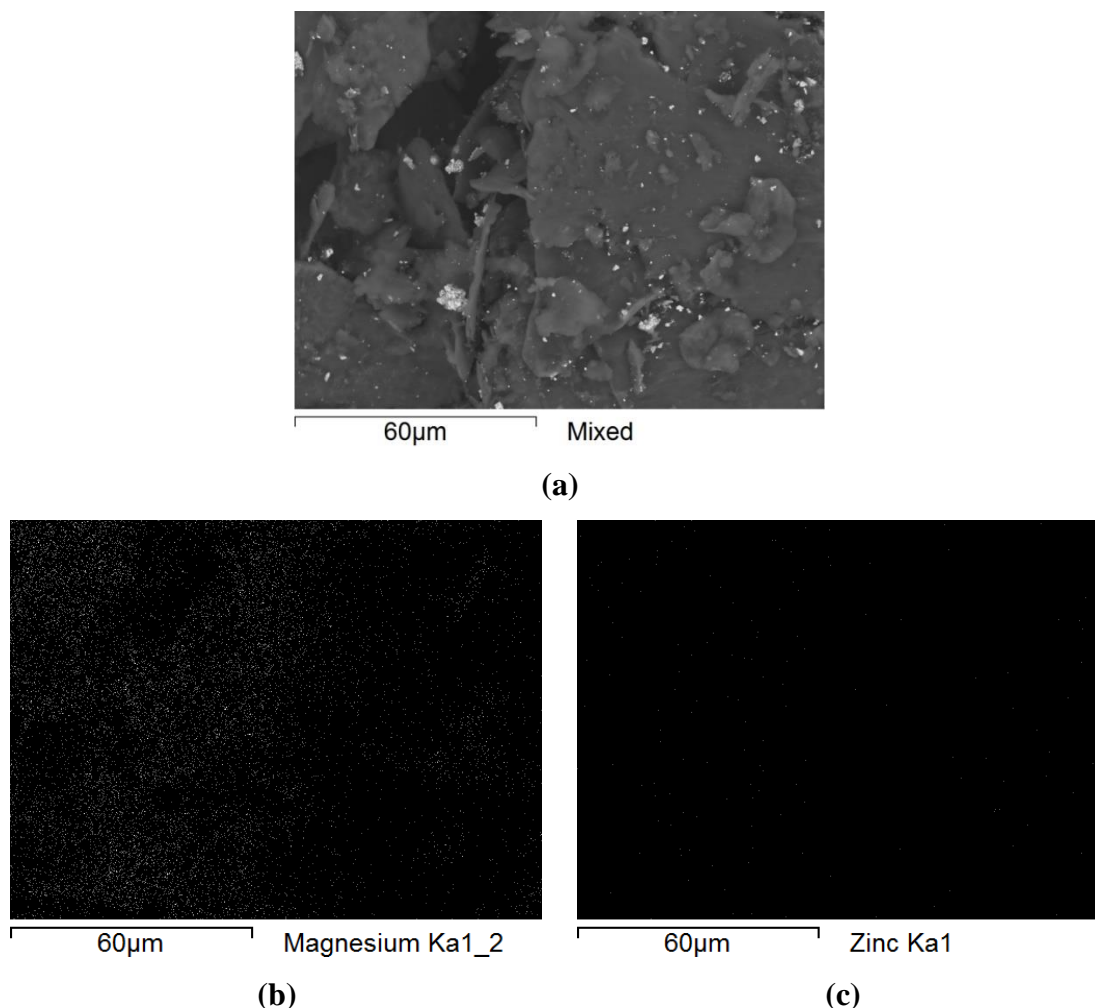
Fonte: O AUTOR.

Tabela 18 – Elementos identificados, suas frações mássicas e desvios σ das medições da amostra 2% Zn 4h do lote 1 analisadas por EDS.

| Medição | Elementos | Fração mássica (%) | Desvio σ (%) |
|------------|-----------|--------------------|---------------------|
| (a) | 1 | Mg | 89,367 |
| | | Zn | 10,633 |
| | 2 | Mg | 100 |
| (b) | 1 | Mg | 100 |
| | 2 | Mg | 58,467 |
| | | W | 41,533 |

Fonte: O AUTOR.

Figura 87 – Mapa dos elementos criado por EDS para a amostra 2% Zn 4h do lote 1, sendo (a) a amostra original e suas regiões ricas em (b) Mg e (c) Zn.



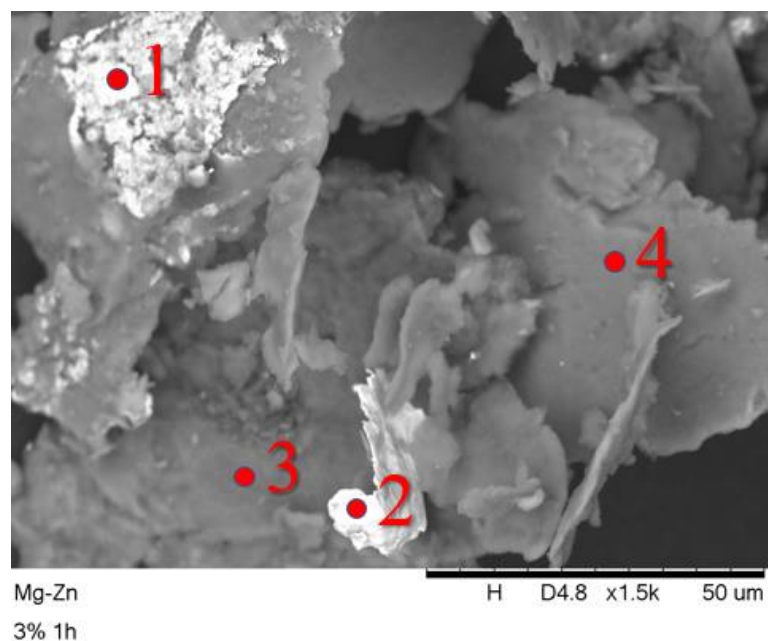
Fonte: O AUTOR.

5.2.4.1.3 Amostras com fração mássica 3% Zn

O aumento do teor de zinco na amostra 3% Zn 1h parece trazer, agora, uma presença mais constante do elemento na estrutura. Isto pode ser verificado pela Tabela 19, que traz as medições das regiões destacadas pela Figura 88. As regiões mais claras nestas medidas são vinculadas ao zinco, que atinge a fração mássica de quase 80% na medição 1; tungstênio, em contrapartida, não é identificado em nenhuma das medições. Em oposição, magnésio é componente único nas últimas duas medições, se fazendo presente nas regiões cinzas.

O mapa dos elementos confirma estas proposições. Na Figura 89, o item (b) contabiliza como magnésio a ampla maioria da porção analisada da imagem e, já o item (c), indica a presença do zinco em suas parcelas brancas.

Figura 88 – Regiões da amostra 3% Zn 1h do lote 1 analisadas por EDS.



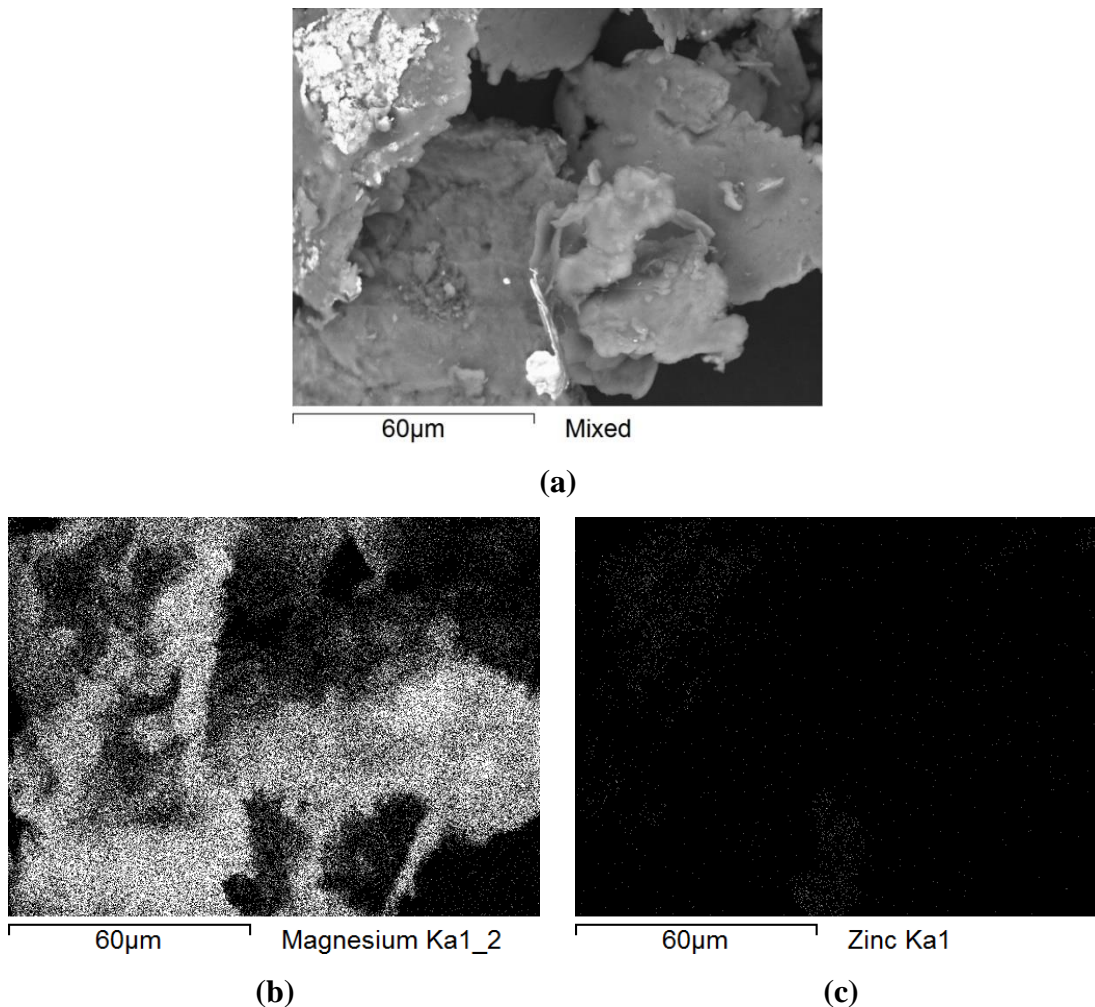
Fonte: O AUTOR.

Tabela 19 – Elementos identificados, suas frações mássicas e desvios σ das medições da amostra 3% Zn 1h do lote 1 analisadas por EDS.

| Medição | Elementos | Fração mássica (%) | Desvio σ (%) |
|---------|-----------|--------------------|---------------------|
| 1 | Mg | 22,132 | 0,836 |
| | Zn | 77,868 | |
| 2 | Mg | 48,462 | 0,828 |
| | Zn | 51,538 | |
| 3 | Mg | 100 | 0 |
| 4 | Mg | 100 | 0 |

Fonte: O AUTOR.

Figura 89 – Mapa dos elementos criado por EDS para a amostra 3% Zn 1h do lote 1, sendo (a) a amostra original e suas regiões ricas em (b) Mg e (c) Zn.

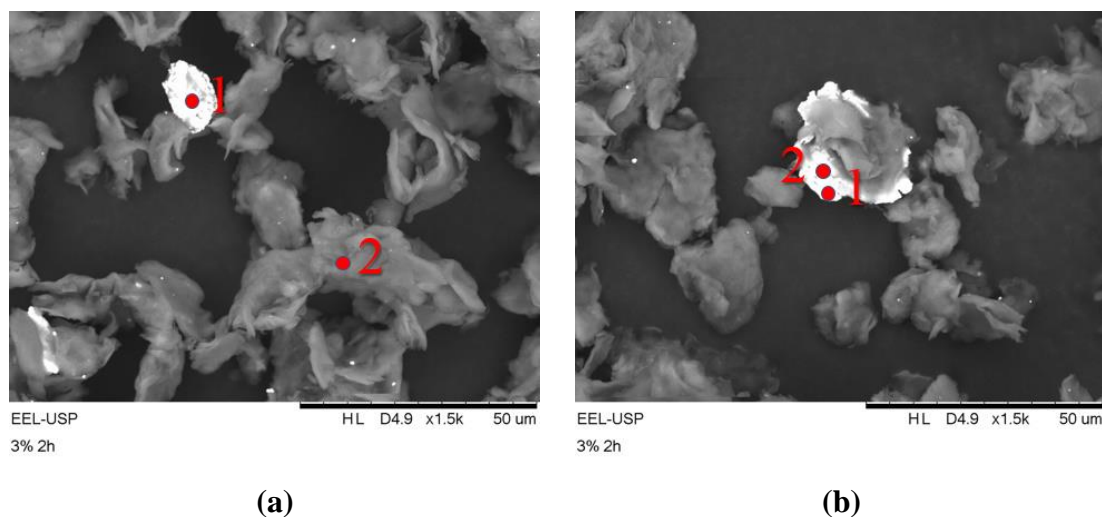


Fonte: O AUTOR.

A amostra 3% Zn 2h é revelada na Figura 90. As partículas de magnésio, mais escuras, dividem espaço com regiões brancas menos dispersas. As medições indicam que estas regiões brancas são, na verdade, de zinco ou tungstênio (Tabela 20). Pelo item (a), a medição 1 revela a presença de tungstênio e magnésio; no item (b), as duas medições revelam o teor majoritário de zinco. Em comum, a presença de magnésio pode ser justificada pelo feixe de elétrons, que ao medir a pequena dimensão da partícula mais clara, abrange também a vizinhança rica em magnésio.

O mapa dos elementos da Figura 91 confirma as análises pontuais, com o item (b) revelando a ampla presença de magnésio e, o item (c), a presença local de zinco na periferia de tom branco da partícula central.

Figura 90 – Regiões da amostra 3% Zn 2h do lote 1 analisadas por EDS.



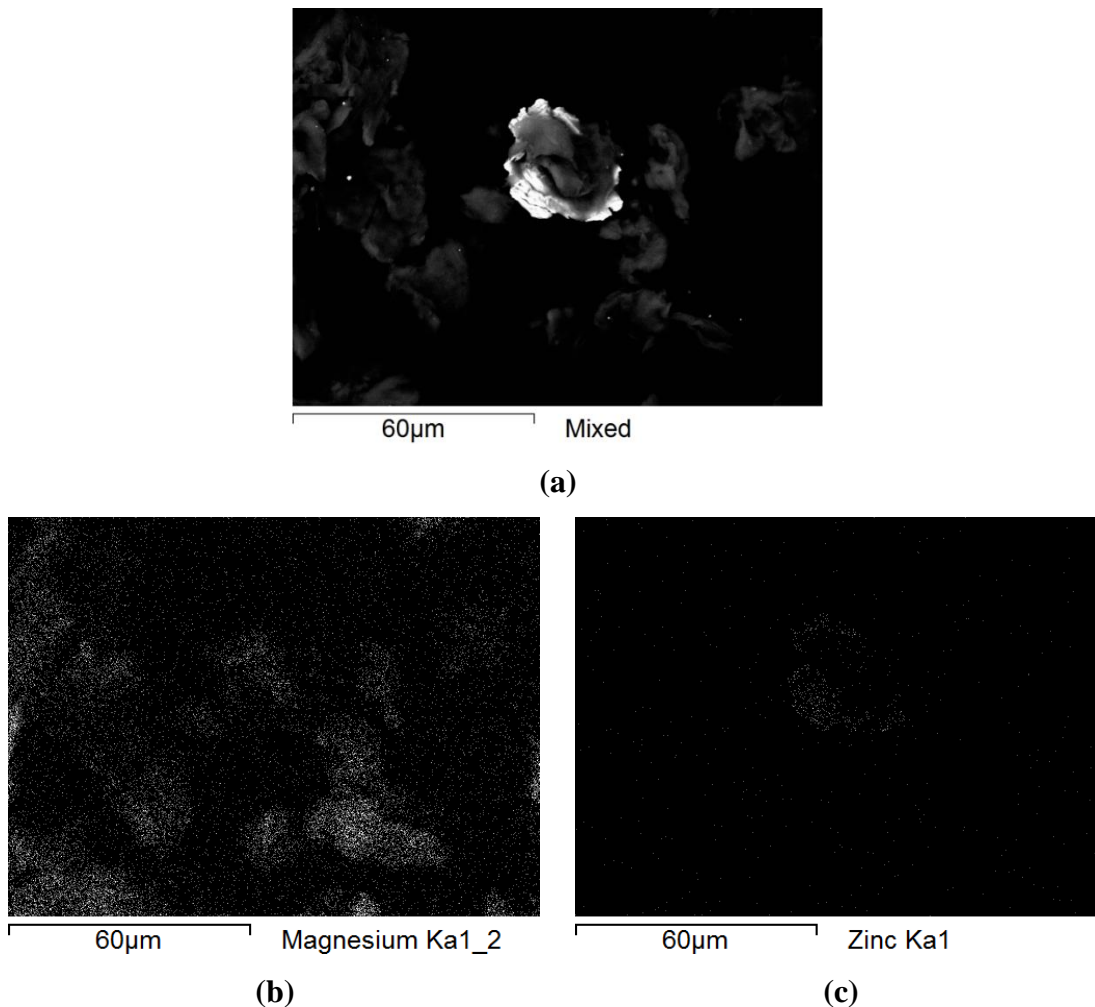
Fonte: O AUTOR.

