

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALFENAS

**PATRÍCIA MARIA VIEIRA BERTONI**

**OBTENÇÃO DE CORPOS CERÂMICOS POROSOS DE TiO<sub>2</sub>  
PARA O EMPREGO COMO BIOMATERIAIS**

Poços de Caldas/MG

2014

**PATRÍCIA MARIA VIEIRA BERTONI**

**OBTENÇÃO DE CORPOS CERÂMICOS POROSOS DE TiO<sub>2</sub>  
PARA O EMPREGO COMO BIOMATERIAIS**

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia dos Materiais pela Universidade Federal de Alfenas.

Área de concentração: Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Rodrigo Sampaio

Poços de Caldas/MG

2014

Bertoni, Patrícia Maria Vieira.

Obtenção de corpos cerâmicos porosos de  $\text{TiO}_2$  para o emprego como biomateriais / Patrícia Maria Vieira Bertoni. – Poços de Caldas, 2014.

92 f. -

Orientador: Rodrigo Sampaio Fernandes.

Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Alfenas, Poços de Caldas, MG, 2014.

Bibliografia.

1. Dióxido de titânio. 2. Cerâmica. 3. Materiais Biomédicos. I. Fernandes, Rodrigo Sampaio. II. Título.

CDD: 620.11


**PATRICIA MARIA VIEIRA BERTONI**

**OBTENÇÃO DE CORPOS CERÂMICOS POROSOS DE TiO<sub>2</sub> PARA O  
EMPREGO COMO BIOMATERIAIS**

A banca examinadora abaixo-assinada, aprova a Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de mestre em Ciência e Engenharia de Materiais, pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Alfenas.

Área de Concentração: Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais.

Aprovada em: 27 de Fevereiro de 2014.

  
Prof. Dr. Rodrigo Sampaio Fernandes

Instituição: Universidade Federal de Alfenas - UNIFAL-MG

  
Prof. Dr. Elson de Campos

Instituição: Escola de Especialistas da Aeronautica- EEAR

  
Profa. Dra. Maria Gabriela Nogueira Campos

Instituição: Universidade Federal de Alfenas - UNIFAL-MG

Dedico este estudo aos meus pais, Climério Navarro Vieira e Odette dos Santos Vieira por ter me ensinado o prazer e a importância que há na busca pelo conhecimento.

## **AGRADECIMENTOS**

A minha família pelo incentivo, apoio e paciência, sempre incondicionais com os quais eu sempre pude contar.

Em especial ao meu filho, Pedro Vieira Bertoni, que na qualidade de aluno desta instituição participou como voluntário nesta pesquisa tornando este trabalho mais eficiente e minha jornada mais agradável. O meu eterno agradecimento.

Ao meu orientador, Rodrigo Sampaio Fernandes pelo aprendizado transmitido e pelo carinho e amizade com que me recebeu.

Aos técnicos de laboratório desta instituição que não mediram esforços nos momentos que precisei de ajuda.

Aos demais funcionários e docentes da Universidade Federal de Alfenas – Campus Poços de Caldas.

Ao Instituto de Química da UNESP, Campus de Araraquara pelas imagens de microscopia eletrônica.

A secretária do Planejamento e Desenvolvimento Urbano e do Meio Ambiente, Gina Beatriz Rende pelo apoio recebido.

Muito Obrigada

Patrícia Maria Vieira Bertoni

## RESUMO

Este trabalho foi realizado com o objetivo de verificar a viabilidade de obtenção de material cerâmico poroso de  $\text{TiO}_2$ , com características de porosidade específicas para o emprego como biomaterial, através do método de conformação por consolidação com amido. Para tanto, foram confeccionados amostras com diferentes teores de sólidos e com teores de amido variando de 10 a 50%. A escolha do dióxido de titânio deve-se as suas já conhecidas propriedades de biocompatibilidade, pela sua similaridade estrutural com o tecido ósseo, baixo custo e capacidade de esterilização. Os corpos cerâmicos foram pré-sinterizados à  $1200^\circ\text{C}$  e sinterizados à  $1400^\circ\text{C}$ . A caracterização das peças cerâmicas foi feita por meio do ensaio baseado no princípio de Arquimedes, onde se obteve a densidade aparente, a porosidade e capacidade de absorção das peças. As densidades reais e as perdas de massa foram determinadas durante o processamento do material, ou seja, do corpo à verde, do corpo pré-sinterizado e do corpo sinterizado. A porosidade também foi avaliada por meio de microscopia eletrônica de varredura e por meio do ensaio de líquido penetrante. A caracterização de resistência mecânica foi realizada por meio do ensaio de flexão de três pontos com o objetivo de se nortear o uso do material obtido. O material obtido apresentou porosidade entre 17% a 48%, variando de acordo com o percentual de amido na suspensão. A retração na pré-sinterização à  $1200^\circ\text{C}$  ficou em torno de 11% e após a sinterização à  $1400^\circ\text{C}$  apresentou valores em torno de 20%. Os poros do material obtido apresentaram diâmetros entre  $100\mu\text{m}$  e  $400\mu\text{m}$ . Também a interconectividade dos poros pode ser verificada. Sendo assim, a técnica de obtenção adotada se mostrou eficiente na obtenção da porosidade específica para fins biomédicos.

Palavras-Chaves: Titânia. Consolidação por amido. Cerâmica porosa. Biomateriais.

## ABSTRACT

This work was carried out in order to verify the feasibility of obtaining TiO<sub>2</sub> porous ceramic material with specific characteristics of porosity for employment as a biomaterial, through the method of shaping by starch consolidation. Thus samples with different solids and starch contents ranging from 10 to 50% were fabricated. The choice of titanium dioxide is due to its well known properties of biocompatibility, due to its structural similarity with bone tissue, low cost and ability to sterilization. The ceramic bodies were pre-sintered at 1200 ° C and sintered at 1400 ° C. The characterization of the ceramic pieces was taken by the essay based on Archimedes' principle, where we got the bulk density, porosity and absorption capacity of the pieces. The actual densities of the mass losses were determined during processing of the material, ie the green body, the pre-sintered body and the sintered body. The porosity was also evaluated by scanning electron microscopy and by means of liquid piercing testing. The characterization of mechanical resistance was performed using the assay of three points in order to guide the use of the material obtained. The material presented porosity from 17 % to 48 %, varying according to the percentage of starch in the suspension. The decrease in pre-sintering at 1200 ° C was around 11 % and after sintering at 1400 ° C showed values around 20 %. The pores of the material obtained had diameters from 100 to 400 μm. Also the pore interconnectivity can be verified. Thus, the technique adopted for obtaining proved effective in obtaining specific porosity for biomedical purposes.

Key words: Titania, Consolidation starch. Porous ceramics. Biomaterials.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estruturas Cristalinas do $TiO_2$ .....	26
Figura 2 - Seção ilustrativa de um sólido poroso: (a), (b) e (c) são poros abertos; (d) é um poro fechado; (a) são poros interconectados. ...	29
Figura 3 Microscopia óptica dos amidos de milho (a) e batata(b). ....	34
Figura 4 - Desenho Esquemático das cadeias de amilose e amilopectina.....	35
Figura 5 - Fórmula estrutural da amilose.....	36
Figura 6 - Fórmula estrutural da amilopectina. ....	36
Figura 7 - Desenho esquemático do ensaio de flexão de três pontos.....	39
Figura 8 - Amostras à verde obtidas na Etapa 1 do trabalho. ....	44
Figura 9 - Programa de pré-sinterização utilizado nas etapas 1 e 2 .....	44
Figura 10 - Programa de sinterização utilizado na etapa 1. ....	45
Figura 11 - Molde impermeável retangular usado na etapa 2. ....	47
Figura 12 - Programa de sinterização utilizado na etapa 2. ....	48
Figura 13 - Microscópio Eletrônico de Varredura do laboratório do Instituto de Química da UNESP, Araraquara.....	52
Figura 14 - Amostras de dióxido de titânio pré-sinterizadas a 1200°C: A) teor de sólidos de 40% B) teor de sólido de sólidos de 50%. ....	55
Figura 15 - Amostras de Dióxido de Titânio sinterizadas a 1500°C: A) teor de sólidos de 40% ; B) teor de sólidos de 50%. ....	56
Figura 16 - Perda de massa média das cerâmicas confeccionadas com teor de sólidos de 40% em volume, após a pré-sinterização à 1200°C. ...	62
Figura 17 - Perda de massa média das cerâmicas confeccionadas com teor de sólidos de 40% em volume, após a sinterização à 1400°C.....	63
Figura 18 - Comparativo da retração linear média das cerâmicas de dióxido de titânio com teor de sólidos de 40% em volume, pré-sinterizadas à 1200°C e sinterizadas a 1400°C. ....	64
Figura 19 - Retração volumétrica média das cerâmicas de dióxido de titânio com teor de sólidos de 40% em volume, pré-sinterizadas à 1200°C, e sinterizadas a 1400°C. ....	66