Tabela 20 – Elementos identificados, suas frações mássicas e desvios σ das medições da amostra 3% Zn 2h do lote 1 analisadas por EDS.

| Medição | Elementos | Fração mássica (%) | Desvio σ (%) | |
|---------|-----------|--------------------|---------------------|-------|
| (a) | Mg | 44,254 | 3,205 | |
| | W | 55,746 | | |
| 2 | Mg | 100 | 0 | |
| (b) | Mg | 33,025 | 1,551 | |
| | 1 | Zn | 63,685 | 1,817 |
| | W | 3,290 | 1,704 | |
| | 2 | Mg | 56,713 | 2,620 |
| | Zn | 43,287 | | |

Fonte: O AUTOR.

Figura 91 – Mapa dos elementos criado por EDS para a amostra 3% Zn 2h do lote 1, sendo (a) a amostra original e suas regiões ricas em (b) Mg e (c) Zn.

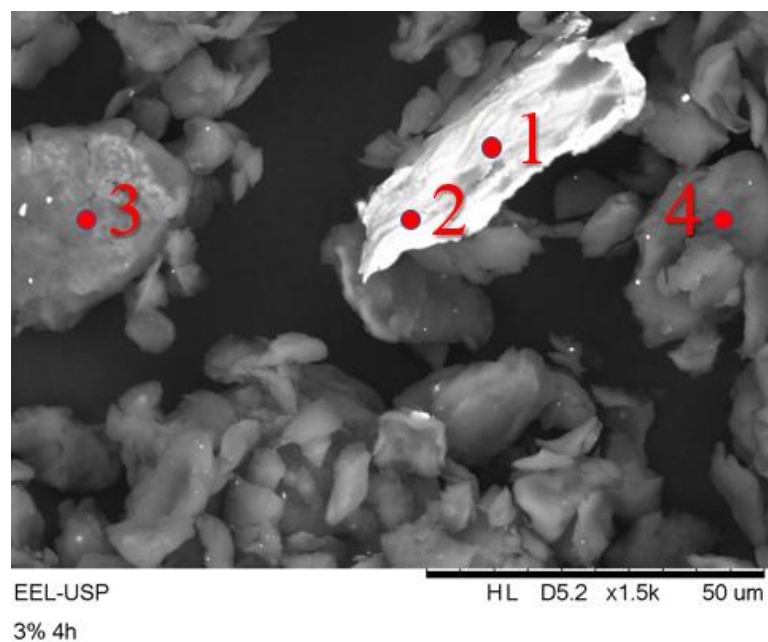


Fonte: O AUTOR.

Para a amostra do lote 1 com o maior teor de zinco, 3%, e a condição mais severa de moagem, 4 horas, o zinco aparece de forma inequívoca nas medições contidas na Tabela 21 da Figura 92. As medições 1 e 2 indicam um teor de zinco superior a 80% e, mais uma vez, pela dimensão da partícula branca, parecem abranger a vizinhança de magnésio, elemento confirmado pelas medições 4 e 3, que indica quase 100% de magnésio.

Confirmando a análise elementar pontual do EDS, o mapa dos elementos na Figura 93 verifica a presença de zinco ao longo da partícula branca da amostra original, item (a), no item (c). Magnésio preenche as demais regiões no item (b).

Figura 92 – Regiões da amostra 3% Zn 4h do lote 1 analisadas por EDS.



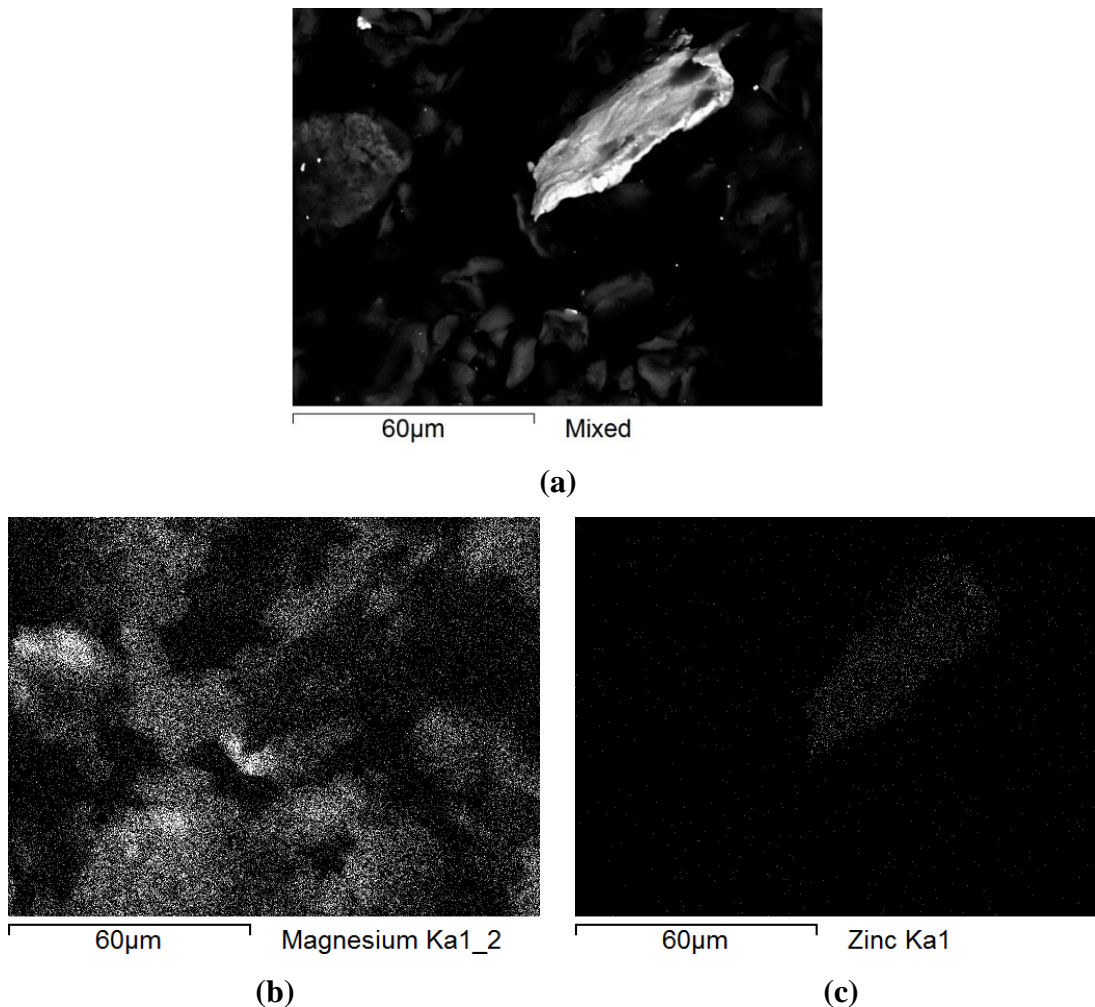
Fonte: O AUTOR.

Tabela 21 – Elementos identificados, suas frações mássicas e desvios σ das medições da amostra 3% Zn 4h do lote 1 analisadas por EDS.

| Medição | Elementos | Fração mássica (%) | Desvio σ (%) |
|---------|-----------|--------------------|---------------------|
| 1 | Mg | 13,382 | 0,595 |
| | Zn | 86,618 | |
| 2 | Mg | 16,401 | 0,612 |
| | Zn | 83,599 | |
| 3 | Mg | 99,055 | 0,612 |
| | Zn | 0,945 | |
| 4 | Mg | 87,368 | 2,799 |
| | Zn | 12,632 | |

Fonte: O AUTOR.

Figura 93 – Mapa dos elementos criado por EDS para a amostra 3% Zn 4h do lote 1, sendo (a) a amostra original e suas regiões ricas em (b) Mg e (c) Zn.



Fonte: O AUTOR.

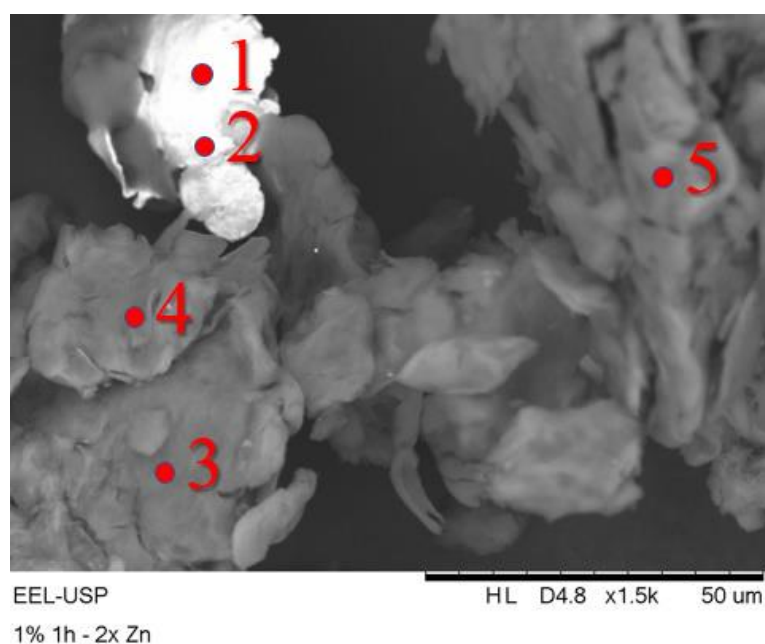
5.2.4.2 Segundo lote (L2) – 2, 4 e 6% Zn a úmido

5.2.4.2.1 Amostras com fração mássica 2% Zn

A primeira amostra do lote 2, 2% Zn 1h, não indica a presença de contaminantes. Bem delimitados pelos contornos da partícula branca na porção superior esquerda da Figura 94, as medições 1 e 2 revelam, na Tabela 22, que a partícula em questão é de zinco, com fração mássica próxima a 80%. As medições de 3 a 5 completam a análise de EDS, validando as partículas como sendo de magnésio.

O mapa dos elementos é retratado na Figura 95. Nele, apenas o magnésio é verificado com destaque, restando ao elemento zinco poucos pontos localizados.

Figura 94 – Regiões da amostra 2% Zn 1h do lote 2 analisadas por EDS.



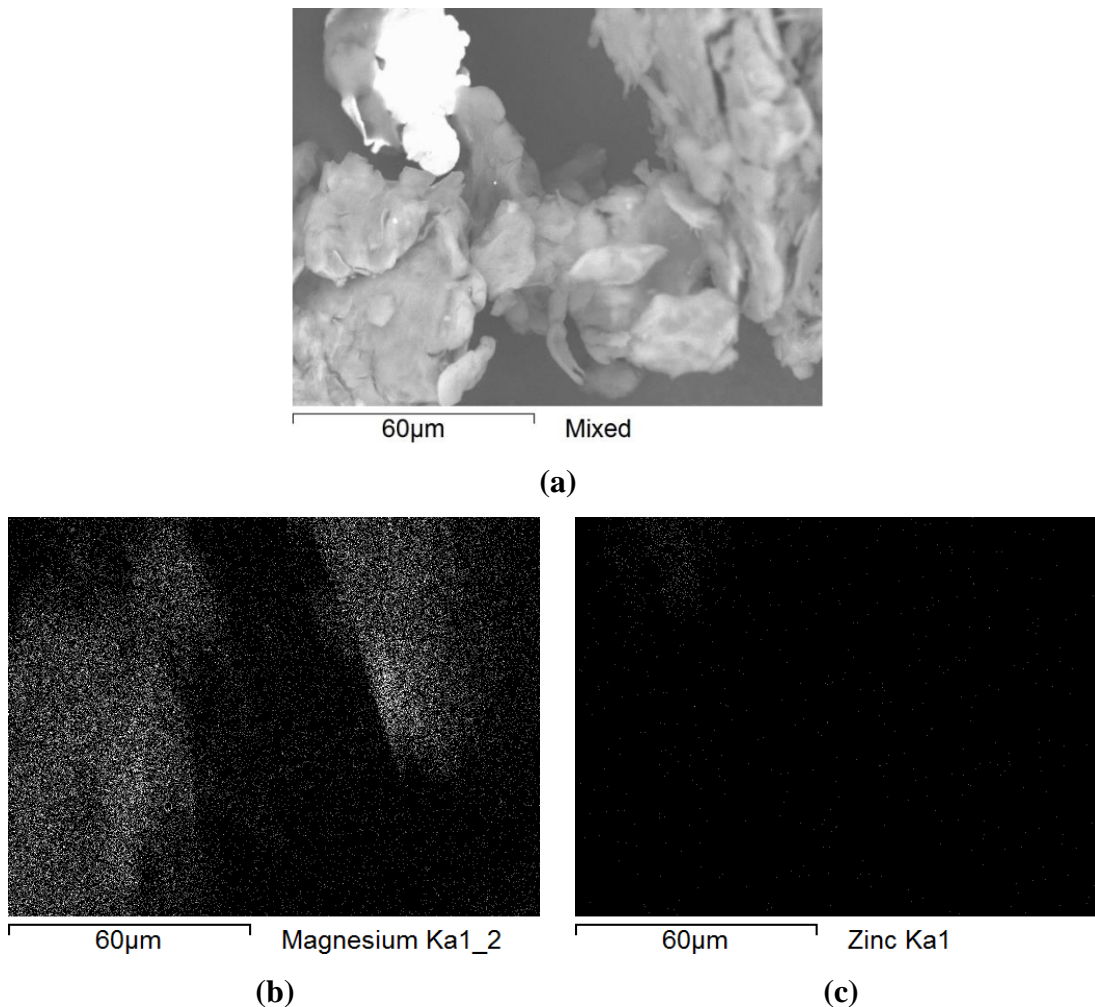
Fonte: O AUTOR.

Tabela 22 – Elementos identificados, suas frações mássicas e desvios σ das medições da amostra 2% Zn 1h do lote 2 analisadas por EDS.

| Medição | Elementos | Fração mássica (%) | Desvio σ (%) |
|---------|-----------|--------------------|---------------------|
| 1 | Mg | 13,139 | 0,862 |
| | Zn | 86,861 | |
| 2 | Mg | 20,356 | 0,917 |
| | Zn | 79,644 | |
| 3 | Mg | 100 | 0 |
| 4 | Mg | 100 | 0 |
| 5 | Mg | 100 | 0 |

Fonte: O AUTOR.

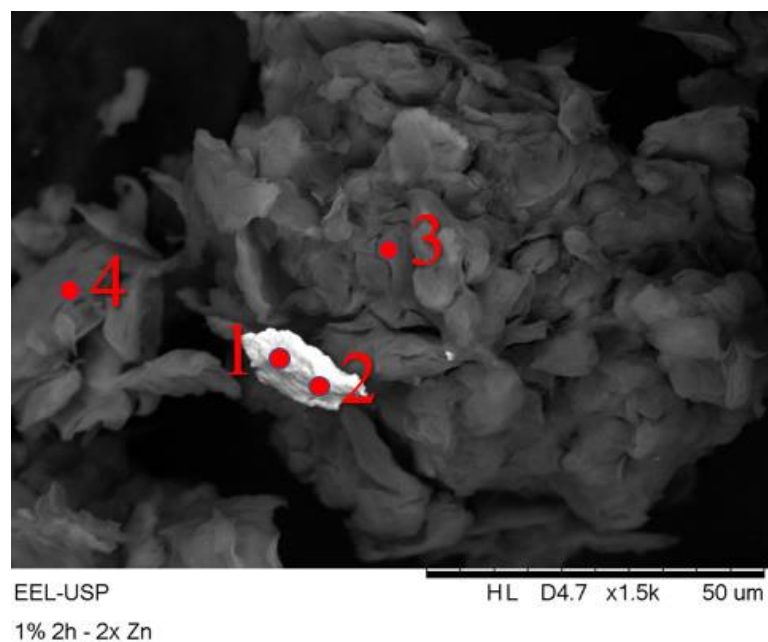
Figura 95 – Mapa dos elementos criado por EDS para a amostra 2% Zn 1h do lote 2, sendo (a) a amostra original e suas regiões ricas em (b) Mg e (c) Zn.



Fonte: O AUTOR.

As 4 medições pontuais conduzidas pelo EDS na amostra 2% Zn 2h são representadas na Figura 96 e seus dados expostos na Tabela 23. As medições 3 e 4 retratam o plano de fundo rico em partícula de magnésio, dando sustentação a uma partícula com fração mássica de zinco superior a 70% e desvio σ inferior a 1%. Como ponto positivo, mais uma vez, a ausência de outros elementos; através da Figura 97, o mapa dos elementos identifica a partícula branca como sendo rica em zinco, item (c), rodeada por partículas de magnésio, item (b).

Figura 96 – Regiões da amostra 2% Zn 2h do lote 2 analisadas por EDS.



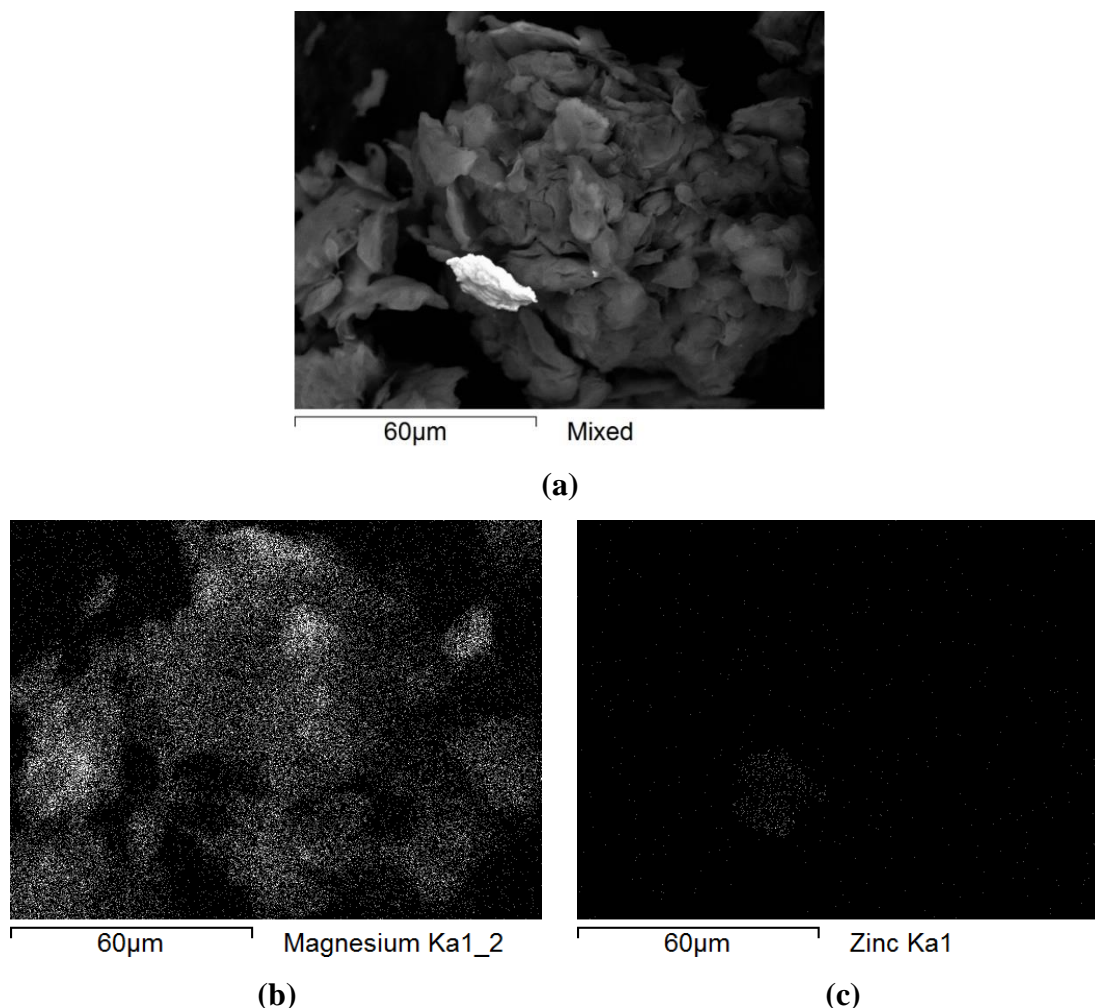
Fonte: O AUTOR.

Tabela 23 – Elementos identificados, suas frações mássicas e desvios σ das medições da amostra 2% Zn 2h do lote 2 analisadas por EDS.

| Medição | Elementos | Fração mássica (%) | Desvio σ (%) |
|---------|-----------|--------------------|---------------------|
| 1 | Mg | 15,787 | 0,903 |
| | Zn | 84,213 | |
| 2 | Mg | 26,773 | 0,990 |
| | Zn | 73,227 | |
| 3 | Mg | 100 | 0 |
| 4 | Mg | 100 | 0 |

Fonte: O AUTOR.

Figura 97 – Mapa dos elementos criado por EDS para a amostra 2% Zn 2h do lote 2, sendo (a) a amostra original e suas regiões ricas em (b) Mg e (c) Zn.

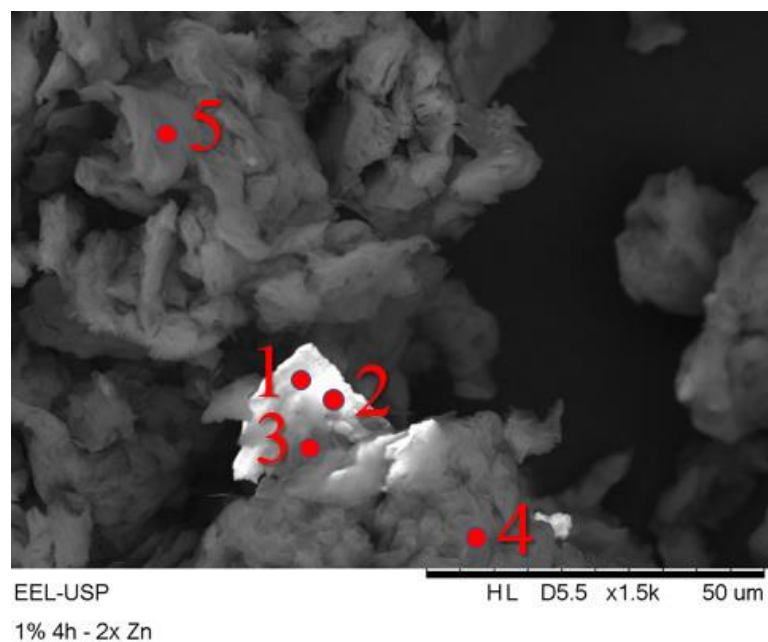


Fonte: O AUTOR.

Para a amostra 2% Zn 4h, Figura 98, partículas brancas são cobertas por magnésio, dificultando a validação destas como sendo unicamente de zinco, ainda que as medições nas regiões brancas desta imagem (medições 1 e 2 da Tabela 24) indiquem apenas a existência de zinco. Na vizinhança desta partícula, a medição 3 indica a presença de dois elementos contaminantes, titânio e tungstênio.

Migrando para a região mais escura da Figura 98, as medições 4 e 5 revelam magnésio como componente majoritário, com a ocorrência ocasional de titânio para a quarta medição. Já no mapa dos elementos, Figura 99, as regiões brancas são identificadas pela presença de zinco, delimitadas por magnésio, itens (c) e (b), respectivamente.

Figura 98 – Regiões da amostra 2% Zn 4h do lote 2 analisadas por EDS.



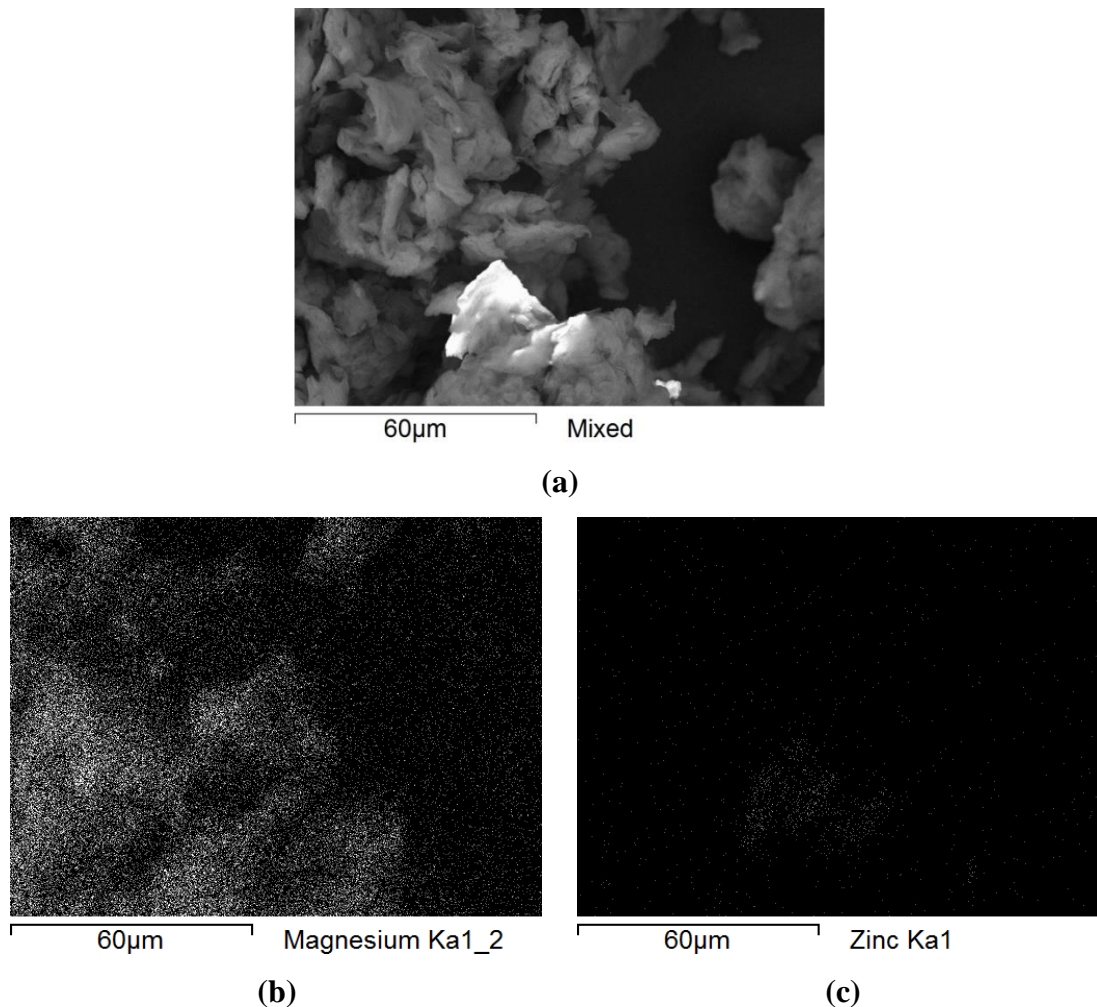
Fonte: O AUTOR.

Tabela 24 – Elementos identificados, suas frações mássicas e desvios σ das medições da amostra 2% Zn 4h do lote 2 analisadas por EDS.

| Medição | Elementos | Fração mássica (%) | Desvio σ (%) |
|---------|-----------|--------------------|---------------------|
| 1 | Mg | 55,030 | 1,875 |
| | Zn | 44,970 | |
| 2 | Mg | 84,748 | 2,787 |
| | Zn | 15,252 | |
| 3 | Mg | 88,976 | 2,340 |
| | Zn | 6,267 | 1,213 |
| | Ti | 1,328 | 0,864 |
| | W | 3,429 | 2,042 |
| 4 | Mg | 98,161 | 1,267 |
| | Ti | 1,839 | |
| 5 | Mg | 100 | 0 |

Fonte: O AUTOR.

Figura 99 – Mapa dos elementos criado por EDS para a amostra 2% Zn 4h do lote 2, sendo (a) a amostra original e suas regiões ricas em (b) Mg e (c) Zn.

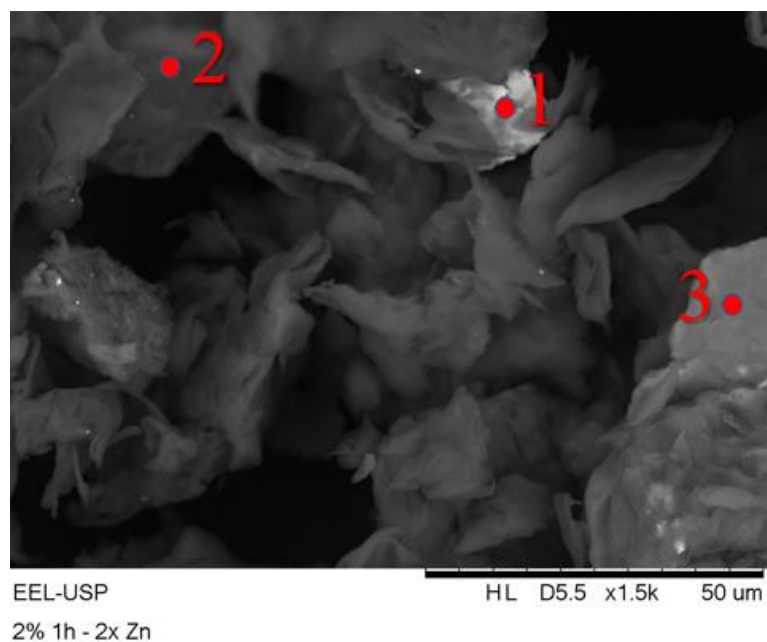


Fonte: O AUTOR.

5.2.4.2.2 Amostras com fração mássica 4% Zn

Regiões da amostra 4% Zn 1h são verificadas por EDS na Figura 100 e pela Tabela 25. Visualmente, apenas uma parcela pequena compreendendo a medição 1 possui tons mais claros. Esta porção, por sua vez, revela uma fração mássica de zinco superior a 80%, trazendo no limite inferior do desvio σ , também, a presença de tungstênio. Para as demais medições 2 e 3, regiões ricas em magnésio são analisadas, o que é confirmado pelo mapa dos elementos da Figura 101.

Figura 100 – Regiões da amostra 4% Zn 1h do lote 2 analisadas por EDS.



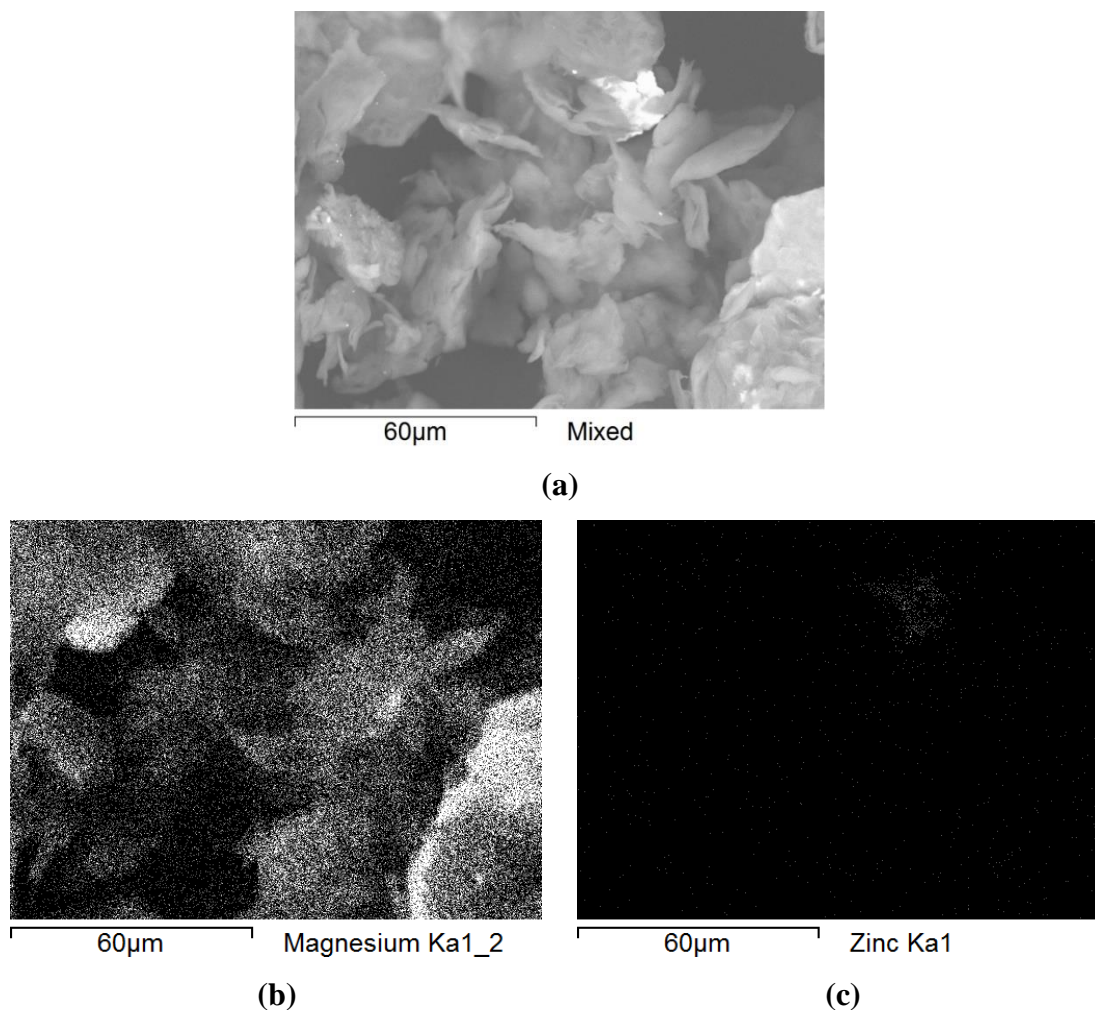
Fonte: O AUTOR.