Figura 20 - Porosidade aparente média de cerâmicas de dióxido de titânio com teor de sólidos de 40% em volume pré-sinterizadas à 1200°C, e sinterizadas a 1400°C. ....	68
Figura 21 - Massa específica aparente das cerâmicas de dióxido de titânio confeccionadas com teor de sólidos de 40% em volume, após pré-sinterização à 1200°C e sinterização à 1400°C. ....	69
Figura 22 - Densidade relativa aparente média de cerâmicas de dióxido de titânio com teor de sólidos de 40% em volume pré-sinterizadas à 1200°C, e sinterizadas a 1400°C. ....	70
Figura 23 - Comparativo das densidades médias reais das cerâmicas de dióxido de titânio com teor de sólidos de 40% em volume: do corpo a verde, do corpo pré-sinterizado à 1200°C e do corpo sinterizado a 1400°C. ....	71
Figura 24 - Absorção aparente média de cerâmicas de dióxido de titânio, com teor de sólidos de 40% em volume, pré-sinterizadas à 1200°C, e sinterizadas a 1400°C. ....	72
Figura 25 - Imagem de cerâmica de dióxido de titânio, amostra tipo A, pré-sinterizada a 1200 <sup>0</sup> C e sinterizada a 1400 <sup>0</sup> C. ....	73
Figura 26 - Imagem de cerâmica de dióxido de titânio, amostra tipo A, pré-sinterizada a 1200 <sup>0</sup> C e sinterizada a 1400 <sup>0</sup> C. ....	74
Figura 27 - Imagem de cerâmica de dióxido de titânio, amostra tipo B, pré-sinterizada a 1200 <sup>0</sup> C e sinterizada a 1400 <sup>0</sup> C. ....	74
Figura 28 - Imagem de cerâmica de dióxido de titânio, amostra tipo C, pré-sinterizada a 1200 <sup>0</sup> C e sinterizada a 1400 <sup>0</sup> C. ....	75
Figura 29 - Imagem de cerâmica de dióxido de titânio, amostra tipo D, pré-sinterizada a 1200 <sup>0</sup> C e sinterizada a 1400 <sup>0</sup> C. ....	75
Figura 30 - Imagem de cerâmica de dióxido de titânio, superfície da amostra tipo E, pré-sinterizada a 1200 <sup>0</sup> C e sinterizada a 1400 <sup>0</sup> C. ....	76
Figura 31 - Imagem de cerâmica de dióxido de titânio, seção de fratura da amostra tipo E, pré-sinterizada a 1200 <sup>0</sup> C e sinterizada a 1400 <sup>0</sup> C. ....	76
Figura 32 - Micrografia de cerâmica de titânia Tipo A, aumento de 500X. ....	77
Figura 33 - Imagem de cerâmica de dióxido de titânio, amostra tipo C, pré-sinterizada a 1200 <sup>0</sup> C e sinterizada a 1400 <sup>0</sup> C. ....	78
Figura 34 - Micrografia de cerâmica de titânia Tipo A, aumento de 600x. ....	78

Figura 35 - Micrografia de cerâmica de dióxido de titânio Tipo A, aumento de 1000X.....	79
Figura 36 - Micrografia de cerâmica de dióxido de titânio Tipo A, aumento de 1500X.....	79
Figura 37 - Fotografia do sólido poroso de dióxido de titânio após 10 minutos de impregnação com corante vermelho. ....	80
Figura 38 - Fotografia do sólido poroso de dióxido de titânio após mais 10 minutos de impregnação com corante verde.....	80
Figura 39 - Valores de resistência mecânica das peças de dióxido de titânio obtidas em ensaio de flexão de três pontos. ....	81

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Aplicações clínicas dos biomateriais. ....	21
Tabela 2 - Classificação Quanto ao tamanho de poro conforme IUPAC.....	28
Tabela 3 - Composição da impureza do dióxido de titânio utilizado.....	41
Tabela 4 - Temperaturas características do dióxido de titânio utilizado. ....	42
Tabela 5 - Composição da barbotina para um teor de sólido de 40% e volume total de 10 ml.....	43
Tabela 6 - Composição da barbotina para um teor de sólido de 50% e volume total de 10 ml.....	43
Tabela 7 - Composição da barbotina para teor de sólido de 40% em volume e volume total de 90 ml. ....	47
Tabela 8 - Resultados obtidos dos ensaios de retração diametral das peças de dióxido de titânio com 40% e 50% de porção sólida em volume, após a pré-sinterização à 1200°C. ....	57
Tabela 9 - Resultados obtidos dos ensaios de retração diametral das peças de dióxido de titânio com 40% e 50% de porção sólida em volume, após a pré-sinterização à 1200°C e sinterização a 1500°C. ....	58
Tabela 10 - Resultados obtidos dos ensaios de porosidade pelo princípio de Arquimedes das peças de dióxido de titânio com 40% e 50% de fração sólida em volume, após a pré-sinterização à 1200°C e sinterização a 1500°C. ....	59
Tabela 11 - Resultados obtidos dos ensaios de absorção das peças de dióxido de titânio com 40% e 50% de fração sólida em volume, após a pré-sinterização à 1200°C e sinterização a 1500°C. ....	60

## LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1 - Porosidade do sólido.....	28
Equação 2 - Tensão de ruptura do sólido .....	39
Equação 3 - Volume de total de sólidos na suspensão.....	42
Equação 4 - Volume de líquidos na suspensão .....	42
Equação 5 - Massa do componente na suspensão.....	42
Equação 6 - Perda de massa .....	49
Equação 7 - Retração linear.....	49
Equação 8 - Retração volumétrica .....	49
Equação 9 - Porosidade aparente do sólido.....	50
Equação 10 - Massa Específica Aparente do sólido .....	51
Equação 11 - Densidade Relativa .....	51
Equação 12 - Densidade real.....	51
Equação 13 - Absorção de água .....	51

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	14
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b> .....	17
2.1	OBJETIVO GERAL.....	17
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	17
<b>3</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	19
3.1	BIOMATERIAIS.....	19
<b>3.1.1</b>	<b>O Dióxido de Titânio (TiO<sub>2</sub>)</b> .....	25
3.2	POROSIDADE NO MATERIAL CERÂMICO .....	27
<b>3.2.1</b>	<b>A Porosidade das biocerâmicas</b> .....	31
3.3	A TÉCNICA DE CONFORMAÇÃO POR CONSOLIDAÇÃO COM AMIDO .....	33
<b>3.3.1</b>	<b>O Amido</b> .....	34
3.4	A RESISTÊNCIA MECÂNICA DA BIOCERÂMICA .....	38
<b>4</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	41
4.1	MATERIAIS .....	41
<b>4.1.1</b>	<b>Dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>):</b> .....	41
<b>4.1.2</b>	<b>Amido de milho:</b> .....	41
<b>4.1.3</b>	<b>Defloculante</b> .....	42
4.2	METODOLOGIA.....	42
4.3	CARACTERIZAÇÃO .....	48
<b>4.3.1</b>	<b>Perda de Massa</b> .....	48
<b>4.3.2</b>	<b>Retração Linear</b> .....	49
<b>4.3.3</b>	<b>Retração Volumétrica</b> .....	49
<b>4.3.4</b>	<b>Porosidade Aparente, Densidade e Absorção</b> .....	50
<b>4.3.5</b>	<b>Morfologia dos poros</b> .....	51

4.3.6	<b>Ensaio por Líquido Penetrante</b> .....	52
4.3.7	<b>Resistência Mecânica</b> .....	53
5.	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	55
5.1	RESULTADOS DA ETAPA 1 .....	55
5.1.1	<b>Integridade física das amostras</b> .....	55
5.1.2	<b>Retração Diametral</b> .....	56
5.1.3	<b>Porosidade Aparente, Densidade e Absorção</b> .....	59
5.2	RESULTADOS DA ETAPA 2 .....	61
5.2.1	<b>Integridade Física</b> .....	61
5.2.2	<b>Perda de Massa</b> .....	62
5.2.3	<b>Retração</b> .....	64
5.2.4	<b>Porosidade Aparente, Densidade e Absorção</b> .....	67
5.2.5	<b>Morfologia dos Poros</b> .....	73
5.2.6	<b>Ensaio de Líquido Penetrante</b> .....	80
5.2.7	<b>Resistência Mecânica</b> .....	81
6.	<b>CONCLUSÕES</b> .....	84
7.	<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS</b> .....	86
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	88

## 1 INTRODUÇÃO

A demanda por biomateriais vem crescendo continuamente. Segundo dados do IBGE (2013), a esperança de vida ao nascer do brasileiro vem crescendo continuamente, principalmente após a década de 40 (quarenta). Somente nesta última década (período 2000/2010) esta taxa teve um acréscimo de três anos e dez dias; sendo que, no período de 2011 a 2012, este índice apresentou um acréscimo de cinco meses e doze dias. O aumento da expectativa de vida do homem e o conseqüente aumento da população idosa, aliado a fatores diversos como o alto índice de acidentes; geram a necessidade de novas alternativas para reparo e substituição de tecidos vivos que são submetidos a traumas, patologias e fraturas, dentre outros.

A busca pelo desenvolvimento de novos materiais sintéticos compatíveis com o corpo humano, que possam se apresentar efetivos como reposição óssea, é de grande importância. Os avanços na área dos implantes oferecem melhores custos no tratamento efetivo e melhoria da qualidade de vida dos pacientes (CGEE, 2010; RIBEIRO, 2008).

As cerâmicas porosas, biocompatíveis, tem se apresentado como uma excelente alternativa na busca de um suporte inerte a ser implantado no corpo humano (KAWACHI, 2000; OLIVEIRA, 2010; RIBEIRO, 2008). Para que uma cerâmica possa ser usada como biomaterial, ela deve possuir propriedades como biocompatibilidade, porosidade específica, tamanho e formato de poros também específicos e adequados, distribuídos homogeneamente na peça produzida.

A formação de poros interligados tridimensionalmente no material cerâmico de implante é essencial, uma vez que ele permite a fixação e proliferação de tecido ósseo novo, além de facilitar o transporte de fluidos pelo material. (RIBEIRO, 2008).