Tabela 25 – Elementos identificados, suas frações mássicas e desvios σ das medições da amostra 4% Zn 1h do lote 2 analisadas por EDS.

| Medição | Elementos | Fração mássica (%) | Desvio σ (%) |
|---------|-----------|--------------------|---------------------|
| 1 | Mg | 17,471 | 0,655 |
| | Zn | 81,345 | 0,845 |
| | W | 1,184 | 0,668 |
| 2 | Mg | 100 | 0 |
| 3 | Mg | 99,468 | 0,429 |
| | Zn | 0,532 | |

Fonte: O AUTOR.

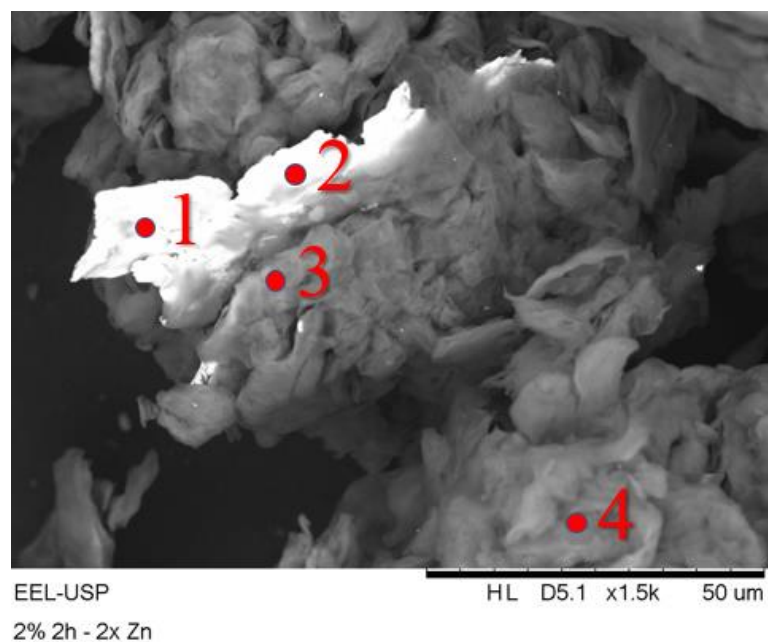
Figura 101 – Mapa dos elementos criado por EDS para a amostra 4% Zn 1h do lote 2, sendo (a) a amostra original e suas regiões ricas em (b) Mg e (c) Zn.



Fonte: O AUTOR.

Uma grande partícula branca envolta por partículas mais escuras resume a parcela da amostra 4% Zn 2h registrada pelo EDS na Figura 102. As análises 1 e 2, conduzidas na região branca indicam um alto teor de magnésio, o que parece ser uma aparente dificuldade de isolar o feixe de análise da vizinhança rica em magnésio (Tabela 26). Completando a análise, as medições 3 e 4 determinam a presença única de magnésio, sem qualquer indicação de elementos contaminantes. Pelo mapa dos elementos, a presença de zinco na porção central mais clara da Figura 103, item (c), é discreta.

Figura 102 – Regiões da amostra 4% Zn 2h do lote 2 analisadas por EDS.



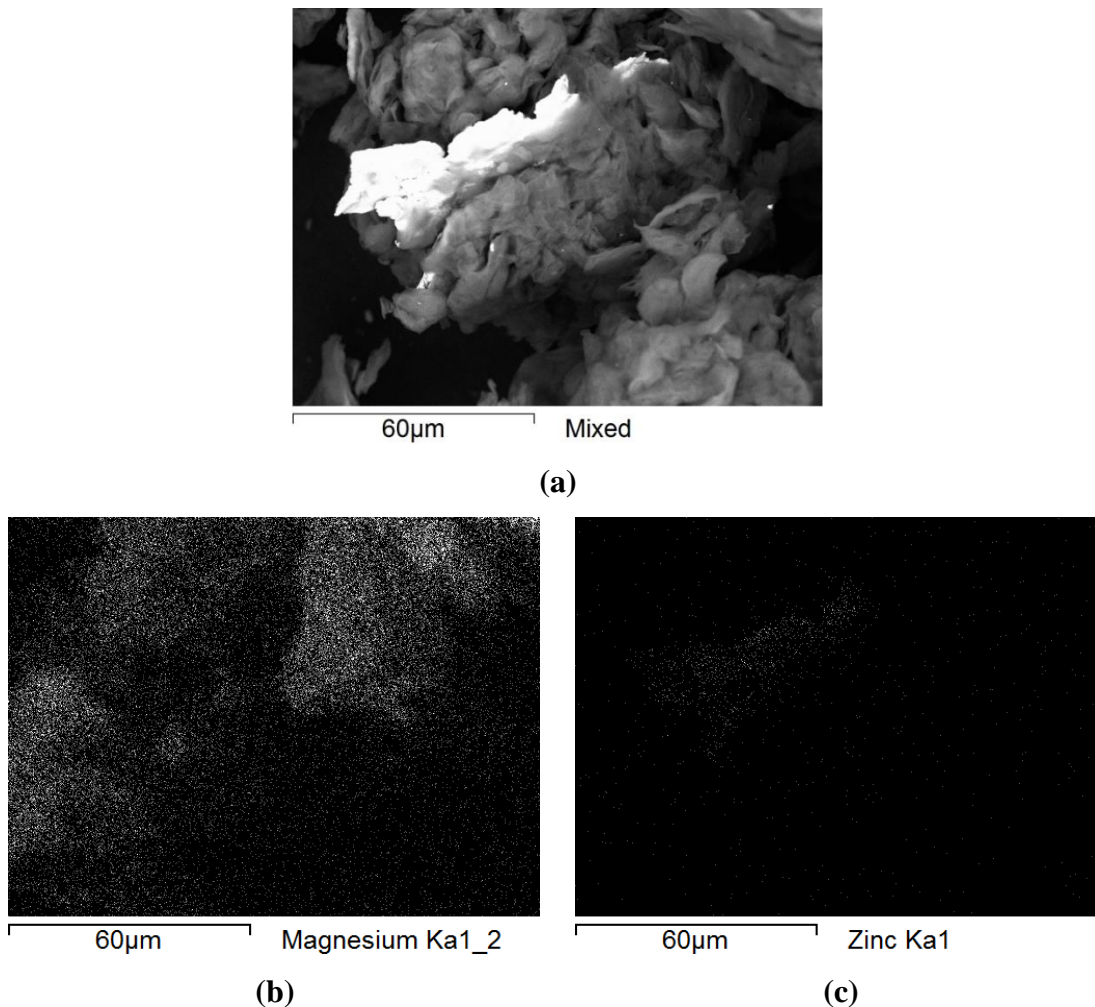
Fonte: O AUTOR.

Tabela 26 – Elementos identificados, suas frações mássicas e desvios σ das medições da amostra 4% Zn 2h do lote 2 analisadas por EDS.

| Medição | Elementos | Fração mássica (%) | Desvio σ (%) |
|---------|-----------|--------------------|---------------------|
| 1 | Mg | 93,764 | 3,599 |
| | Zn | 6,236 | |
| 2 | Mg | 93,442 | 3,185 |
| | Zn | 6,558 | |
| 3 | Mg | 100 | 0 |
| 4 | Mg | 100 | 0 |

Fonte: O AUTOR.

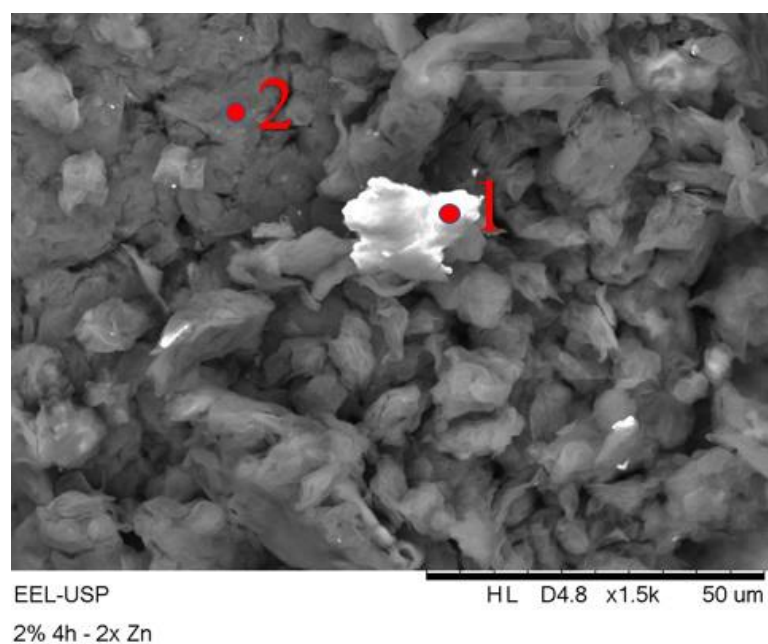
Figura 103 – Mapa dos elementos criado por EDS para a amostra 4% Zn 2h do lote 2, sendo (a) a amostra original e suas regiões ricas em (b) Mg e (c) Zn.



Fonte: O AUTOR.

A amostra 4% 4h, com a maior severidade de moagem, não permitiu encontrar partículas mais claras de zinco com um tamanho satisfatório para a análise pontual por EDS (Figura 104). Dessa maneira, a medição 1 e seus dados na Tabela 27, indicam uma fração mássica muito baixa de zinco. Com a medição 2, apenas o magnésio foi detectado. Esta mesma dificuldade se estendeu para o mapa dos elementos da Figura 105, uma vez que o conteúdo de zinco contido na partícula central mais clara foi de difícil detecção, conforme item (c).

Figura 104 – Regiões da amostra 4% Zn 4h do lote 2 analisadas por EDS.



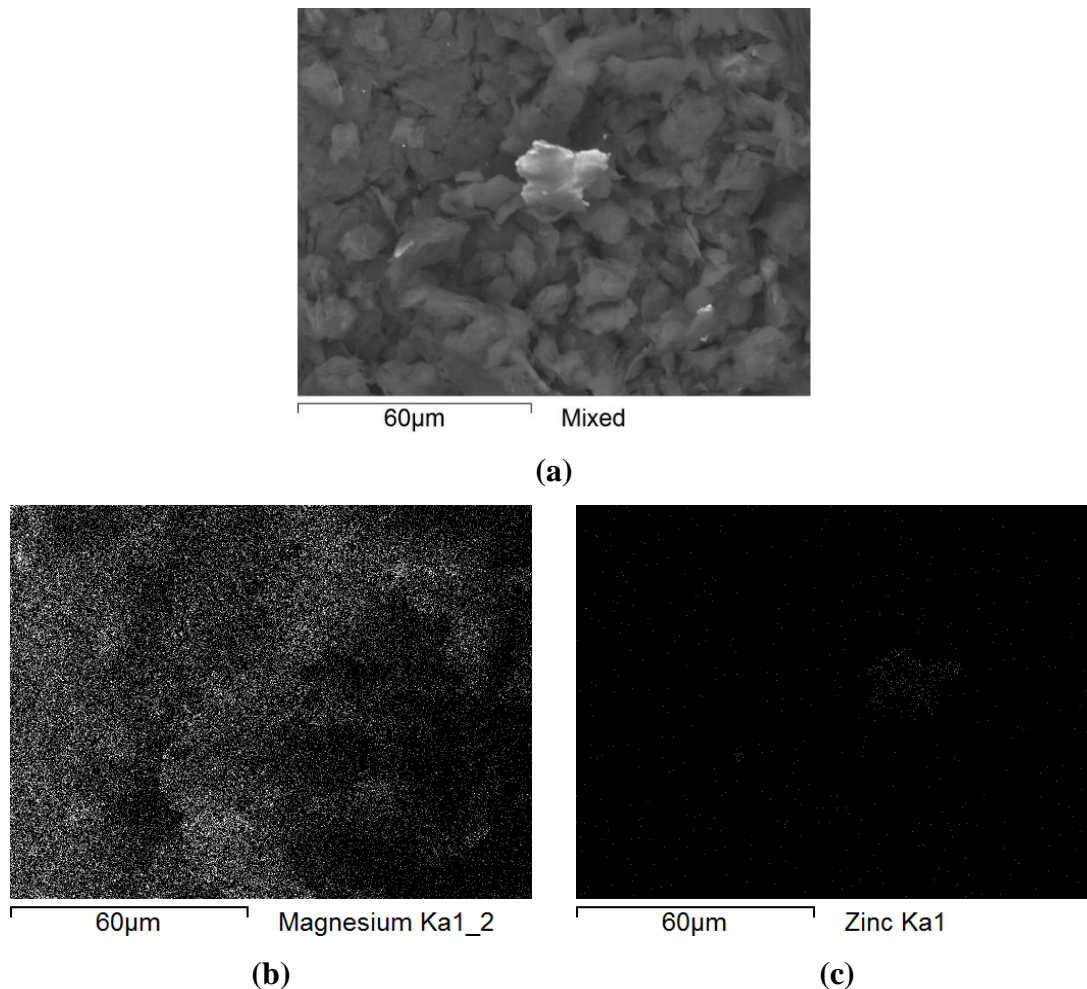
Fonte: O AUTOR.

Tabela 27 – Elementos identificados, suas frações mássicas e desvios σ das medições da amostra 4% Zn 4h do lote 2 analisadas por EDS.

| Medição | Elementos | Fração mássica (%) | Desvio σ (%) |
|---------|-----------|--------------------|---------------------|
| 1 | Mg | 96,872 | 1,369 |
| | Zn | 3,128 | |
| 2 | Mg | 100 | 0 |

Fonte: O AUTOR.

Figura 105 – Mapa dos elementos criado por EDS para a amostra 4% Zn 4h do lote 2, sendo (a) a amostra original e suas regiões ricas em (b) Mg e (c) Zn.

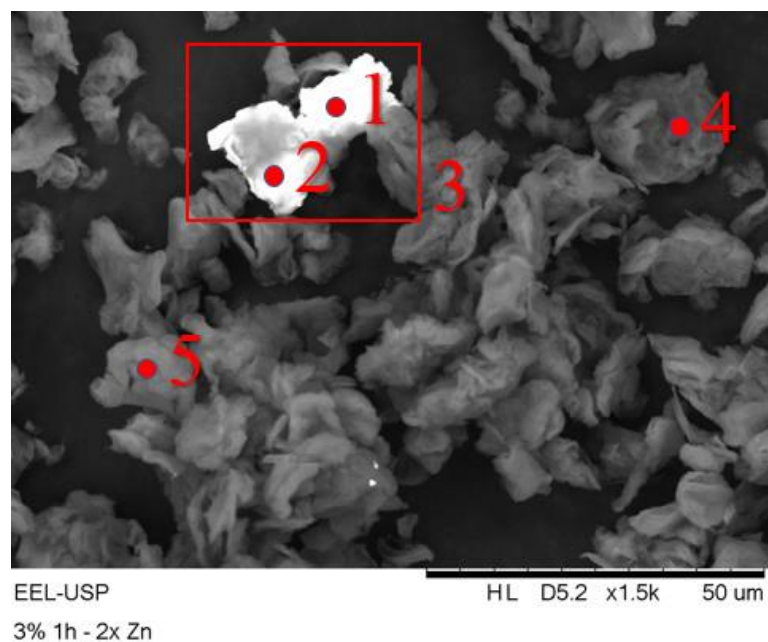


Fonte: O AUTOR.

5.2.4.2.3 Amostras com fração mássica 6% Zn

A primeira das amostras com o maior teor de zinco, 6% Zn 1h, traz uma visualização mais fácil de partículas de zinco, conforme indicado pela Figura 106 e pelas medições de EDS da Tabela 28. As medições pontuais 1 e 2, e a medição por área 3, indicam a presença de zinco em níveis significativos – a presença de zinco é indicada, também, na medição 4. Quanto ao elemento magnésio, ele é o único componente descrito pela medição 5. Nenhum contaminante foi verificado nas 5 medições conduzidas nesta amostra. Verificando-se o mapa dos elementos, uma pequena região de zinco, item (c) da Figura 107, está cercada por magnésio, item (b).

Figura 106 – Regiões da amostra 6% Zn 1h do lote 2 analisadas por EDS.