Todavia, as cerâmicas porosas têm como desvantagem a sua baixa resistência mecânica, uma vez que a presença de poros facilita a propagação catastrófica de trincas, levando à ruptura da peça (ACCHAR, 2010; CALLISTER, 2011; VAN VLACK, 1973). Neste sentido, o controle da formação de poros e a obtenção de uma porosidade específica no material são

necessários a fim de que se produza um biomaterial eficiente e com resistência mecânica adequada ao fim a que se destina (KAWACHI, 2000, RIBEIRO, 2008).

A técnica de conformação por consolidação de amido tem se mostrado bastante eficiente no controle de porosidade. Esta técnica permite não só a produção de um biomaterial com gradientes de porosidade, como também a conformação de peças de geometrias complexas e resistência mecânica desejável (GREGOROVÁ, 2006; GREGOROVÁ, 2011).

Dentre os materiais destinados à utilização como biomaterial, o dióxido de Titânio ( $\text{TiO}_2$ ) é um dos que mais despertam o interesse da comunidade científica. Isso ocorre primeiro pela sua já conhecida característica de biocompatibilidade e também devido à sua capacidade de esterilização quando devidamente estimulado por radiação ultravioleta (ABURAYA, 2011).

Este trabalho visou a produção de cerâmicas porosas de dióxido de titânio voltadas para emprego biomédicos. Para isso foram produzidas e caracterizadas peças cerâmicas de dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) pelo método de conformação por consolidação de amido de milho.

. Para tanto, foram confeccionados amostras com diferentes teores de sólidos( 40% e 50%) e com teores de amido variando de 10 a 50%. Peças de  $\text{TiO}_2$  produzidas a partir de suspensões contendo 10%, 20%, 30%, 40% e 50% de amido de milho fração na massa foram conformadas e então pré-sinterizadas a  $1200^\circ\text{C}$  e sinterizadas numa primeira etapa a  $1500^\circ\text{C}$  e numa segunda etapa a  $1400^\circ\text{C}$ ; todos com patamar de duas horas.

As diferentes composições obtidas foram caracterizadas por meio de medidas de porosidade de acordo com o princípio de Arquimedes, além da determinação da retração linear, perda de massa e de densidade. Foram também realizadas análises microscópicas no intuito de se caracterizar a morfologia dos poros; enquanto que a avaliação da resistência mecânica do material foi realizada por meio do ensaio de flexão de três pontos.

Pode-se, ao final deste estudo, avaliar a eficiência da técnica de conformação por consolidação de amido na obtenção de cerâmicas porosas com porosidade específica para fins biomédicos e compreender a influência dos parâmetros envolvidos durante a etapa de processamento nas

características e propriedades finais do produto, além de otimizar as condições de processamento.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

Este projeto teve como principal objetivo investigar e otimizar os parâmetros que afetam o processo de conformação de titânia por consolidação com amido para a obtenção de porosidade específica para emprego como biomaterial.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Obtenção de cerâmica porosa de dióxido de titânio com características específicas para emprego como biomateriais,
- Caracterização da densidade real durante o processamento, ou seja: caracterização de densidade real do corpo à verde, do corpo pré-sinterizado e do corpo sinterizado.
- Caracterização do material pré-sinterizado e o sinterizado obtido quanto a perda de massa e a retração.
- Caracterização do material obtido quanto a sua porosidade aparente, densidade relativa e absorção, por meio de ensaio baseado no princípio de Arquimedes.
- Avaliação da morfologia dos poros por meio de microscopia eletrônica de varredura.
- Avaliação da permeabilidade do material por meio de ensaio de líquido penetrante.
- Caracterização da resistência mecânica do material por meio do ensaio de flexão de três pontos,
- Avaliação da influência do teor de sólido na suspensão na obtenção das características finais,
- Avaliação da influencia do amido na obtenção da porosidade,
- Avaliação da influência do amido na resistência mecânica do produto final.

- Avaliação da eficiência da técnica de conformação por consolidação de amido de milho para a produção de cerâmicas porosas de dióxido de titânio para fins biomédicos.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1. BIOMATERIAIS

Biomateriais são materiais que, durante um período de tempo indeterminado, são empregados como um todo ou parte integrante de um sistema para tratamento, ampliação ou substituição de quaisquer tecidos, órgãos ou funções corporais (KLEIN, 2001). Ou ainda, segundo Oliveira, 2010: “biomaterial é qualquer substância ou combinação de substâncias; naturais ou não, que não sejam drogas ou fármacos, utilizados em aplicações biomédicas e que interagem com sistemas biológicos, que tratam, aumentam ou substituem quaisquer tecidos, órgãos ou funções do corpo”.

A utilização dos biomateriais já vem acontecendo há muitos anos; olhos, orelhas e narizes artificiais foram encontrados em múmias egípcias. Hoje em dia, a prática médica utiliza um grande número de dispositivos e implantes. Biomateriais em forma de implantes como: sutura, placas de fixação, implantes de quadris, ligamentos, enxertos vasculares, válvulas cardíacas, lentes intraoculares, implantes dentários, entre outros; e dispositivos médicos como marca-passos, biossensores, coração artificial, tubos sanguíneos etc.; são amplamente utilizados para repor e/ou restaurar a função do órgão ou tecido traumatizado ou degenerado, para ajudar na cura, melhorar a função, corrigir anomalias e assim melhorar a qualidade de vida do paciente (ANDRADE, 2006; KAWACHI, 2000).

Como característica imprescindível, estes materiais empregados em implante devem ser biocompatíveis, ou seja, não devem produzir substâncias tóxicas e devem ser compatíveis com o tecido do corpo, não causando assim efeitos nocivos no local de implante ou no sistema biológico (CALLISTER, 2011). Mas para que um material possa ser aceito clinicamente ele deve, além de ser biocompatível, também deve atender a outros requisitos como biofuncionalidade, ou seja, deve ter características adequadas para cumprir uma determinada função. Além disso, o material não deve causar resposta biológica descontrolada de degradação do implante e também deve ter a capacidade de ser esterilizável (GALDINO, 2011).

Há uma grande diversidade de biomateriais empregados em implantes, os quais se diferenciam em função de aspectos, como a forma de aplicação do produto, a forma de contato, tempo de permanência no organismo e em função do material utilizado para fabricação. Estes materiais devem apresentar um conjunto de propriedades físicas, químicas e biológicas que permitam desempenhar a função desejada, além de estimular uma resposta adequada dos tecidos vivos (OLIVEIRA, 2010; RAMIRES, 2002).

Quanto à sua origem, os biomateriais empregados em implante se classificam em: naturais ou artificiais. Dentre os biomateriais naturais, também chamados de biológicos, existem os autógenos (ou autólogos), os homógenos (ou homólogos) e os heterógenos (ou heterólogos ou ainda xenógenos). Biomateriais autógenos são aqueles provenientes do próprio indivíduo ao qual será destinado. Os homógenos são aqueles provenientes de outros indivíduos da mesma espécie. Já os heterógenos são materiais orgânicos provenientes de indivíduos de outras espécies (CAMILO, 2006). De uma maneira geral estes biomateriais de implantes apresentam como desvantagens uma maior incidência de enfermidades no sítio doador e além disso apresentam tamanho limitado do material passível de doação (OLIVEIRA, 2010).

A demanda por biomateriais artificiais (ou sintéticos) a serem utilizados na reparação e/ou substituição óssea vem crescendo continuamente impulsionado principalmente pelo aumento da população idosa e pelo alto índice de acidentes. Estes biomateriais artificiais tem se apresentado como uma boa alternativa aos enxertos ósseos, pois eles não danificam tecidos saudáveis, não aumentam os riscos de contaminações virais e bacteriana, possuem capacidade de armazenamento, apresentam facilidade de esterilização além da sua ilimitada disponibilidade (OLIVEIRA, 2010). Já os biomateriais artificiais tem sido largamente utilizados aplicações diversas. A Tabela 1 trás exemplos de diversas aplicações clínicas destes materiais.

Tabela 1 - Aplicações clínicas dos biomateriais.

BIOMATERIAL	VANTAGENS	DEVANTAGENS	APLICAÇÕES
<b>Polímeros:</b> polietileno PTFE Poliéster Poliuretano PMMA Silicona <b>Metais e Ligas:</b> Aço inoxidável Liga de titânio Liga de cobalto-cromo	Elasticidade, fácil fabricação, baixa densidade  Alta força de tensão, alta resistência ao desgaste, energia de deformação alta	Baixa Resistência mecânica, degradação dependente do tempo  Baixa biocompatibilidade, corrosão em meio fisiológico, perda das propriedades mecânicas com tecidos conectivos moles, alta densidade  Baixa força de tensão, baixa resistência mecânica, baixa elasticidade, alta densidade	Suturas; artérias; veias; maxilofacial (nariz, orelha, maxilar, mandíbula, dente); cimento, tendão artificial; oftalmologia. Fixação ortopédica (parafusos, pinos, placas, fios, hastes); implantes dentários.  Ossos, juntas, dentes, válvulas, tendões, vasos sanguíneos e traquéias artificiais
<b>Cerâmicas e Vidros:</b> Alumina zircônia carbono fosfato de cálcio porcelana vidros bioativos. <b>Compósitos:</b> Fibra de carbono-resinactermofixa; fibra de carbono-carbono; fosfato de cálcio-colágeno	Boa biocompatibilidade, resistência à corrosão, inercia, alta resistência à compressão  Boa biocompatibilidade, inércia, resistência à corrosão, alta força de tensão	Material de fabricação incompatível	Válvula cardíaca artificial (carbono ou grafite pirolítico), implantes de juntas de joelho (Fibra de carbono reforçada com polietileno de alta densidade).

Fonte: (adaptado de Kawachi, 2000)

Quanto ao fim, estes biomateriais podem ser usados para a substituição dos tecidos moles, para a substituição dos tecidos duros ou como material para o sistema cardiovascular (CAMILO, 2006). Quanto à resposta biológica causada pelo material no tecido hospedeiro, estes biomateriais podem ser classificados em bioinertes, bioativos, biotoleráveis e biodegradáveis ou bioabsorvíveis (GALDINO, 2011).

Apesar de ser ainda utilizado, o termo bioinerte é inadequado quando se fala em material de implante; uma vez que não existe material implantado em tecido vivo que possa ser totalmente inerte. Todo material induz algum tipo de resposta do tecido hospedeiro (KAWACHI, 2010). Nesta classificação estão os

materiais que causam resposta interfacial mínima ou quase nula nos tecidos, que não resulta na ligação ou na rejeição do tecido hospedeiro, formando uma fina camada fibrosa não aderente ao redor do material. A resposta induzida pelos materiais bioinertes e biotoleráveis, em relação ao tecido ósseo, é a encapsulação do implante por uma camada de tecido fibroso não aderente, o que dificulta a interação direta entre implante e tecido, podendo levar à instabilidade e falha; porém, nos materiais inertes a formação desta camada é mínima, praticamente inexistente, não comprometendo assim a ancoragem do material. O material não libera nenhum tipo de componente ou o faz em quantidades mínimas. A quantidade de células fagocitárias, ou seja, células com a capacidade de englobar partículas sólidas, na interface é mínima, a resposta fagocitária é passageira e uma fina cápsula se forma após a colocação do implante. Geralmente este envoltório é praticamente imperceptível (CAMILO, 2006). São exemplos de materiais bioinertes o dióxido de titânio, a zircônia e a alumina (CAMILO, 2006; RAMIRES, 2002).

Os materiais biotoleráveis são aqueles tolerados pelo organismo, assim como os bioinertes, porém eles formam uma espessa camada de tecido fibroso no seu entorno isolando os tecidos adjacentes. Quanto mais espessa a camada fibrosa formada, maior é a intolerância do organismo quanto ao material implantado. São usados como material biotolerável tanto os polímeros sintéticos assim como a maioria dos metais.

Os materiais bioativos são capazes de interagir intimamente com o tecido vivo sem a formação de tecido fibroso. Uma resposta biológica específica na interface com o tecido vivo possibilita a formação de uma ligação química entre o material e o próprio tecido vivo, ligação chamada de bioadesão. No caso de implantes para formação óssea, estes materiais apresentam uma similaridade química com a parte mineral óssea. Isto faz com que os tecidos ósseos se liguem à estes materiais permitindo a osteocondução, que é direcionamento e condução do crescimento ósseo em sua superfície. São exemplos de materiais bioativos as vitrocerâmicas à base de fosfato de cálcio, a hidroxiapatita e os compostos de fosfato de cálcio (CAMILO, 2006; RAMIRES, 2002).

Já os biomateriais reabsorvíveis são aqueles que, após um determinado tempo são degradados, solubilizados ou fagocitados pelo organismo. São

exemplos de materiais reabsorvíveis as cerâmicas  $\alpha$ -tricálcio fosfato ( $\alpha$ -TCP),  $\beta$ -tricálcio fosfato ( $\beta$ -TCP), hidroxiapatita sinterizada ( $\mu$ -HAp), tetracálcio fosfato (TTCP), octacálcio fosfato (OCP), etc.

Idealmente, o biomaterial utilizado como substituto ósseo deve propiciar adequada formação óssea no sítio de implante e para isso é necessário que ocorram três tipos de fenômenos osteogênicos, relacionados ao crescimento ósseo: a osteoestimulação, a osteoindução e a osteocondução. A osteoestimulação corresponde à formação de novo osso a partir de osteoblastos (células formadoras de osso) derivados do próprio material de enxerto. A osteoindução é a habilidade do material para estimular a migração de células indiferenciadas e induzir a sua diferenciação em osteoblastos ativos no sítio de implantação. Já a osteocondução é a capacidade do material de direcionar ou conduzir o crescimento ósseo em sua superfície (HEIMANN, 2013; OLIVEIRA, 2010; SANTOS, 2002).

A capacidade de osteocondução do material de implante depende diretamente da morfologia do material, sendo definida pelo tipo de estrutura; sua porosidade assim como pelo tamanho de seus poros. Quanto maior a similaridade entre a morfologia dos poros do implante e o tecido ósseo hospedeiro, maior as chances de sucesso do implante (OLIVEIRA, 2010; SIMÕES, 2007).

Na escolha do material de implante alguns cuidados devem ser observados:

- O material não deve desencadear resposta inflamatória no tecido hospedeiro;
- O tempo de degradação do material deve permitir a ocorrência do processo de regeneração ou cura do sítio lesado,
- O material deve apresentar propriedades mecânicas adequadas a sua utilização;
- As variações físicas do material, decorrentes da sua degradação, devem ser compatíveis com o processo de regeneração ou de restabelecimento do local do implante,
- A degradação do material não deve gerar produtos tóxicos, e seu produto deve ser facilmente metabolizado e liberado do corpo.

Além disto, o material de implante deve possuir características específicas tais como: biocompatibilidade e uma estrutura adequada, que possa servir de suporte para a neoformação óssea (HEIMANN, 2013; OLIVEIRA, 2010).

No entanto, a escolha do material a ser utilizado no implante ainda é um desafio a ser vencido pela engenharia do tecido ósseo (AMINI, 2012; CUNHA, 2012). Segundo Cunha (2012), ainda não há um material estudado que tenha similaridade físico-química com o tecido ósseo que permita ao mesmo tempo a reparação e regeneração do tecido ósseo e que apresente ao mesmo tempo, resistência mecânica que atenda à todas as solicitações clínicas. Amini (2012) afirma que não há ainda o material único que reúna em si todas as características necessárias para a sua utilização como implante; ou seja, um material com alto potencial osteogênico e osteoindutor, que apresente segurança biológica, que não apresente restrição quanto ao tamanho, que seja de acesso fácil aos cirurgiões, que tenha baixo custo, fácil armazenamento e longa vida útil.

Porém, as cerâmicas, tanto as naturais como as sintéticas, tem se apresentado como uma excelente opção como biomaterial de implante, pois possuem diversas vantagens para a utilização em substituição ao tecido ósseo, tais como: semelhança estrutural ao componente inorgânico do osso, biocompatibilidade, capacidade de osteocondução e não possuem proteínas em sua composição, o que proporciona ausência de resposta imunológica, diminuindo o risco de rejeição pelo organismo; além de que possuem um alto tempo de degradação no organismo, permitindo a remodelação óssea no local de implante (OLIVEIRA, 2010).

O dióxido de titânio tem sido objeto de estudo na área dos biomateriais cerâmicos pelo conjunto de características que apresenta; tais como: baixo custo, facilidade de obtenção, não toxicidade, ação bactericida e propriedades biocompatibilidade. O dióxido de titânio desperta interesse na comunidade científica também pela sua capacidade de esterilização quando devidamente estimulado por radiação ultravioleta, com comprimento de onda aproximadamente igual à radiação emitida pelo sol (SANTANA, 2005).

### 3.1.1 O Dióxido de Titânio (TiO<sub>2</sub>)

O titânio (Ti) é o nono elemento mais abundante da Terra (GALDINO, 2011). É um elemento que possui uma forte afinidade por oxigênio, fazendo com que a maior parte ocorra na forma de óxido. Exposto ao ar, o titânio oxida-se facilmente em dióxido de titânio, TiO<sub>2</sub>. O dióxido de titânio, também chamado de titânia, é um sólido branco utilizado como pigmento opacificante em tintas, papéis, tecidos, plásticos e outros materiais (GALDINO, 2011; SALEIRO, 2010).

De uma maneira geral, o dióxido de titânio possui uma densidade média de 4,25 g/cm<sup>3</sup>, limite de cisalhamento variando entre 69 e 103 MPa, módulo de Young de aproximadamente 283 GPa. Possui ponto de fusão em torno de 1855°C e suas ligações são predominantemente iônicas. À temperatura de 200°C, os microporos formados tem diâmetro em variando de 6 a 10 Å. A partir de 600°C de temperatura, obtem-se partículas menores, com microporos apresentam diâmetros que variam de 20 a 50 nm, com os poros já colapsados (SANTOS, 2002).

O óxido de titânio ocorre naturalmente em diversos minerais e se apresenta em três formas cristalográficas: o rutilo e anatase, com estrutura tetragonal e a *brookita*, com estrutura ortorrômbica (ABURAYA, 2011; GALDINO, 2011; SALEIRO, 2010).

Na temperatura ambiente e pressão atmosférica o óxido formado é a anatase. Em altas temperaturas, o rutilo permanece como estrutura mais estável. A transformação de anatase para o rutilo ocorre de maneira irreversível (ABURAYA, 2011; GALDINO, 2011; SALEIRO, 2010).

Tanto na estrutura da anatase quanto na estrutura do rutilo o átomo de titânio está ligado a seis átomos de oxigênio formando um octaedro com leves distorções. Os comprimentos das ligações são similares, no entanto, na estrutura da anatase se observa uma maior distorção nos ângulos de ligação. Portanto, o anatase apresenta uma estrutura mais aberta, conseqüentemente ocupa um volume maior e apresenta menor densidade (GALDINO, 2011; SALEIRO, 2010). Sendo que a anatase apresenta densidade teórica de 4,23 g/cm<sup>3</sup> e o rutilo apresenta densidade teórica de 3,83 g/cm<sup>3</sup> (PINHEIRO, 2012).

Um modelo das formas cristalográficas da brookita, da anatase e do rutilo é mostrado na Figura 1.