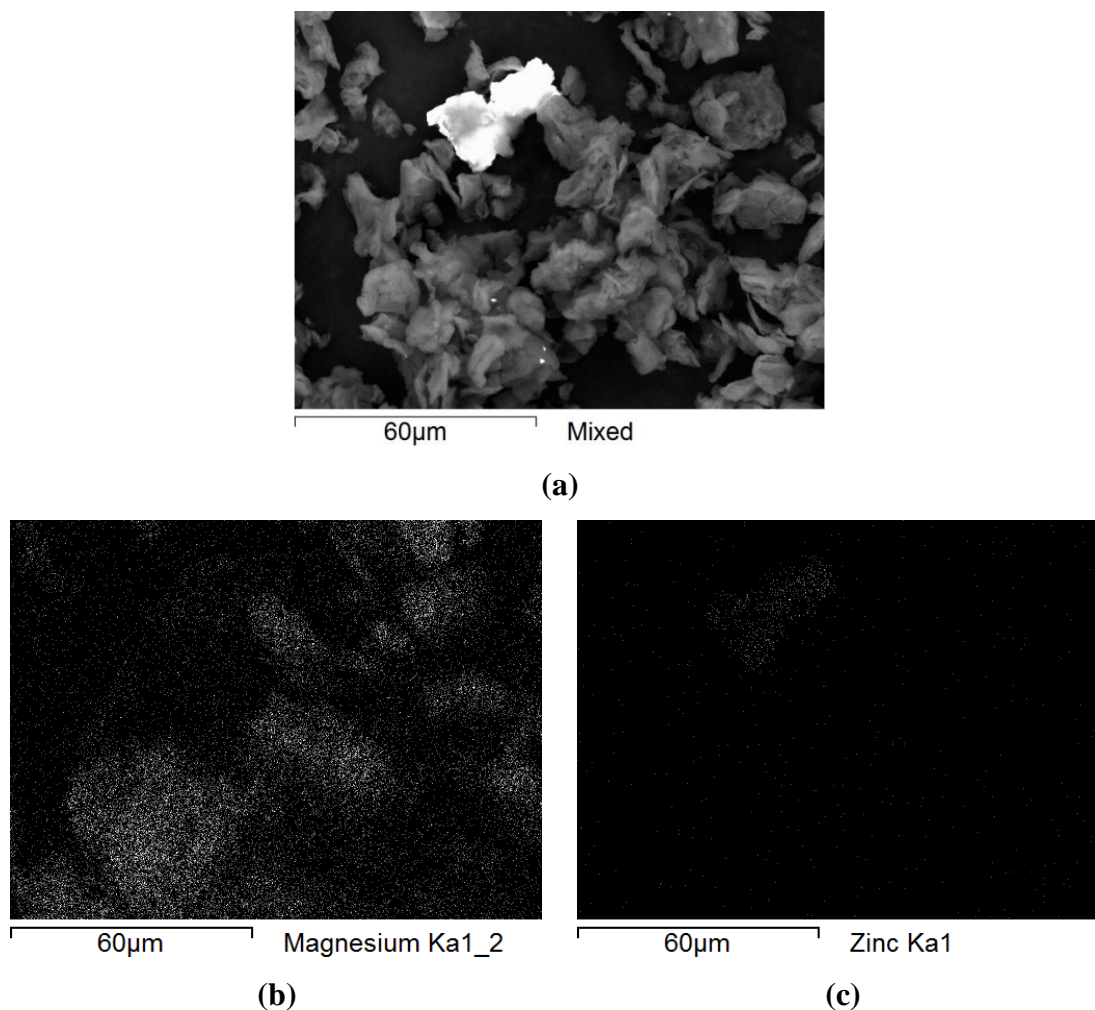
Fonte: O AUTOR.

Tabela 28 – Elementos identificados, suas frações mássicas e desvios σ das medições da amostra 6% Zn 1h do lote 2 analisadas por EDS.

| Medição | Elementos | Fração mássica (%) | Desvio σ (%) |
|---------|-----------|--------------------|---------------------|
| 1 | Mg | 22,374 | 1,344 |
| | Zn | 77,626 | |
| 2 | Mg | 76,409 | 0,511 |
| | Zn | 23,591 | |
| 3 | Mg | 77,245 | 2,619 |
| | Zn | 22,755 | |
| 4 | Mg | 94,261 | 3,112 |
| | Zn | 5,739 | |
| 5 | Mg | 100 | 0 |

Fonte: O AUTOR.

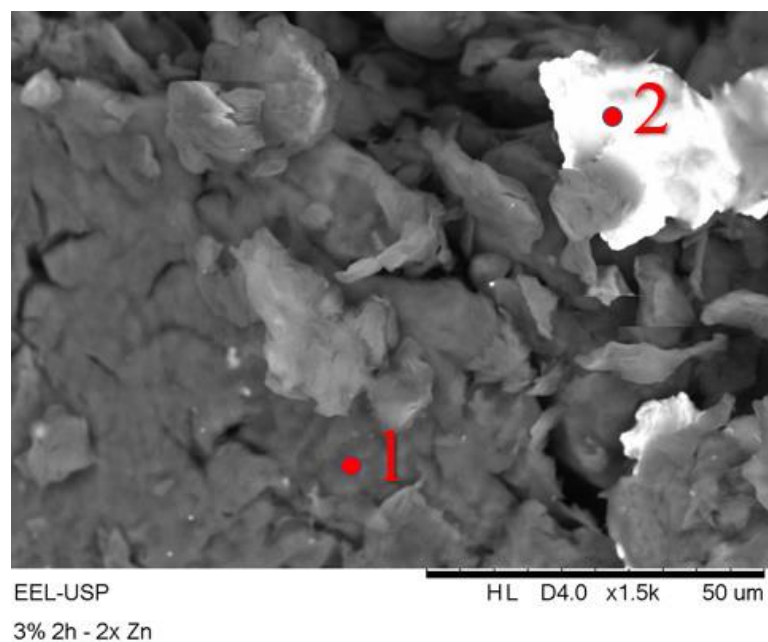
Figura 107 – Mapa dos elementos criado por EDS para a amostra 6% Zn 1h do lote 2, sendo (a) a amostra original e suas regiões ricas em (b) Mg e (c) Zn.



Fonte: O AUTOR.

Nenhum contaminante é verificado nas medições de EDS da amostra 6% Zn 2h. Pela Figura 108 e pela Tabela 29, as medições revelam, sim, a presença de zinco em teores comparáveis aos de magnésio para a estrutura branca da medição 1 e com uma fração mássica de 36% na abordagem da medição 2. Esta mesma detecção não se faz verdadeira para o mapa dos elementos da Figura 109, cuja visualização de zinco é praticamente nula.

Figura 108 – Regiões da amostra 6% Zn 2h do lote 2 analisadas por EDS.



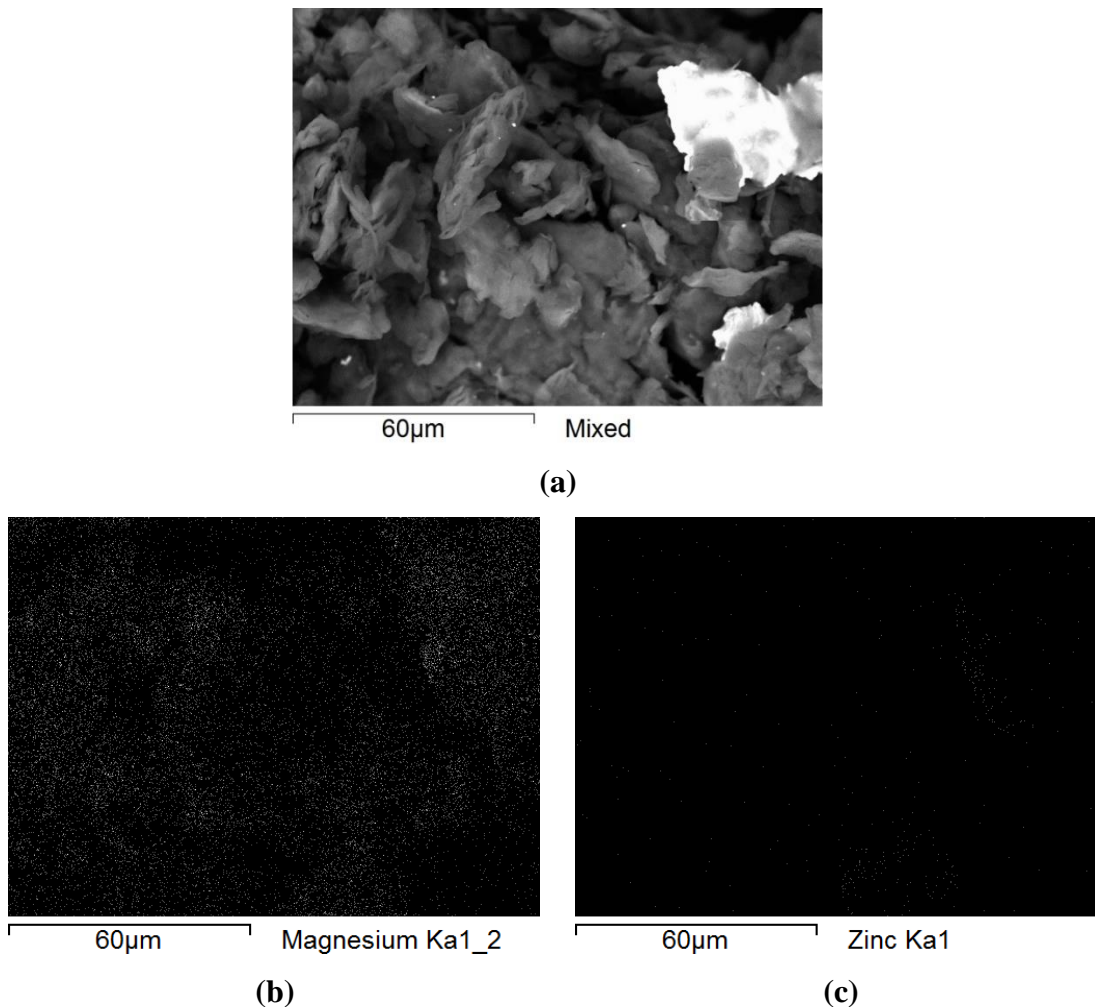
Fonte: O AUTOR.

Tabela 29 – Elementos identificados, suas frações mássicas e desvios σ das medições da amostra 6% Zn 2h do lote 2 analisadas por EDS.

| Medição | Elementos | Fração mássica (%) | Desvio σ (%) |
|---------|-----------|--------------------|---------------------|
| 1 | Mg | 56,796 | 1,985 |
| | Zn | 43,204 | |
| 2 | Mg | 63,917 | 3,188 |
| | Zn | 36,083 | |

Fonte: O AUTOR.

Figura 109 – Mapa dos elementos criado por EDS para a amostra 6% Zn 2h do lote 2, sendo (a) a amostra original e suas regiões ricas em (b) Mg e (c) Zn.

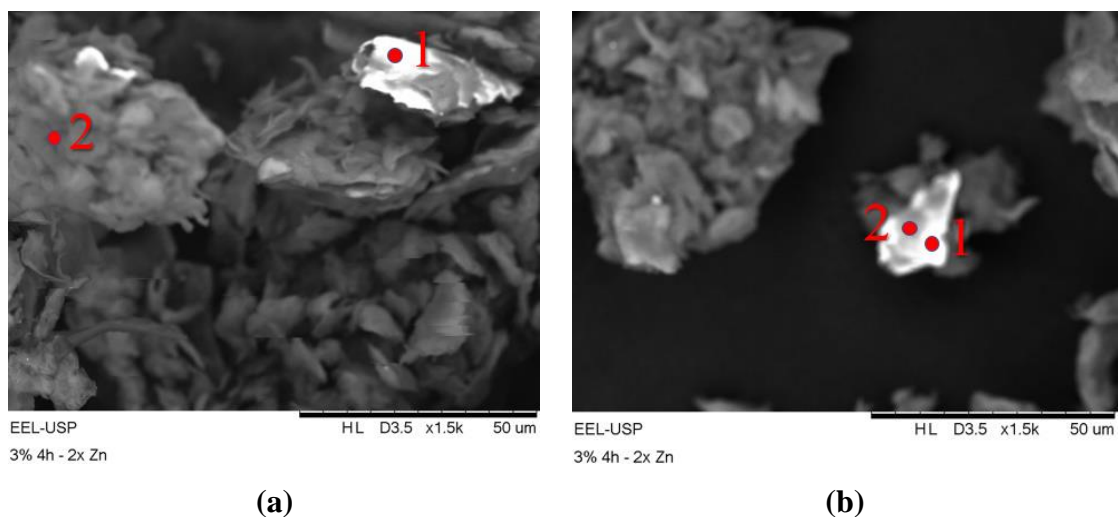


Fonte: O AUTOR.

A severidade atribuída ao maior tempo de moagem dificultou o encontro de partículas mais claras com tamanho suficiente para verificação. Contudo, as observações da amostra 6% Zn 4h da Figura 110 e as medições de EDS da Tabela 30 retratam a detecção de zinco, sobretudo quando observadas as análises do item (b). Prejudicam sobremaneira, entretanto, os grandes desvios σ observados nas medições 1(a) e 2(b), que acrescentam uma incerteza muito grande para a real fração mássica do zinco. Sem ineditismo, novamente, a presença absoluta de magnésio para a medição 2(a).

As dificuldades apresentadas no parágrafo anterior perseguiram, também, a determinação das regiões ricas em magnésio ou zinco: o mapa dos elementos não foi capaz de criar estas identificações (Figura 111).

Figura 110 – Regiões da amostra 6% Zn 4h do lote 2 analisadas por EDS.



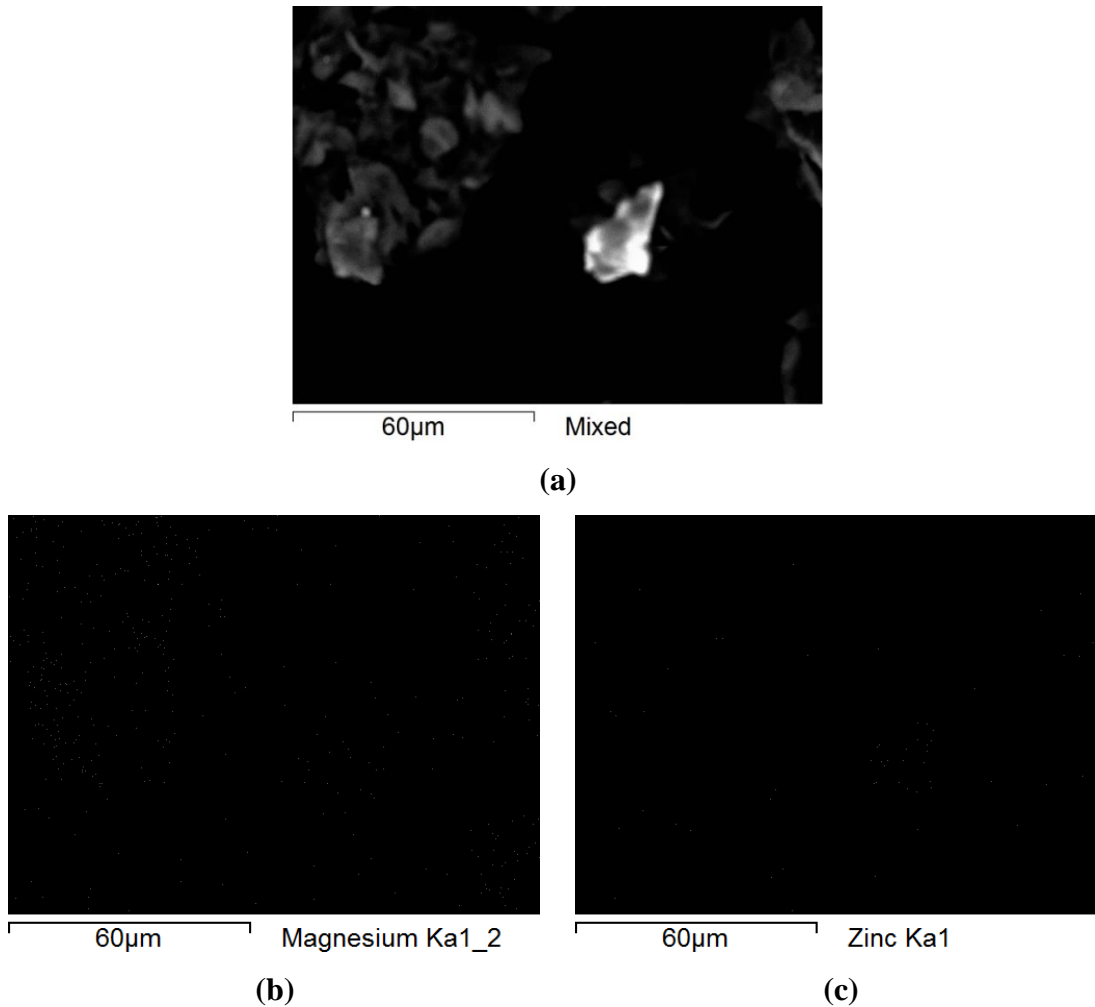
Fonte: O AUTOR.

Tabela 30 – Elementos identificados, suas frações mássicas e desvios σ das medições da amostra 6% Zn 4h do lote 2 analisadas por EDS.

| Medição | Elementos | Fração mássica (%) | Desvio σ (%) |
|---------|-----------|--------------------|---------------------|
| (a) | 1 | Mg | 92,906 |
| | | Zn | 7,094 |
| | 2 | Mg | 100 |
| (b) | 1 | Mg | 40,665 |
| | | Zn | 59,335 |
| | 2 | Mg | 65,230 |
| | | Zn | 34,770 |

Fonte: O AUTOR.

Figura 111 – Mapa dos elementos criado por EDS para a amostra 6% Zn 4h do lote 2, sendo (a) a amostra original e suas regiões ricas em (b) Mg e (c) Zn.



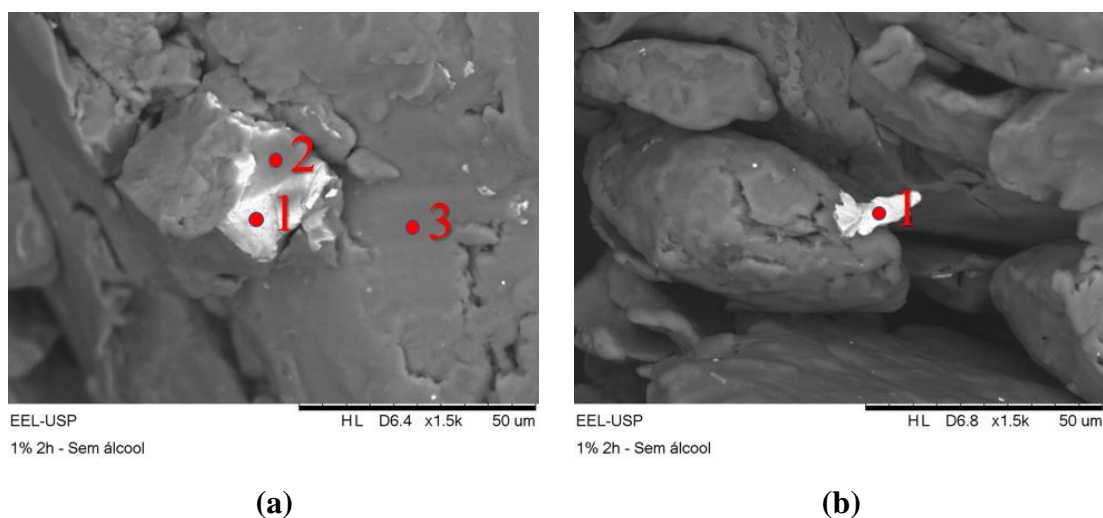
Fonte: O AUTOR.

5.2.4.3 Terceiro lote (L3) – 1, 2 e 3% Zn a seco

Iniciando as medições do lote 3 produzido a seco, a amostra 1% Zn 2h é retratada na Figura 112. Nesta amostra, nenhum contaminante estava presente e, assim, apenas os elementos magnésio e zinco foram verificados (Tabela 31). O magnésio se fez presente em todas as medições, mesmo quando o objetivo era o de verificar o conteúdo das regiões brancas, o que pode ser explicado pelas pequenas dimensões destas partículas.

As medições 1 e 2 do item (a) indicam uma coexistência dos componentes principais, magnésio e zinco; já as medições 3 do item (a) e a medição do item (b) revelam o elemento único das regiões mais escuras, o magnésio – isto se estende para o mapa dos elementos da Figura 113, cujo item (b) identifica todo o plano de fundo cinza como sendo composto de magnésio e como zinco, item (c), as regiões complementares.

Figura 112 – Regiões da amostra 1% Zn 2h do lote 3 analisadas por EDS.



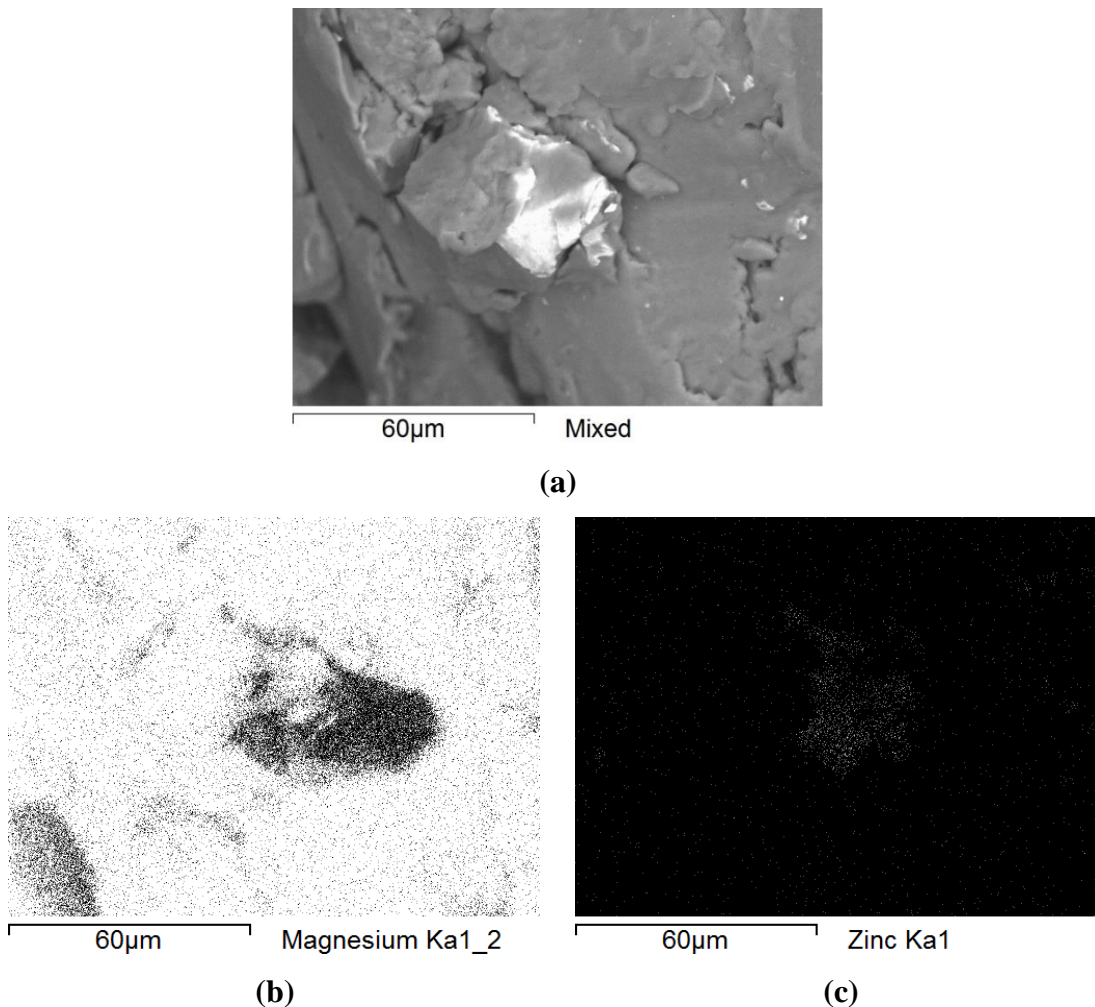
Fonte: O AUTOR.

Tabela 31 – Elementos identificados, suas frações mássicas e desvios σ das medições da amostra 1% Zn 2h do lote 3 analisadas por EDS.

| Medição | Elementos | Fração mássica (%) | Desvio σ (%) |
|---------|-----------|--------------------|---------------------|
| (a) | 1 | Mg | 48,402 |
| | | Zn | 51,598 |
| | 2 | Mg | 76,409 |
| | | Zn | 23,591 |
| | 3 | Mg | 97,507 |
| | | Zn | 2,493 |
| (b) | 1 | Mg | 95,433 |
| | | Zn | 4,567 |

Fonte: O AUTOR.

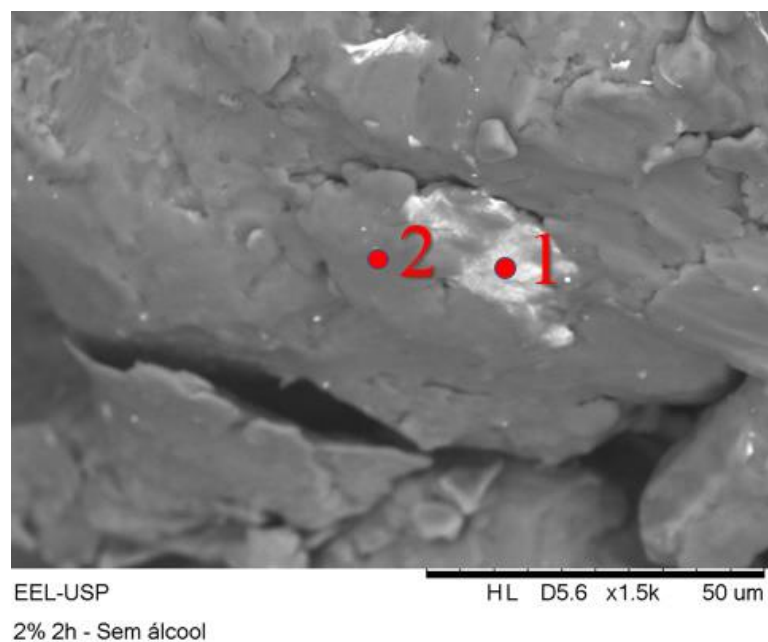
Figura 113 – Mapa dos elementos criado por EDS para a amostra 1% Zn 2h do lote 3, sendo (a) a amostra original e suas regiões ricas em (b) Mg e (c) Zn.



Fonte: O AUTOR.

Comum nas amostras dos lotes 1 e 2, não se percebeu uma dispersão de partículas de zinco ou de contaminantes na amostra 2% Zn 2h. Dessa vez, as partículas de zinco parecem ter uma aderência às partículas de magnésio, como ilustrado na Figura 114. As medições obtidas por EDS indicam a presença de zinco na medição 1, em fração mássica praticamente igual à do magnésio (Tabela 32). Quanto a medição 2, o retrato das partículas puras de magnésio. Estas afirmações são sustentadas pelo mapa dos elementos, exposto pela Figura 115. Nele, a região central rica em zinco é destacada pelo item (c), enquanto a vizinhança circundante é ocupada por magnésio, item (b).

Figura 114 – Regiões da amostra 2% Zn 2h do lote 3 analisadas por EDS.



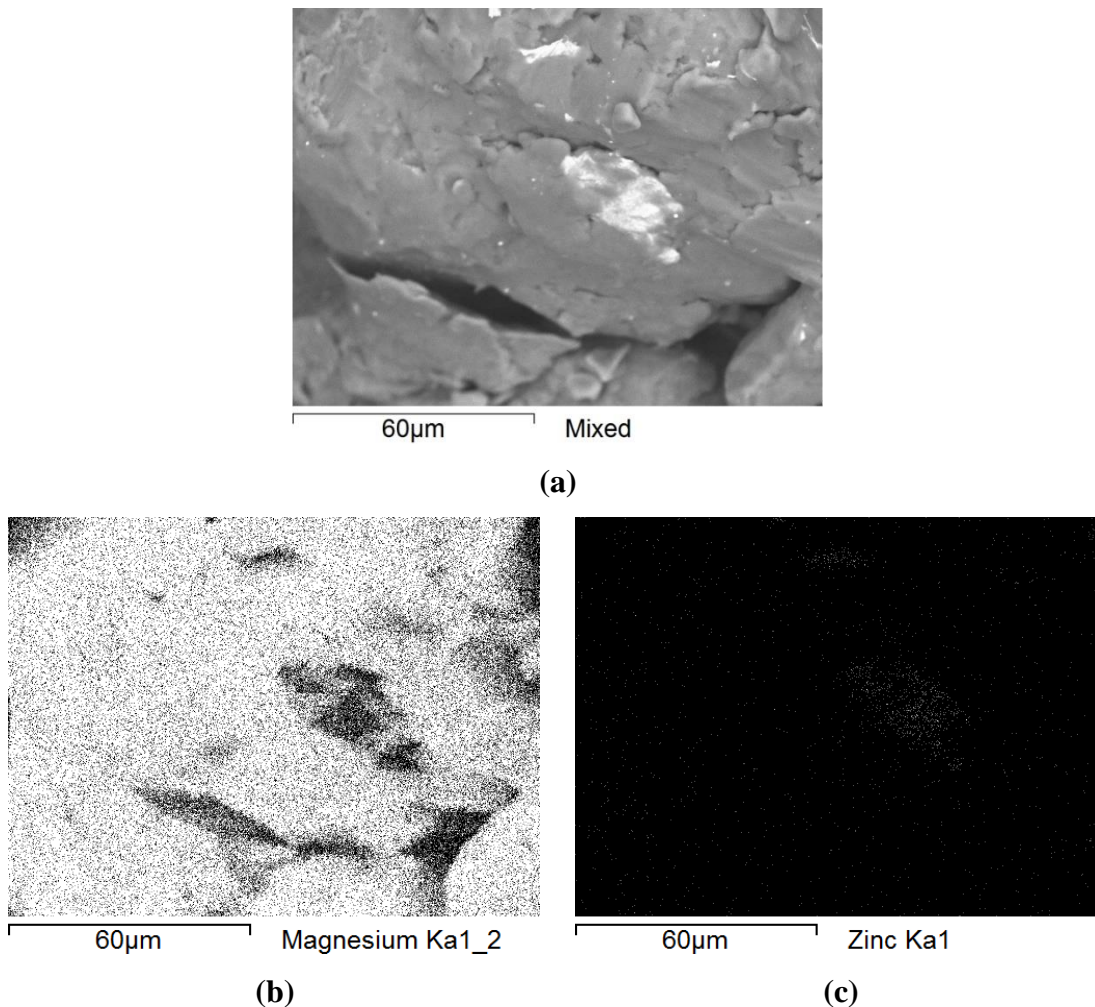
Fonte: O AUTOR.

Tabela 32 – Elementos identificados, suas frações mássicas e desvios σ das medições da amostra 2% Zn 2h do lote 3 analisadas por EDS.

| Medição | Elementos | Fração mássica (%) | Desvio σ (%) |
|---------|-----------|--------------------|---------------------|
| 1 | Mg | 51,102 | 0,646 |
| | Zn | 48,898 | |
| 2 | Mg | 98,729 | 0,346 |
| | Zn | 1,271 | |

Fonte: O AUTOR.

Figura 115 – Mapa dos elementos criado por EDS para a amostra 2% Zn 2h do lote 3, sendo (a) a amostra original e suas regiões ricas em (b) Mg e (c) Zn.

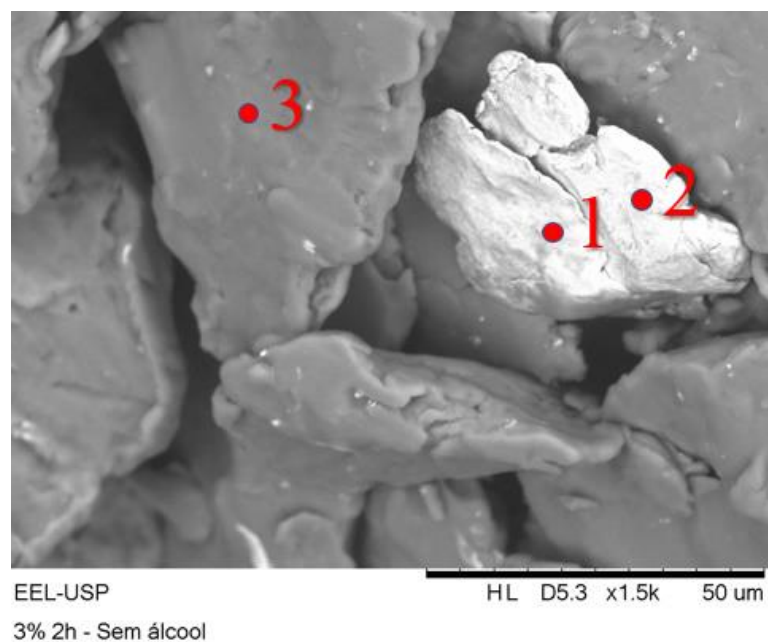


Fonte: O AUTOR.

A amostra 3% Zn 2h atinge o maior teor de zinco dentre as amostras do lote 3. Pela Figura 116, verifica-se a presença de uma partícula rica em zinco de tamanho comparável àquelas de magnésio, situação raramente ocorrida para as demais amostras de lotes anteriores.