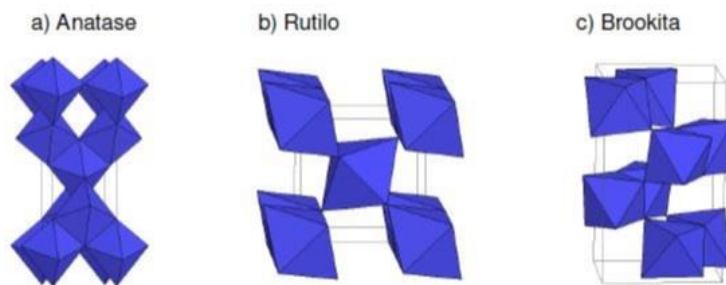


Figura 1 - Estruturas Cristalinas do  $\text{TiO}_2$

Fonte: Oliveira, 20011.

Disponível: <https://repositorio.ufsc.br/bitstream/handle/123456789/95913/289236.pdf?sequence=1>

Na brookita, a estrutura é bem mais complicada, onde o octaedro divide tanto as arestas quanto os vértices. Das três formas cristalográficas esta é a que apresenta o menor fator de empacotamento e, portanto a menor densidade. Dessa forma, a tendência rutilo-anatase-brookita é de sempre diminuir simetria (PINHEIRO, 2012).

Termicamente, pode-se dizer que a fase rutilo é a mais estável em altas temperaturas enquanto que a brookita e a anatase são obtidas em temperaturas mais baixas. Vários trabalhos mostraram que por volta de  $800^\circ\text{C}$  a anatase sofre uma mudança de fase formando o rutilo (PINHEIRO, 2012).

Vários estudos vêm discutindo a transformação de fase anatase-rutilo; porém, não há uma temperatura definida para esta transformação. A temperatura na qual essa transformação ocorre depende de muitos fatores: desde o método de preparação, o tamanho de partícula, a área superficial do pó, impurezas presentes, etc. Dados experimentais apresentaram temperatura de transição anatase-rutilo variando de  $350^\circ\text{C}$  a  $1175^\circ\text{C}$  (SALEIRO, 2010), no entanto é comum aceitar, de modo geral, que essa transição ocorra na temperatura de  $850^\circ\text{C}$  (PINHEIRO, 2012).

Anteriormente, a titânia era procurada pela sua boa resistência mecânica e por sua baixa densidade. Hoje, pesquisadores na área da medicina e da odontologia têm desenvolvido estudos com esses materiais, por considera-los como um bom material para próteses e implantes intraósseo, devido tanto a sua similaridade com o tecido ósseo a ser substituído, assim como por suas

reconhecidas características como: baixa densidade, baixa reatividade e também pela sua capacidade de esterilização quando submetido à radiação ultravioleta (ABURAYA, 2011; SANTOS, 2002).

Vale ressaltar que a performance do dióxido de titânio pode ser melhorada a partir da alteração da sinterização do pó, sendo que a densidade tem correlação com a temperatura de sinterização. Esta variação na temperatura de sinterização promove também alterações no tamanho do grão, influenciando diretamente nas propriedades mecânicas dos materiais produzidos a partir dele (SANTOS, 2002).

A grande maioria dos implantes à base de titânio comercialmente puro apresenta sobre a sua superfície, uma camada de titânia formada espontaneamente, dificultando sua interação com o tecido vivo. Um implante necessita de uma estrutura superficial micromorfológica (rugosidade e porosidade), não só para assegurar a ancoragem mecânica do osso na superfície, mas também para ativar a osseointegração. Assim sendo, muitas pesquisas buscaram essa superfície estrutural depositando uma camada de titânia, muito mais reativa. Tudo isto faz do dióxido de titânio um material de interesse, onde a comunidade científica de uma maneira geral, busca conhecer suas propriedades para fins biológicos (BRITO, 2004).

### 3.2. POROSIDADE NO MATERIAL CERÂMICO

No processamento do material cerâmico, ou por efeito de pressão e/ou por temperatura na massa cerâmica, as partículas passam por agregação e aglomeração, buscando um rearranjo mais eficiente e estável, denominado de empacotamento; entretanto, é impossível um empacotamento perfeito. Assim, surgem os vazios entre as partículas formam uma rede de poros, à qual chamamos de porosidade. A estrutura final desta rede de poros vai depender do tamanho das partículas, da forma das partículas e da maneira que as partículas constituintes estão distribuídas (VAN VLACK, 1973).

Poros, por definição, são cada um dos interstícios (espaços abertos entre partículas) hipotéticos entre as moléculas dos corpos. A porosidade pode ser definida como a fração de volume de poros presentes. Em uma peça

compactada de pó, a porcentagem que expressa o volume de vazios,  $V_v$ , em um sólido, pode ser utilizado para definir a porosidade. A equação 1 expressa esta definição.

$$P (\%) = \frac{V_v}{V_v + V_s} \times 100 \quad (1)$$

Em que:

$V_v$  é o volume de vazios, ou ainda o volume não ocupado por sólidos;

$V_s$  é o volume de sólidos e

$V_v + V_s$  representa o volume total da peça. (GALDINO, 2011).

Quanto ao tamanho, a IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) classifica os poros conforme apresentado na Tabela 2.

Tabela 2 - Classificação Quanto ao tamanho de poro conforme IUPAC.

CLASSIFICAÇÃO	DIÂMETRO	
Microporo	$\emptyset < 20\text{Å}$	ou $\emptyset < 2\text{nm}$
Mesoporo	$20\text{Å} < \emptyset \leq 500\text{Å}$	ou $2\text{nm} < \emptyset \leq 50\text{nm}$
Macroporo	$\emptyset > 500\text{Å}$	ou $\emptyset > 50\text{nm}$

Fonte: IUPAC, adaptado de BRITO, 2004.

Disponível: <http://mtc-m17.sid.inpe.br/col/sid.inpe.br/mtcm17/2012/07.18.16.04/doc/>

É importante distinguir entre vazios intrapartículas e interpartículas de sólidos porosos. Uma rede de macroporos (poros com diâmetros maiores que 50 nm) é formada por interstícios entre partículas, que são contínuos e se estendem pelo sólido. Os poros intrapartículas são tipicamente dos tamanhos de microporos (diâmetro de poros menores que 2 nm) e mesoporos (diâmetro de poros entre 2nm e 50 nm). Os poros intrapartículas, muito pequenos, comumente dão uma contribuição maior para a área superficial do sólido, enquanto que o vazio interpartícula tem maior influência no volume total de vazios (GALDINO, 2011).

Por outro lado, a porosidade pode ser classificada quanto à forma do poro. Tanto o material poroso pode apresentar poros abertos, que são

interstícios ligados à superfície; como os fechados, que são poros internos sem acesso ao exterior.

Os poros também se diferenciam por suas formas em que se apresentam e também pelo tamanho. A Figura 2 mostra, esquematicamente, os diversos tipos de poros quanto à forma (BRITO, 2004).

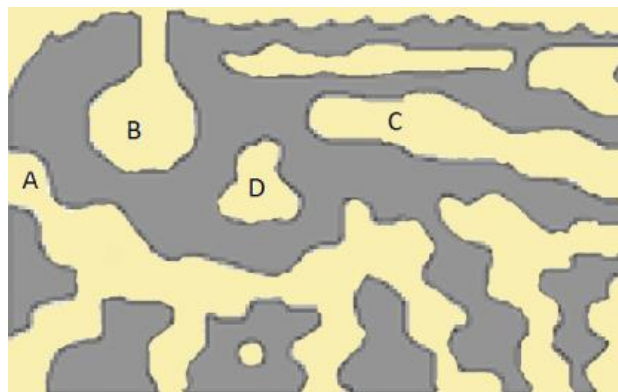


Figura 2 - Seção ilustrativa de um sólido poroso: (a), (b) e (c) são poros abertos; (d) é um poro fechado; (a) são poros interconectados.

Fonte: [http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S010040422007000200039](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S010040422007000200039)

Os tipos de porosidade (aberta e fechada) podem ser utilizados para descrever um sólido. Como os poros fechados, ou “cegos”, usualmente não podem ser detectados, a porosidade geralmente é caracterizada como aberta, ou aparente, o que descreve aqueles poros que têm contato com a superfície. Deve ser enfatizado que a porosidade final ou total inclui tanto poros abertos quanto fechados.

A porosidade aparente quando comparada à porosidade fechada, é mais importante porque ela afeta, diretamente, certas propriedades como permeabilidade, impermeabilidade ao vácuo e disponibilidade de superfície para reações catalíticas. Os poros fechados têm pouco ou nenhum efeito nessas propriedades por causa da sua falta de acessibilidade (GALDINO, 2011).

O número de poros abertos, assim como suas formas e tamanhos, contribuem para as características de permeabilidade e resistência mecânica do produto acabado (GALDINO, 2011).

Para descrever uma estrutura porosa, além de se considerar a geometria (tamanho e forma) dos poros e a topologia da rede de poros, deve-

se saber que nem a forma nem o tamanho dos poros serão uniformes ao longo do sólido (GALDINO, 2011).

A porosidade no material cerâmico tem grande influência na condutividade térmica, na condutividade elétrica, na densidade e na resistência mecânica do material. O aumento do volume de poros irá, na maioria das circunstâncias, resultar em redução da condutibilidade térmica. Por isso, muitas cerâmicas que são usadas para isolamento são porosas. A transferência de calor através de poros é ordinariamente lenta e ineficiente. Poros internos normalmente contém ainda ar, que tem uma baixa condutibilidade térmica. Também a convecção gasosa dentro dos poros é ineficiente (CALLISTER, 2011; VAN VLACK, 1973).