Considerando a análise elementar com EDS desta amostra, como em todo o lote 3, não há a presença de contaminantes – a partícula mais clara, senão totalmente de zinco, tem teor de zinco superior ao de magnésio, como demonstrado pela Tabela 33 nas medições 1 e 2; já a região 3 revela a análise de uma partícula de magnésio. Estes detalhes são trazidos, também, pelo mapa dos elementos da Figura 117.

Figura 116 – Regiões da amostra 3% Zn 2h do lote 3 analisadas por EDS.



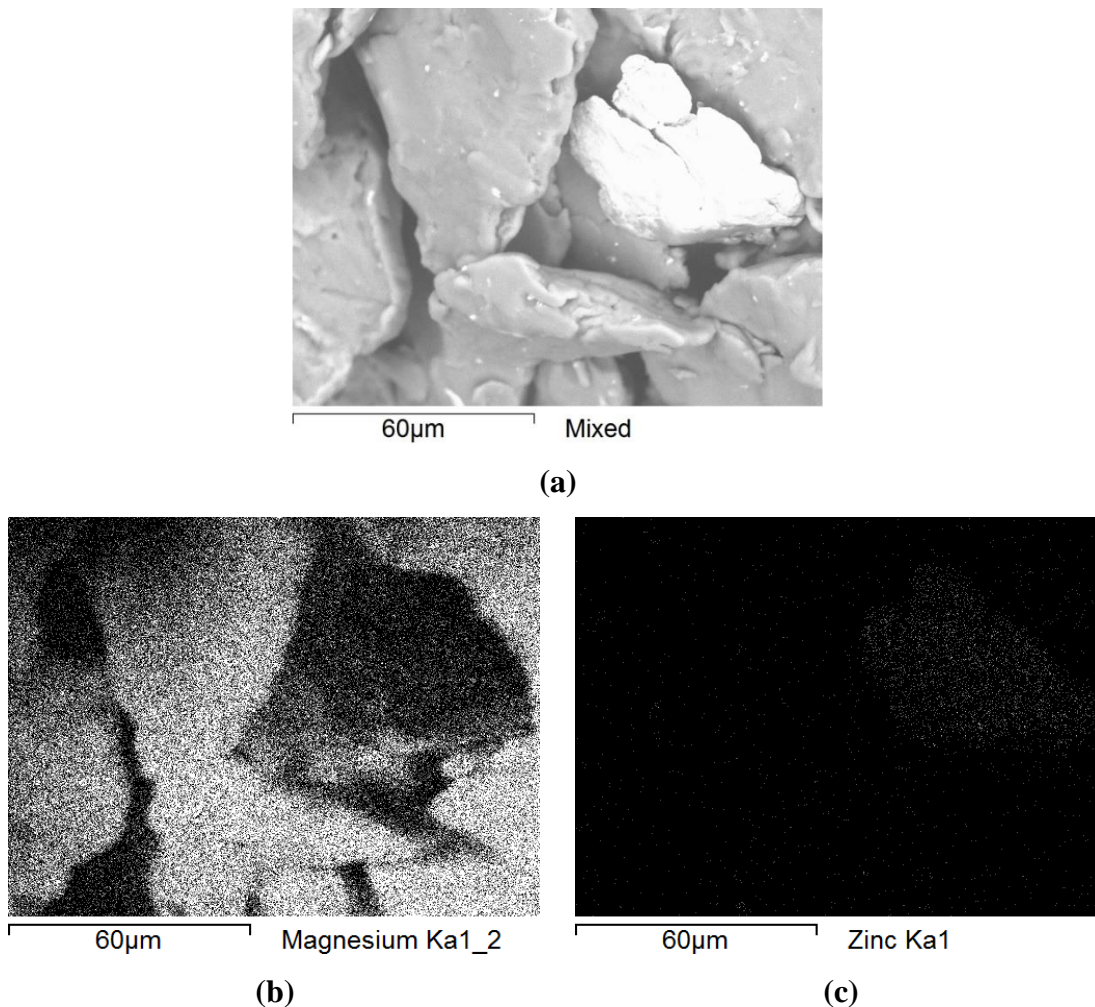
Fonte: O AUTOR.

Tabela 33 – Elementos identificados, suas frações mássicas e desvios σ das medições da amostra 3% Zn 2h do lote 3 analisadas por EDS.

| Medição | Elementos | Fração mássica (%) | Desvio σ (%) |
|---------|-----------|--------------------|---------------------|
| 1 | Mg | 40,613 | 0,715 |
| | Zn | 59,387 | |
| 2 | Mg | 33,374 | 0,735 |
| | Zn | 66,626 | |
| 3 | Mg | 99,567 | 0,558 |
| | Zn | 0,433 | |

Fonte: O AUTOR.

Figura 117 – Mapa dos elementos criado por EDS para a amostra 3% Zn 2h do lote 3, sendo (a) a amostra original e suas regiões ricas em (b) Mg e (c) Zn.



Fonte: O AUTOR.

Como resumo geral, o EDS valida a contaminação pelas esferas de WC observada para as amostras do lote 1. Entretanto, elemento presente nas amostras analisadas por FRX, o titânio foi localizado por EDS unicamente na amostra 1% Zn 2 horas, exatamente aquela indicada por FRX como sendo aquela com o maior teor deste contaminante.

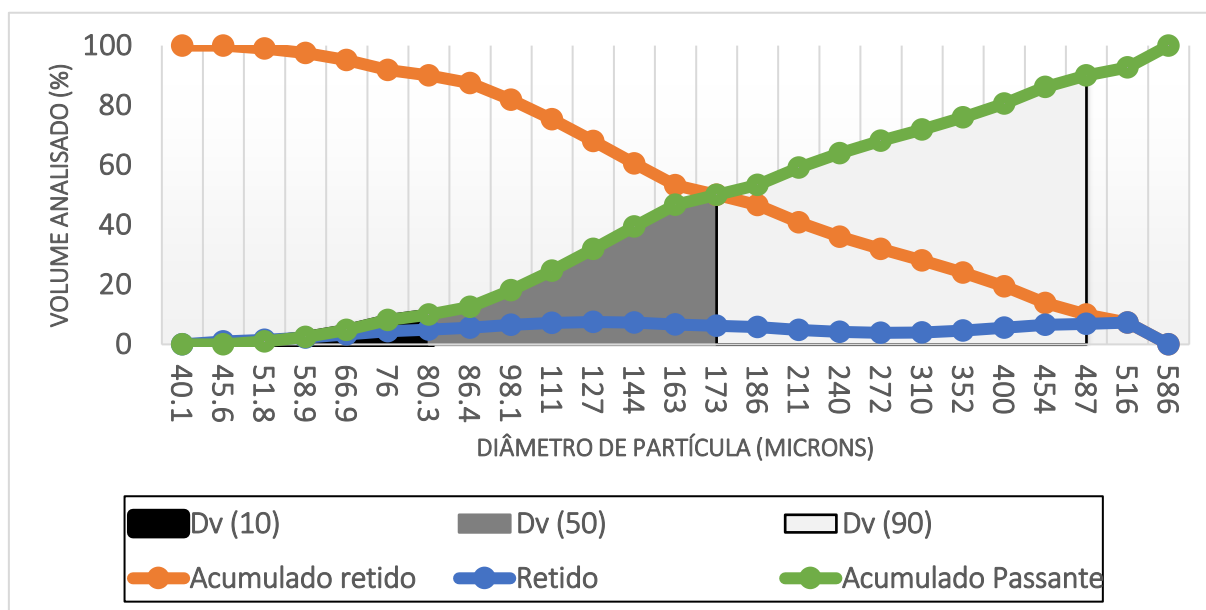
Nos demais lotes, o EDS verificou a presença de tungstênio no lote 2 apenas nas amostras 2% Zn 4 horas e 4% Zn 1 hora, e a presença de titânio unicamente na amostra 2% Zn 4 horas. No lote 3, a boa qualidade dos mapeamentos dos elementos garantiu a observação das regiões ricas em Mg e Zn, nem sempre permitida para os outros lotes. Soma-se a isto, ainda, a ausência de contaminantes e o contraste nítido entre Mg e Zn.

5.2.5 Distribuição granulométrica das amostras do lote 3

Para a determinação da distribuição granulométrica, as amostras foram submetidas ao analisador de partículas da marca MALVERN, modelo MASTERSIZER 3000E, do Laboratório de Fluorescência e Difração de Raios X, em álcool isopropílico como meio de diluição.

A amostra 1% Zn 2h apresenta uma distribuição que parte de 45,6 μm , o mesmo das matérias-primas e se estende a 516 μm . Possui uma distribuição granulométrica polimodal, com pequena diferença entre os 7,5% do volume retido para 127 μm , o máximo local de 7,26% para 516 μm e o mínimo de 4% para 310 μm . Pela análise volumétrica, temos Dv (10) para 83 μm , Dv (50) para 173 μm e Dv (90) para 487 μm . Esta distribuição é apresentada na Figura 118.

Figura 118 – Distribuição do tamanho de partículas da amostra 1% Zn 2h do lote 3.



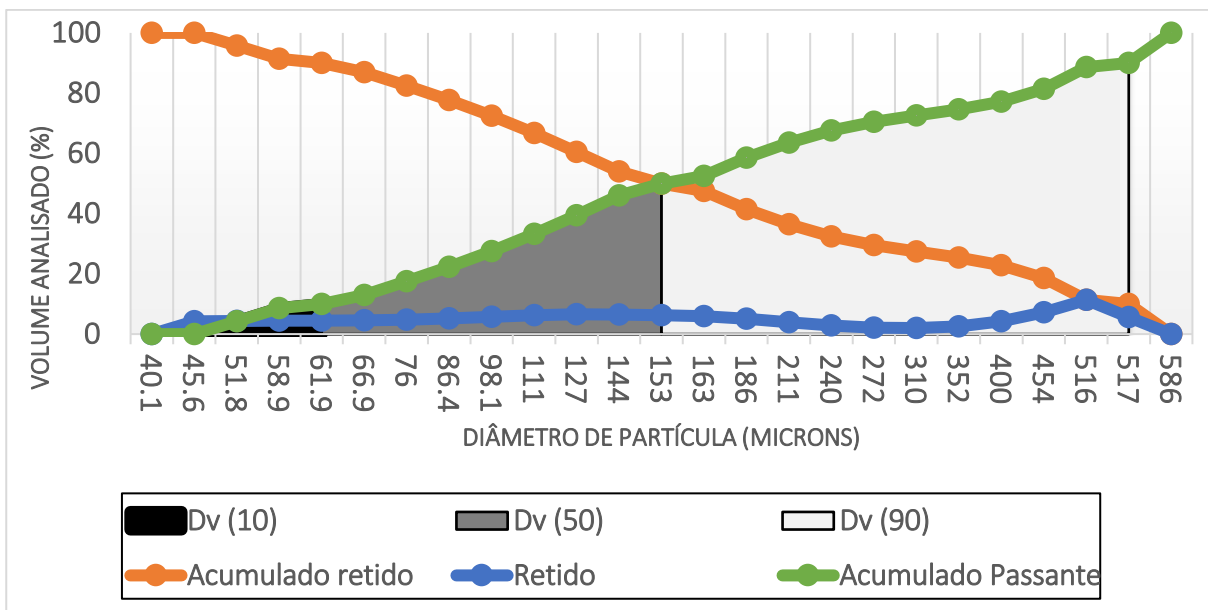
Fonte: O AUTOR.

Com distribuição mais ampla e apresentada na Figura 119, a amostra 2% Zn 2h parte do mínimo 45,6 μm e atinge, com maior teor de zinco, o diâmetro máximo de 586 μm . Segue uma distribuição polimodal, com máximo local para 6,55% do volume retido para 127 μm , 11,34%

para 516 μm e um mínimo com 2,02% do volume retido para 310 μm , posições preservadas quando comparadas a amostra 1% Zn 2h.

Em fração volumétrica, tem-se $D_v(10)$ para 61,9 μm – em uma fração mais estreita do que aquela da amostra contendo 1% Zn; $D_v(50)$ para 153 μm , semelhante a primeira amostra e $D_v(90)$ para 517 μm , um diâmetro superior. Estas diferenças parecem encontrar respaldo na maior participação do elemento zinco, matéria-prima com uma distribuição granulométrica mais ampla.

Figura 119 – Distribuição do tamanho de partículas da amostra 2% Zn 2h do lote 3.

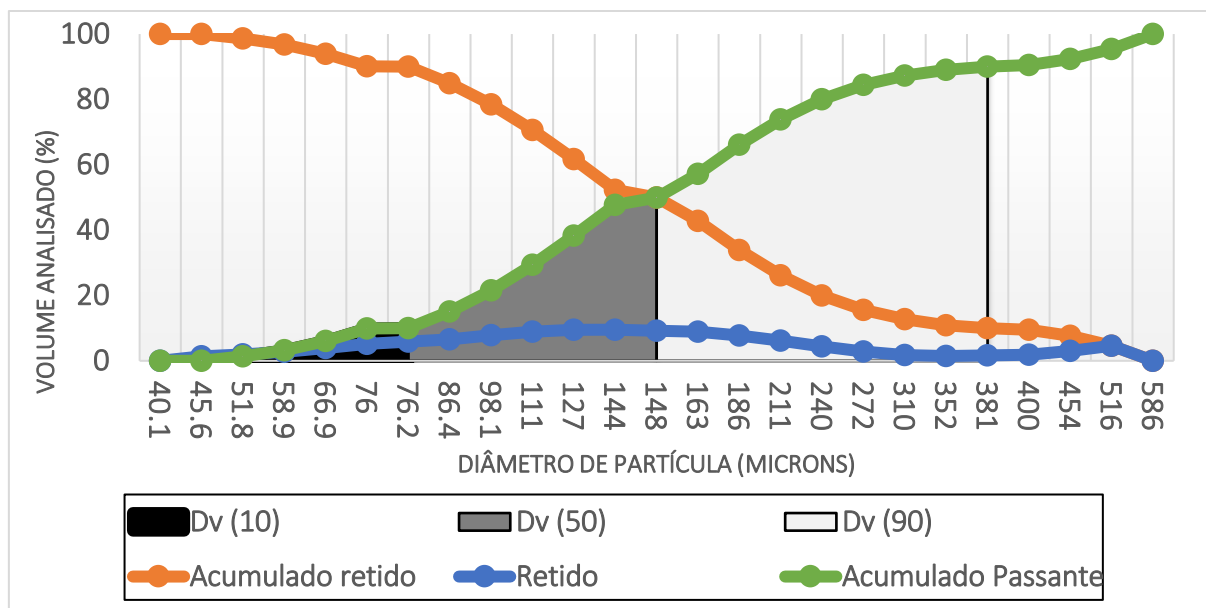


Fonte: O AUTOR.

Por fim, a última amostra revela uma distribuição mais estreita que aquela encontrada para a amostra 2% Zn 2h, mas a mesma para a amostra 1% Zn 2h (Figura 120). Com comportamento polimodal, possui 9,51% do volume retido para 144 μm e máximo local com 4,55% para 516 μm . Seu volume mínimo retido, de 1,43%, agora pertence a 352 μm . As partículas desta amostra se concentram em $D_v(10)$ para 76,2 μm , ocupando uma posição intermediária entre as amostras com 1 e 2% Zn; em $D_v(50)$ para 148 μm e em $D_v(90)$ para 381 μm , os menores valores das análises do lote 3. A fração volumétrica que contém 90% das partículas, $D_v(90)$, surge como a melhor, pois seu intervalo mais estreito conduz a uma melhor

homogeneidade. Entretanto, este desempenho parece ser incongruente, uma vez que o maior teor de zinco teria, a princípio, que alongar a distribuição. Estas informações podem ser observadas na Tabela 34.

Figura 120 – Distribuição do tamanho de partículas da amostra 3% Zn 2h do lote 3.



Fonte: O AUTOR.

Através da Tabela 34 é possível se verificar a amplitude das distribuições Sw das amostras do lote 3 e compará-las às das matérias-primas originais. Como trazido por German (2005) e exposto na seção “Materiais e Métodos”, um maior Sw indica uma distribuição mais estreita; um menor valor, uma mais larga. Sendo o tempo de moagem um parâmetro fixo, o valor de Sw deveria, a priori, diminuir com adições de Zn às amostras, posto que a amplitude da distribuição granulométrica na matéria-prima é mais ampla.

Como observado, a realidade foi a tendência contrária, indicando a hipótese de uma eventual aglomeração das partículas menores de magnésio e zinco, aliada a uma não homogeneização do pó de zinco quando na elaboração das amostras, assegurando uma contribuição Dv (90) do zinco menor, o que estreitou a amplitude da distribuição granulométrica. A segunda hipótese, que é corroborada na visualização das micrografias

reveladas por MEV, indica que o processo de moagem contribuiu para a cominuição das partículas de zinco, estreitando a distribuição e dando suporte para um Sw maior.

Tabela 34 – Dados granulométricos das matérias-primas e das amostras do lote 3 obtidos pelo MASTERSIZER 3000E.

| Variáveis | Mg | Zn | 1% Zn 2h | 2% Zn 2h | 3% Zn 2h |
|----------------------------------|------------|------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Intervalo da distribuição | 45,6 a 310 | 45,6 a 586 | 45,6 a 516 | 45,6 a 586 | 45,6 a 516 |
| Dv (10) (µm) | 79,7 | 82 | 80,3 | 61,9 | 76,2 |
| Dv (50) (µm) | 140 | 170 | 173 | 153 | 148 |
| Dv (90) (µm) | 224 | 527 | 487 | 517 | 381 |
| Sw | 12,54 | 5,21 | 5,69 | 4,84 | 6,23 |

Fonte: O AUTOR.

Como última caracterização das amostras, os resultados com o analisador de tamanhos de partículas mostraram que o zinco como matéria-prima possui uma distribuição granulométrica coerente com os pós produzidos industrialmente, de acordo com German (2005), mas com um Sw (largura de distribuição granulométrica) numericamente menor que aquele do magnésio, indicando uma distribuição mais larga. De qualquer maneira, o processo de moagem ocorrido nas amostras do lote 3 reduziu essa diferença, já que o aumento da fração mássica de Zn nas amostras foi seguido por um aumento de Sw, indicando uma redução dos tamanhos das partículas de zinco e conduzindo a um estreitamento da distribuição granulométrica.

6 CONCLUSÃO

O objetivo de aprofundar o conhecimento acumulado até então durante a graduação em engenharia foi atendido pelo contato, durante o período deste mestrado, com a teoria e a prática do desenvolvimento de materiais biomédicos voltados para a aplicação como substitutos ósseos. Ao se escolher o estudo do sistema Mg-Zn como possibilidade viável para implantação *in situ* como implante ósseo, permitiu-se o contato com a moagem de alta energia e sua utilização para a produção de misturas e ligas metálicas.

Como questão inicial fica a utilização do álcool isopropílico como agente controlador de processo (ACP) e a moagem a úmido. A utilização do álcool isopropílico induziu à adsorção deste pelas amostras e à formação de $Mg(OH)_2$, componente não desejado, mas não houve a validação da presença de alcóxidos decorrentes de reações adicionais. Estas questões não ocorreram na criação das amostras do lote 3, produzido a seco.

Ainda quanto a produção das misturas por moagem de alta energia em meio úmido, surge a questão da efetividade do processo na dispersão e na cominuição das partículas dos pós. Pôde-se concluir com as análises que a utilização de álcool isopropílico contribuiu para a aglomeração das partículas de magnésio e a atenuação do processo de fratura das partículas de zinco, nos lotes 1 e 2, produzidos a úmido – o que concorda com a literatura consultada. Entretanto, quando não se utilizou um agente controlador de processo, a dispersão do zinco em meio a matriz de magnésio também não ocorreu por, agora, ter induzido a adesão das partículas.

Quanto aos objetivos iniciais, não houve a formação e/ou a estabilidade de fases durante o processo de moagem. Comum às amostras de todos os lotes, as fases Mg (Padrão) e Zn (Padrão) permaneceram, demonstrando que a mistura produzida pela moagem de alta energia pelo moinho SPEX, com ou sem agente controlador de processo (ACP), não contribuiu para a formação de fases adicionais.

Pode-se concluir, portanto, que a dificuldade que foi encontrada para a formação de novas fases – fases estas diferentes daquelas encontradas nos pós precursores, parece encontrar respaldo nas constantes e características escolhidas para o processo: o tempo de moagem, a velocidade (ou a severidade) da moagem e o meio escolhido para o desenvolvimento do processo. Percebe-se que mesmo no último lote produzido, lote 3, no qual havia plena transferência de energia pelo impacto das esferas de moagem para a mistura dos pós, não houve

a formação de novas fases. Sugere-se, portanto, que o processo para a produção de misturas do sistema Mg-Zn e a conseqüente formação de fases de interesse produzidas por moagem de alta energia depende do emprego de mais energia, efeito atingido na escolha de tempos e velocidades maiores das que foram utilizadas neste trabalho.

A reprodutibilidade das amostras, última questão fundamental quanto ao desenvolvimento de um processo confiável de produção de substitutos ósseos, foi atendida em plenitude. A não utilização de álcool isopropílico, levando a um controle dos teores de zinco, assegurou que as amostras mantivessem uma menor variação em suas composições.

Adicionalmente, o controle da contaminação foi atingido. As possíveis dificuldades em conter as perdas mássicas das esferas na produção das ligas por moagem de alta energia foram superadas pela pesagem individual, rastreio, e criação do histórico de variação mássica das esferas já no lote 1, permitindo a eliminação quase total desta fonte de contaminação e de elementos estranhos ao sistema de misturas Mg-Zn. Quanto às matérias-primas, sua contaminação não demonstrou interferir nas propriedades e características das amostras, como exposto pela ausência de picos e posições cristalográficas atreladas a fases destes elementos nos difratogramas.

Define-se, portanto, o lote 3 como o procedimento mais apropriado para a produção das amostras de suportes de regeneração óssea, cuja variação nominal da concentração não foi importante para afetar os seus resultados.

Dessa maneira, uma moagem mais severa para as composições do lote 3 e sem a utilização de um ACP surge como sugestão para trabalhos futuros que busquem a promoção e criação de novas fases.

REFERÊNCIAS

ANDANI, Mohsen Taheri *et al.* Metals for bone implants. Part 1. Powder metallurgy and implant rendering. **Acta Biomaterialia**, [s. l.], n. 10, p. 4058-4070, 20 jun. 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2014.06.025>. Acesso em: 5 abr. 2019

ARIFVIANTO, Budi; ZHOU, Jie. Fabrication of Metallic Biomedical Scaffolds with the Space Holder Method: A Review. **Materials**, [s. l.], n. 7, p. 3588-3622, 6 maio 2014. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.3390/ma7053588>. Acesso em: 5 abr. 2019.

ASM. **Alloy Phase Diagrams**. [S. l.]: ASM International, 1992. 800 p. v. 3. ISBN 9781627080705.

ASM. **Powder Metal Technologies and Applications**. [S. l.]: ASM International, 1998. 1146 p. v. 7. ISBN 9780871703873.

BIGHAM-SADEGH, Amin; ORYAN, Ahmad. Basic concepts regarding fracture healing and the current options and future directions in managing bone fractures. **International Wound Journal**, [s. l.], v. 12, n. 3, p. 238-247, 21 fev. 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1111/iwj.12231>. Acesso em: 5 abr. 2019.

BOBBERT, F. S. L.; ZADPOOR, A. A. Effects of bone substitute architecture and surface properties on cell response, angiogenesis, and structure of new bone. **Journal of Materials Chemistry B**, [s. l.], v. 5, p. 6175-6192, 22 jun. 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c7tb00741h>. Acesso em: 5 abr. 2019.

BOWEN, P. K. *et al.* Rates of in vivo (arterial) and in vitro biocorrosion for pure magnesium. **Journal of Biomedical Materials Research**, [s. l.], v. 103, p. 341-349, jan. 2015. Part A. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/jbm.a.35179>. Acesso em: 20 mar. 2020.

BRANDA, M. M. *et al.* Methanol adsorption on magnesium oxide surface with defects: a DFT study. **Surface Science**, [s. l.], v. 527, p. 89-99, 20 jan. 2003. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0039-6028\(03\)00010-4](https://doi.org/10.1016/S0039-6028(03)00010-4). Acesso em: 5 jan. 2021.

BRANDA, M. M. *et al.* Ethanol adsorption on MgO surface with and without defects from a theoretical point of view. **Surface Science**, [s. l.], v. 603, n. 8, p. 1093-1098, 20 fev. 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.susc.2009.02.021>. Acesso em: 5 jan. 2021.

CAMPANA, V. *et al.* Bone substitutes in orthopaedic surgery: from basic science to clinical practice. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, [s. l.], v. 25, p. 2445-2461, 28 maio 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10856-014-5240-2>. Acesso em: 5 abr. 2019.

CHEN, Youngjun *et al.* Recent advances on the development of magnesium alloys for biodegradable implants. **Acta Biomaterialia**, [s. l.], v. 10, p. 4561-4573, nov. 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2014.07.005>. Acesso em: 20 mar. 2020.

CORTES-VEGA, Fernando D. *et al.* Solid State Transition from γ to α -Al₂O₃ Induced by SPEX Mechanical Milling. **Proceedings of Microscopy & Microanalysis**, [s.l.], v. 23, n. S1, p. 1644-1645, jul. 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1017/S1431927617008881>. Acesso em: 20 mar. 2020.

DAYAGHI, E. *et al.* Magnesium-zinc scaffold loaded with tetracycline for tissue engineering application: In vitro cell biology and antibacterial activity assessment. **Materials Science & Engineering C**, [s. l.], p.53-65, 5 abr. 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.msec.2019.04.010>. Acesso em: 11 fev. 2020.

EMILIO, Gule Buyu. **Direct Synthesis of Some Significant Metal Alkoxides**. Orientador: Dr. O. Y. Omer. 1998. 94 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) - University of Khartoum, 1998. Disponível em: https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/_Public/31/033/31033185.pdf. Acesso em: 5 jan. 2021.

GERMAN, Randall M. **Powder Metallurgy & Particulate Materials Processing**. [S. l.]: Metal Powder Industry, 2005. 520 p. ISBN 9780976205715.

GHOSN, P. *et al.* Critical assessment and thermodynamic modeling of Mg–Zn, Mg–Sn, Sn–Zn and Mg–Sn–Zn systems. **Calphad**, [s. l.], v. 36, p. 28-43, mar 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2011.10.007>. Acesso em: 20 mar. 2020.

GU, X.N. *et al.* In vitro and in vivo studies on a Mg–Sr binary alloy system developed as a new kind of biodegradable metal. **Acta Biomaterialia**, [s. l.], p. 2360-2374, 1 mar. 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2012.02.018>. Acesso em: 5 abr. 2019.

HEIDEN, M. *et al.* Magnesium, Iron and Zinc Alloys, the Trifecta of Bioresorbable Orthopaedic and Vascular Implantation - A Review. **Journal of Biotechnology & Biomaterials**, [s. l.], v. 5, n. 2, p. 9, 30 abr. 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.4172/2155-952X.1000178>. Acesso em: 20 mar. 2020.

HIROMOTO, S. *et al.* In vitro and in vivo biocompatibility and corrosion behaviour of a bioabsorbable magnesium alloy coated with octacalcium phosphate and hydroxyapatite. **Acta Biomaterialia**, [s. l.], v. 11, p. 520-530, jan. 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2014.09.026>. Acesso em: 20 mar. 2020.

HO-SHUI-LING, Antalya *et al.* Bone regeneration strategies: Engineered scaffolds, bioactive molecules and stem cells current stage and future perspectives. **Biomaterials**, [s. l.], v. 180, p. 143-162, 11 jul. 2018. Disponível em <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2018.07.017>. Acesso em: 5 abr. 2019.

HONEYBUL, Stephen; HO, Kwok. How “Successful” Is Calvarial Reconstruction Using Frozen Autologous Bone? **Plastic and Reconstructive Surgery**, [s. l.], v. 130, n. 5, p. 1110-1117, nov. 2012. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1097/PRS.0b013e318267d4de>. Acesso em: 20 mar. 2020.

LETHAUS, Bernd *et al.* Patient-Specific Implants Compared With Stored Bone Grafts for Patients With Interval Cranioplasty. **Journal of Craniofacial Surgery**, [s. l.], v. 25, n. 1, p. 206-209, jan. 2014. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1097/SCS.0000000000000396>. Acesso em: 20 mar. 2020.

- MISHRA, Col Anil Kumar *et al.* Allogenic bone grafts in post-traumatic juxta-articular defects: Need for allogenic bone banking. **Medical Journal Armed Forces India**, [s. l.], v. 73, p. 282-286, 18 abr. 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.mjafi.2017.03.002>. Acesso em: 5 abr. 2019.
- NAYAK, Soumyaranjan *et al.* Strengthening of Mg based alloy through grain refinement for orthopaedic application. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, [s. l.], p. 57-70, 21 dez. 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2015.12.010>. Acesso em: 5 abr. 2019.
- NGUYEN, Duong T.; BURG, Karen J. L. Bone tissue engineering and regenerative medicine: Targeting pathological fractures. **Journal of Biomedical Materials Research: Part A**, [s. l.], v. 103, p. 420-429, 21 fev. 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/jbm.a.35139>. Acesso em: 5 abr. 2019.
- NOURI, Alireza; SOLAB, Antonella. Metal particle shape: A practical perspective. **Metal Powder Report**, [s. l.], v. 73, p. 276-282, set. 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.mprp.2018.04.001>. Acesso em: 20 mar. 2020.
- PARK, Joon; LAKES, R. S. **Biomaterials: An Introduction**. 3rd. ed. New York: Springer, 2007. 576 p. ISBN 9780387378800.
- PAULO, Maria Júlia Escanhoela *et al.* Osteointegration of porous absorbable bone substitutes: A systematic review of the literature. **Clinics**, São Paulo, v. 72, p. 449-453, jul. 2017. Disponível em: [https://doi.org/10.6061/clinics/2017\(07\)10](https://doi.org/10.6061/clinics/2017(07)10). Acesso em: 5 abr. 2019.
- PIITULAINEN, Jaakko M. *et al.* Outcomes of Cranioplasty with Synthetic Materials and Autologous Bone Grafts. **World Neurosurgery**, [s. l.], v. 83, p. 708-714, 11 fev. 2015. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.wneu.2015.01.014>. Acesso em: 5 abr. 2019.
- PINTO, P. M. **Verificação de procedimentos para obtenção de suportes porosos para regeneração óssea utilizando a liga Ti-13Nb-13Zr**. Orientador: Durval Rodrigues Jr. 2016. 225 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo, Lorena, 2016.
- POLMEAR, Ian. **Light Alloys: From Traditional Alloys to Nanocrystals**. 4th. ed. [S. l.]: Butterworth-Heinemann, 2005. 436 p. ISBN 9780080496108.
- POLYZOIS, Vasilios D. *et al.* Strategies for Managing Bone Defects of the Lower Extremity. **Clinics in Podiatric Medicine and Surgery**, [s. l.], v. 31, p. 577-584, 1 out. 2014. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cpm.2014.06.008>. Acesso em: 5 abr. 2019.
- RATNER, Buddy D.; HOFFMAN, Allan S.; SCHOEN, Fredereick J.; LEMONS, Jack E. **Biomaterials Science: An introduction to materials in medicine**. 2nd. ed. London: Elsevier, 2004. 864 p. ISBN 9780080470368.
- SOPICKA-LIZER, Małgorzata *et al.* **High-Energy Ball Milling: Mechanochemical Processing of Nanopowders**. 1st. ed. [S. l.]: Woodhead Publishing Limited, 2010. 440 p. ISBN 9781845699444.

SURYANARAYANA, C. Mechanical alloying and milling. **Progress in Materials Science**, [s. l.], v. 46, 1-2 ed., p. 1-184, jan. 2001. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S00796425\(99\)00010-9](https://doi.org/10.1016/S00796425(99)00010-9). Acesso em: 20 mar. 2020.

SURYANARAYANA, C. **Mechanical Alloying and Milling**. 1st. ed. New York: Marcel Dekker, 2004. 488 p. ISBN 9780824741037.

TEVLIN, R. *et al.* Biomaterials for Craniofacial Bone Engineering. **Journal of Dental Research**, [s. l.], v. 93, p. 1187-1195, 1 dez. 2014. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1177/0022034514547271>. Acesso em: 5 abr. 2019.

THORNS, Heiko *et al.* Magnesium Alcoholates as Precursors for Magnesia. **Journal of Materials Chemistry**, [s. l.], v. 4, n. 5, p. 589-594, 1 jan. 1995. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1039/jm9950500589>. Acesso em: 5 jan. 2021.

UPADHYAYA, G. S. **Power Metallurgy Technology**. Cambridge: Cambridge International Science Publishing, 2002. 176 p. ISBN 978-1898326403.

WILLIAMS, D. F. **The Williams Dictionary of Biomaterials**. Liverpool: Liverpool University Press, 1999. 343 p. ISBN 9780853237341.

YANG, Youwen *et al.* Mg bone implant: Features, developments and perspectives. **Materials & Design**, [s. l.], p. 1-18, 11 out. 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2019.108259>. Acesso em: 22 jan. 2020.

ZOLRIASATEIN, Ashkan *et al.* Comparative study of SPEX and planetary milling methods for the fabrication of complex metallic alloy nanoparticles. **Micro & Nano Letters**, [s. l.], v. 13, n. 4, p. 448-451, abr. 2018. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1049/mnl.2017.0608>. Acesso em: 20 mar. 2020.