A presença dos poros em cerâmicas é decorrente das condições do processamento usualmente empregadas e pode ter consequências positivas ou não em relação ao desempenho desses materiais. Quando controlada, a porosidade é essencial para o desempenho dos biomateriais usados em implantes (RIBEIRO, 2008) e também para o desempenho de filtros, materiais isolantes, membranas, materiais para sistemas energéticos, materiais com funções espaciais, dentre outros (SANTANA, 2005).

A estrutura dos poros nos corpos cerâmicos está ligada à sua aplicação. Para as cerâmicas usadas como isolantes térmicos é desejável uma estrutura com poros fechados, pois, estes dificultam a propagação do calor. Porém, para aplicações em implantes, é desejável que este biomaterial possua uma porosidade aberta, ou seja, poros interconectados, que permitam a integração com o tecido biológico (RIBEIRO, 2008).

A introdução de poros nos materiais cerâmicos ocasiona, entretanto, a redução da resistência mecânica e dos módulos elásticos. Além disso, a maioria dos processos de obtenção de cerâmicas porosas proporciona corpos com trincas e defeitos que podem progredir para uma fratura frágil, levando o material a ruptura. Esses defeitos que podem ser poros, inclusões, grãos grandes, heterogeneidade na amostra, entre outros, que ocasionam concentração de tensão (ACCHAR, 2010).

Sabe-se que, para aplicação em membranas ou para engenharia de tecidos, os materiais necessitam conter uma determinada porosidade onde os poros devem ser comunicantes e, nestes casos, as junções entre estes

acabam por acentuar ainda mais o estado de concentração de tensão. Assim, a cerâmica porosa é considerada um material de baixa resistência mecânica, já que cada poro é um concentrador de tensão (ACCHAR, 2010).

### **3.2.1 A Porosidade das biocerâmicas**

A porosidade dos materiais cerâmicos utilizados em implantes é uma característica importante destes biomateriais. Apesar do aumento da porosidade diminuir a resistência mecânica do material isoladamente, a existência de poros com dimensões e interconectividade adequadas é essencial, pois pode favorecer o crescimento do tecido através deles, fazendo com que ocorra um forte entrelaçamento do tecido com o implante, aumentando, por consequência, a resistência do material *in vivo*. Também quanto maior é a área superficial do implante e, portanto maior a área de contato com o tecido hospedeiro; maior é a resistência da interface, o que diminui a mobilidade do implante, diminuindo assim as chances de respostas inflamatórias. (CUNHA, 2013; KAWACHI, 2000)

No caso dos materiais para implante, a porosidade e a interconectividade dos poros cerâmicos, assim como a sua rugosidade superficial são importantes porque permitem o ancoramento mecânico do material no local a ser implantado e promovem o crescimento celular, bem como induz as células a produzirem componentes da matriz extracelular (AMINI, 2012; CORBI, 2010; CUNHA, 2012; KAWACHI, 2000; OLIVEIRA, 2010; SANTOS, 2002; TRECCANI, 2013).

A invasão do tecido ósseo em implantes porosos é afetada pela geometria e osteocondutividade do substrato. Em geral, o tamanho dos poros é o fator limitante para a osteocondução ser efetiva e atingir o centro do implante. Muitos materiais porosos existentes no mercado apresentam porosidade elevada, porém, sem comunicação dos poros, o que inviabiliza o crescimento de tecido no interior do implante. Também, a presença de canais contínuos não é desejável, pois não permitem a migração de células e a vascularização que é essencial para a formação do tecido novo (RIBEIRO, 2008).

A literatura preconiza valores ótimos de diâmetro de poro que caracterizam uma porosidade ideal para fins de implantes porosos biomédicos. O implante poroso deve ter tamanho de poros suficientemente grande para o desenvolvimento do osso mineralizado. Os valores preconizados pelos estudos a respeito do assunto têm apresentado algumas variações; porém, de uma maneira geral, são tidos como valores ótimos os tamanhos de poros em torno de 100µm a 400µm, conforme Ribeiro (2008); ou ainda conforme Oliveira (2010): de 200 a 400 µm.

Para aplicações odontológicas de uma maneira geral, são considerados valores ótimos uma porosidade que apresente a maior parte de seus poros entre 150 e 350 µm; contendo ainda microporos com diâmetros inferiores a 5 µm. Sendo que, para o tratamento de defeitos ósseos periodontais melhores resultados de integração óssea são obtidos com a presença de poros com diâmetros variando entre 300 e 355 µm. Valores de tamanho de poros superiores à essa variação não reagem completamente com o tecido ósseo e são circundados por tecido fibroso. Já, valores muito menores causam resposta inflamatória no tecido hospedeiro, prejudicando assim, a regeneração óssea (CORBI, 2010).

A interconexão destes poros também desempenha papel fundamental no processo de formação óssea, pois determina as propriedades de permeabilidade do material, permitindo a migração e a proliferação dos vasos sanguíneos, que são condições para o crescimento tecidual ósseo. Além disto, este processo de vascularização fornece os nutrientes e coordena a atividade das células ósseas e a sua migração para o sítio implantado (CUNHA, 2012; OLIVEIRA, 2010). Quanto maiores forem as ligações de conexão entre os poros, melhor é o acesso pelos fluidos corpóreos, favorecendo atividade de osteoblastos, nova formação óssea e posterior reabsorção cerâmica (RIBEIRO, 2008).

Quanto a porcentagem de poros no biomaterial, uma vasta porosidade é interessante para o fim de substituição óssea, pois o corpo humano possui ossos com porosidade que varia de 5%, nos ossos compactos até a porosidade aproximada de 95%, para os ossos esponjosos (SANTOS, 2002).

A porosidade do biomaterial pode ainda definir a velocidade de formação óssea (CORBI, 2010; SANTOS, 2002).

### 3.3. A TÉCNICA DE CONFORMAÇÃO POR CONSOLIDAÇÃO COM AMIDO

Existem diversas técnicas para obtenção de materiais porosos. Porém, o problema crucial das técnicas é como controlar, a partir do processamento, as propriedades finais em termos de estrutura porosa e dimensões dos poros. Processos chamados de “técnicas de conformação direta”, utilizados para a produção de material poroso baseiam-se na obtenção de corpos cerâmicos a partir de suspensão de pós consolidados em moldes impermeáveis. Uma das vantagens da utilização destas técnicas reside na obtenção da homogeneidade do material, promovendo um bom controle na retração durante a fase de sinterização, de forma a se obter as dimensões finais desejadas do produto (GREGOROVA, 2006).

As técnicas de conformação direta também se mostram bastantes eficazes para obtenção de gradientes de porosidade no corpo cerâmico; ou seja, corpos porosos onde a porosidade e/ou tamanho de poros variam ao longo de uma secção. Neste contexto, a grande motivação para o desenvolvimento de materiais com gradiente de porosidade é dominar as variáveis do processamento assegurando um produto final com qualidade e praticamente isento de defeitos indesejáveis (CHANDRADASS, 2009; GREGOROVÁ, 2006).

Várias técnicas podem ser usadas na obtenção das cerâmicas porosas, a saber: *gel casting*, prensagem uniaxial, colagem por barbotina e sedimentação utilizando-se ou não uma segunda fase a ser eliminada na etapa de queima. A conformação por consolidação de amido, ou SCC (“*starch consolidation casting*”), considerada uma técnica de conformação direta, tem sido largamente utilizada na obtenção de corpos porosos (GREGOROVA, 2006; GREGOROVA, 2011).

A SCC é baseada na incorporação de agentes orgânicos, os quais são removidos durante o processo de queima. Neste método, os poros resultantes têm tamanhos e formas relacionados com a morfologia dos agentes orgânicos adicionados. O processo baseia-se na capacidade do amido de inchar e finalmente gelatinizar em água a uma temperatura entre 60-80°C, de modo que os corpos cerâmicos verdes podem ser formados a partir de suspensões em moldes impermeáveis (GREGOROVÁ, 2011).

### 3.3.1. O Amido

A principal vantagem da utilização do amido na técnica de conformação direta consiste na possibilidade de controle do tamanho e formato dos poros a partir da escolha do tipo de amido utilizado no processamento. Os poros obtidos por esta técnica tem tamanho e forma relacionados ao grão amido escolhido). Cabe ressaltar também que a distribuição de tamanho do poro produzido pelo amido, na maioria dos casos, apresenta pequenas variações, permitindo assim um controle eficiente do processo tecnológico (GREGOROVÁ, 2011).

A figura 3 apresenta as micrografias de dois tipos de amido: o amido de milho (a) e o amido de batata (b); que por sua vez, tem diferentes formas de grãos e diferentes distribuição nos tamanhos.

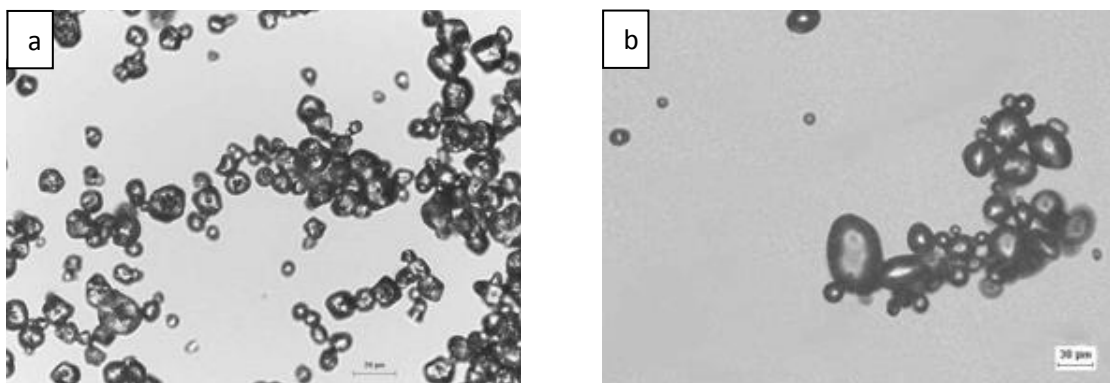


Figura 3 Microscopia óptica dos amidos de milho (a) e batata(b).  
Fonte: FERNANDES, 2008.

Os amidos são biopolímeros naturais obtidos a partir de fontes renováveis, provenientes de diferentes fontes botânicas. O amido é uma reserva de carboidrato existente nas folhas, caules, raízes e frutos de plantas. Os principais tipos de amido comercial são os encontrados no milho, no arroz, na mandioca, no trigo e na batata. Os amidos também são encontrados em cereais como, por exemplo, o centeio e a cevada; em legumes, como ervilhas, lentilhas e feijão; e em frutas como a banana. Todavia, estas fontes estão disponíveis em um número limitado, porém, sua fonte é renovável (GREGOROVÁ, 2011; WEBER, 2009).

Outra vantagem da utilização do amido está na sua pureza química: contém os elementos C, H, e O; com apenas vestígios de outros elementos.

O tamanho e a forma dos grânulos de amido são determinados principalmente pela espécie da planta, mas o meio ambiente (clima, solo) também podem influenciar nesta geometria (GREGOROVÁ, 2011; LEONEL, 2007). A distribuição de tamanho varia com o estágio de desenvolvimento da planta (LEONEL, 2007).

Hoje, as tecnologias modernas de refinação de amido asseguram elevados padrões de qualidade, características (tamanho e forma) e composição mais ou menos constante (GREGOROVÁ, 2011).

O amido é constituído de dois polissacarídeos: a amilose e a amilopectina. A amilose, que confere ao amido as propriedades de gel em suspensão aquosa, é formada por unidades de glicose ( $C_6H_{12}O_6$ ) unidas por ligações glicosídicas  $\alpha$ -1,4 apresentando-se em cadeias lineares com uma estrutura secundária em forma de hélice, conforme apresentado na Figura 4.

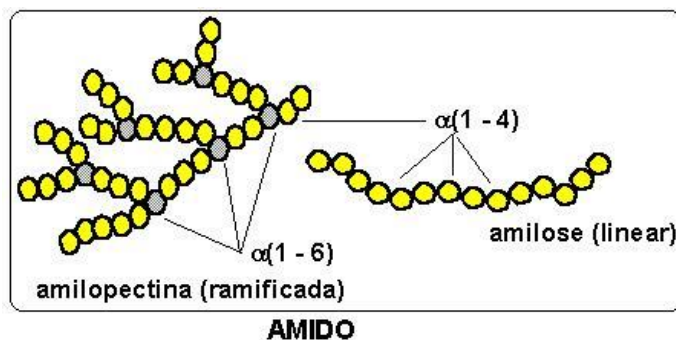


Figura 4 - Desenho Esquemático das cadeias de amilose e amilopectina  
Fonte: [http://www.bioquimica.xpg.com.br/Carboidratos\\_estrutura.html](http://www.bioquimica.xpg.com.br/Carboidratos_estrutura.html)

A molécula de amilose apresenta bastante variação na sua massa molecular dependendo das condições de extração, pois sua cadeia formada por unidades de glicose pode conter de 200 a 2000 unidades (WENG, 2009). As unidades de glicose, que compõem as cadeias poliméricas deixam exposta uma grande quantidade de grupos hidroxila, fazendo com que as partículas de amido sejam fortemente hidrofílicas, ou seja, com grande afinidade com a água. A Figura 5 mostra a estrutura molecular da amilose.

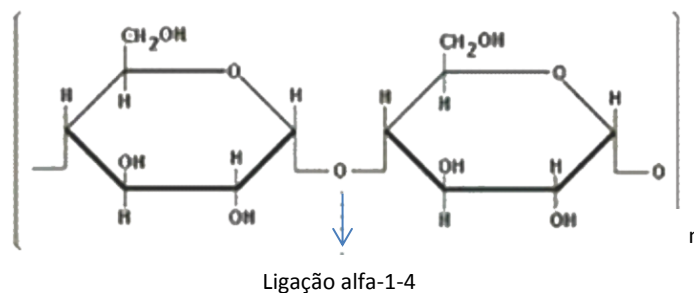


Figura 5 - Fórmula estrutural da amilose.

Fonte: [http://www.fcfar.unesp.br/alimentos/bioquimica/praticas\\_ch/teste\\_amido.htm](http://www.fcfar.unesp.br/alimentos/bioquimica/praticas_ch/teste_amido.htm).

Já a amilopectina, também formada por unidades de glicose, unidas em  $\alpha$ -1,4 e  $\alpha$ -1,6 apresenta-se em cadeias altamente ramificadas, e são conectadas entre si a cada 20 ou 25 unidades de glicose. Possui uma estrutura secundária semelhante à amilose, porém a cadeia é maior e mais irregular. Sua estrutura é mais compacta dificultando a entrada de moléculas como as de água e enzima (Figura 6).

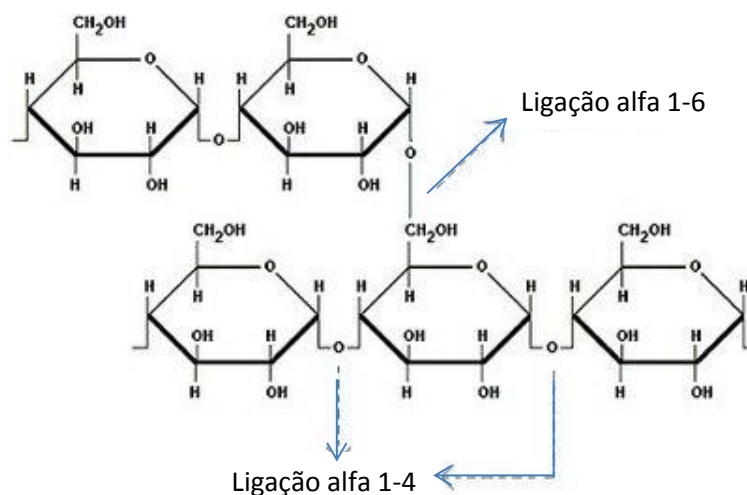


Figura 6 - Fórmula estrutural da amilopectina.

Fonte: <http://biomedicinametodista2009.blogspot.com.br/2009/03/biomoleculas-amidoalbumnina-reagentes.html>

A proporção entre estes polímeros varia de acordo com o tipo do amido e do grau de maturação da planta, influenciando na viscosidade e no poder de gelificação. O grau de maturação, dentro de uma mesma espécie de amido, influencia nesta proporção de amilose e amilopectina (DENARDIN, 2009; FERNANDES, 2008; WEBER, 2009).

Quando os grãos de amido são suspensos em água e submetidos a uma temperatura que aumente gradualmente, os grânulos do amido vão inchando

até que, em uma determinada faixa de temperatura, há o rompimento destes grânulos com destruição da ordem granular e mudanças irreversíveis nas suas propriedades. Este processo de transformação é chamado de gelatinização e ocorre numa determinada faixa de temperatura, também denominado de temperatura de gelatinização. Neste intervalo de temperatura a que são submetidas, as ligações de hidrogênio entre as cadeias de amilose e a amilopectina que se apresentam mais fracas, são rompidas e os grãos de amido nessa região começam a entumescer e a suspensão se torna bastante viscosa. Os grãos de amido sofrem também um rápido e irreversível crescimento pela absorção de água, que resulta em um aumento de tamanho de muitas vezes o original (SANTANA, 2005; WENG, 2009).

A gelificação ocorre durante o resfriamento de uma pasta, quando o polímero forma uma estrutura na forma de uma rede tridimensional. Na gelificação é possível distinguir duas etapas: a separação de fases e a cristalização. Na separação de fases ocorre a segregação das moléculas formando uma rede tridimensional. Na cristalização (ou retrodegradação), as cadeias de polímeros de gel se alinham para formar cristais. Este efeito expulsa a parte do solvente para fora, endurecendo o gel (FRANCO, 2001).

A ampla utilização deste material natural polimérico é baseada na sua capacidade de engrossar, gelatinizar, aderir e formar filmes (GREGOROVÁ, 2011). Estas propriedades podem ser modificadas por tratamento químico, físico ou por ação enzimática de acordo com as características desejáveis para a aplicação específica (CHANDRADASS, 2009). O amido de milho é provavelmente o tipo de amido mais utilizado por causa de seu tamanho intermediário (com diâmetros medianos normalmente em torno de 14  $\mu\text{m}$ ) e uma distribuição no tamanho dos grânulos mais homogênea (GREGOROVÁ, 2011)

### 3.4 A RESISTÊNCIA MECÂNICA DA BIOCERÂMICA

A resistência mecânica de um material é limitada pela sua propensão à ruptura e deformação. Quando submetido a uma tensão externa, o material passa por três estágios: deformação elástica, deformação plástica e a ruptura. Durante o comportamento elástico, o material altera temporariamente, a sua forma e, quando removida a tensão, ele volta a sua forma original. No estágio plástico, o material altera permanentemente a sua forma original, mesmo quando retirada a tensão, porém não se rompe. Já a ruptura pode acontecer de duas formas: ou de maneira dúctil ou de maneira frágil. Na fratura dúctil há deformação permanente e após esta deformação há a ruptura do corpo. Na fratura frágil há rompimento do corpo sem que haja a deformação permanente. De uma maneira geral o material cerâmico apresenta a chamada fratura frágil, pois, o material apresenta pouca ou nenhuma deformação plástica à temperatura ambiente (TONELLO, 2009).

Assim, a principal limitação do material cerâmico deve-se à sua propensão à fratura catastrófica de uma maneira frágil. O processo de fratura frágil consiste na formação e na propagação de trincas através da seção reta do material em uma direção perpendicular à carga aplicada até a sua ruptura. Geralmente a trinca é iniciada por um defeito concentrador de tensão, que pode ser um vazio, inclusões, grãos grandes, a heterogeneidade na amostra, entre outros (ACCHAR, 2010).

Durante a propagação de uma trinca, existe a liberação de energia estocada no material quando ele é elasticamente deformado. Além disso, durante o processo de extensão da trinca, novas superfícies livres são criadas nas faces de uma trinca, que dão origem a um aumento na energia superficial do sistema (ACCHAR, 2010).

No caso das biocerâmicas porosas, os poros atuam como concentradores de tensão e podem levar o material à fratura frágil. Por isso, torna-se importante o conhecimento do comportamento deste material diante da fratura, para um controle eficiente das etapas de produção. O parâmetro de resistência para a avaliação da fratura frágil no material cerâmico é a tensão de ruptura, ou seja, a tensão necessária para causar a ruptura do material (ACCHAR, 2010).

Nos materiais cerâmicos, a tensão de ruptura ou fratura é proporcional a quantidade de defeitos e poros existentes que ocorrem durante o processamento dos materiais, e que são inevitáveis. A tensão de ruptura é influenciada principalmente pelo tamanho dos grãos e pela porosidade do material (ACCHAR, 2010).

Os grãos de maior diâmetro representam as maiores anomalias encontradas na microestrutura. Na região onde prevalecem grãos de menor diâmetro, os defeitos causadores de fratura serão a porosidade residual e o acabamento superficial. Estudos mostram que a resistência mecânica está relacionada inversamente proporcional à porosidade do material (ACHAR, 2006).

O ensaio de flexão de três pontos é bastante utilizado para caracterizar a resistência mecânica em materiais cerâmicos e consiste na aplicação de uma carga crescente em determinado ponto de uma barra de geometria padronizada com conseqüente medida do valor da carga e o respectivo deslocamento (flecha), no caso, a carga necessária para a sua ruptura. Um desenho esquemático deste ensaio é mostrado na Figura 7.

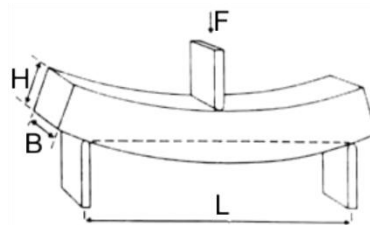


Figura 7 - Desenho esquemático do ensaio de flexão de três pontos.  
Fonte: <http://www.poliuretanos.com.br/Cap8/8125Compressao.htm>

E a tensão de ruptura do material é obtida por da equação 2.

$$\sigma = \frac{3FL}{2bh^2} \quad (2)$$

Sendo:  $\sigma$  a tensão de ruptura,

F a força aplicada,

b e h as dimensões da seção da peça retangular,

L o comprimento do vão utilizado no ensaio.

Os resultados podem variar de acordo com a composição, a temperatura, com o tempo de aplicação da carga, com os defeitos superficiais e as condições ambientais e principalmente com a geometria da seção transversal da amostra.

O material de implante deve possuir resistência mecânica tal que possa garantir a sua funcionalidade e integridade física, de acordo com o local onde é implantado. A resistência mecânica do material também deve fornecer integridade temporária no defeito local até que o tecido ósseo seja reparado ou regenerado e a função biomecânica seja restaurada. A resistência mecânica afeta o mecanismo de indução das células ósseas, desempenhando um papel importante na reparação e/ou regeneração óssea (AMINI, 2010).

As propriedades mecânicas do osso humano variam muito dependendo da sua localização e função (AMINI, 2010). A avaliação da resistência mecânica do material de implante é importante no sentido de se classificar e nortear o seu uso, definindo assim possíveis indicações e/ou limitações de uso. A resistência mecânica desejada para o material de implante vai depender da sua utilização.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste ítem será exposta a metodologia utilizada na pesquisa. Também serão apresentados os materiais utilizados e suas especificações; assim como os métodos de caracterização do material obtido.

### 4.1 MATERIAIS

Os materiais a seguir relacionados foram utilizados durante a execução deste projeto:

#### 4.1.1 Dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>):

Segundo dados do fabricante, SIGMA ALDRICH, o material possui massa específica de 4,230 g/cm<sup>3</sup> e massa molecular de 79,87 g/mol. Apresenta pureza de 99,1% sendo que a composição de suas impurezas é mostrada na Tabela 3.

Tabela 3 - Composição da impureza do dióxido de titânio utilizado.

COMPOSIÇÃO DA IMPUREZA	
ARSÊNICO, As	menos que 0,0005%
FERRO, Fe	menos que 0,005%
CHUMBO, Pb.	menos que 0,005%

Fonte: Adaptado de SIGMA ALDRICH.

Ainda, segundo dados do fabricante, o material apresenta-se na sua totalidade em nanopartículas, com tamanhos de grãos variando de 1 a 150 nm.

#### 4.1.2 Amido de milho:

O amido de milho é o fornecido comercialmente, pela Unilever Brasil industrial Ltda, que, conforme dado do fabricante, apresenta densidade de 1,524 g/cm<sup>3</sup>,

### 4.1.3 Defloculante

Foi utilizado o defloculante à base de poliacrilato de amônio. Segundo os dados do fabricante, Lamberti Brasil produtos químicos Ltda (LAMBRA), o Disperlan LA é um material orgânico, solúvel em água. Apresenta-se sob a forma líquida, de cor límpida, odor característico, pH entre 8 e 9, à 20°C e massa específica entre 1,15 g/cm<sup>3</sup>. As temperaturas características do defloculante, fornecidas pelo fabricante, são mostradas na tabela 4.

Tabela 4 - Temperaturas características do dióxido de titânio utilizado.

TEMPERATURAS CARACTERÍSTICAS	
PONTO DE FUSÃO/CONGELAMENTO	N.A.
PONTO DE EBULIÇÃO	≈ 100°C

Fonte: Adaptado de SIGMA ALDRICH

## 4.2 METODOLOGIA

O desenvolvimento deste estudo se dividiu basicamente em duas etapas:

**Etapa 1:** Foram preparadas barbotinas a partir da utilização de água, defloculante, amido de milho e dióxido de titânio, investigando-se o efeito da relação de 40% e de 50% em teor de sólidos em volume. A relação de amido de milho na massa foi variada em cinco graduações: 10%, 20%, 30%, 40% e 50% em relação à massa total. O defloculante foi adicionado conforme necessidade, durante a preparação das barbotinas.

Para a determinação das composições, utilizou-se as seguintes expressões:

$$V_S = \%_S \cdot V_T \quad (3)$$

$$V_L = V_T - V_S \quad (4)$$

$$M_C = \%_C \cdot d_C \cdot V_S \quad (5)$$

Sendo:

$V_S$  = Volume total dos sólidos

$\%_S$  = Porcentagem de sólidos

$V_T$  = Volume total da barbotina

$V_L$  = Volume de líquido na dispersão

$M_C$  = Massa do componente

$\%_C$  = Porcentagem do componente na dispersão

$d_c$  = massa específica do componente

Nas Tabelas 5 e 6 estão indicados os valores utilizados na preparação das barbotinas contendo diferentes porcentagens de massa de amido, apresentando teores de sólidos de 40% e 50% em volume, respectivamente.

Tabela 5 - Composição da barbotina para um teor de sólido de 40% e volume total de 10 ml.

AMOSTRA	TEOR DE SÓLIDO		SUSPENSÃO (g)			DISPERSANTE (g)
	TIPO	% amido	% titânia	TITÂNIA	AMIDO	
A	10	90	15,228	0,610	6,0	0,0638
B	20	80	13,536	1,219	6,0	0,0580
C	30	70	11,844	1,829	6,0	0,0580
D	40	60	10,152	2,438	6,0	0,0522
E	50	50	8,460	3,048	6,0	0,0464

Fonte: Do autor.

Tabela 6 - Composição da barbotina para um teor de sólido de 50% e volume total de 10 ml.

AMOSTRA	TEOR DE SÓLIDO		SUSPENSÃO (g)			DISPERSANTE (g)
	TIPO	% amido	% titânia	TITÂNIA	AMIDO	
A	10	90	19,035	0,762	5,0	0,0812
B	20	80	16,920	1,524	5,0	0,0754
C	30	70	14,805	2,286	5,0	0,0696
D	40	60	12,690	3,048	5,0	0,0638
E	50	50	10,575	3,810	5,0	0,0580

Fonte: Do autor.

Após a homogeneização e estabilização da suspensão, a barbotina foi vertida em molde de vidro, impermeável, tampado e levado à estufa para gelatinização, onde essas amostras foram mantidas durante 3 horas, à temperatura de 80°C. Depois foram resfriadas em temperatura ambiente e levadas novamente à estufa para secagem, à temperatura de 120°C, por 1 hora. O corpo a verde foi então obtido. O corpo à verde obtido é mostrado na figura 8.



Figura 8 - Amostras à verde obtidas na Etapa 1 do trabalho.  
Fonte: Do autor.

As amostras à verde foram produzidas utilizando-se molde cilíndrico de vidro.

Após a obtenção do corpo a verde, as amostras foram pesadas e medidas, para depois serem pré-sinterizadas. Na pré-sinterização, ou primeira queima (tanto na etapa 1 quanto na etapa 2) das peças, seguiu-se a seguinte programação mostrada na Figura 9,

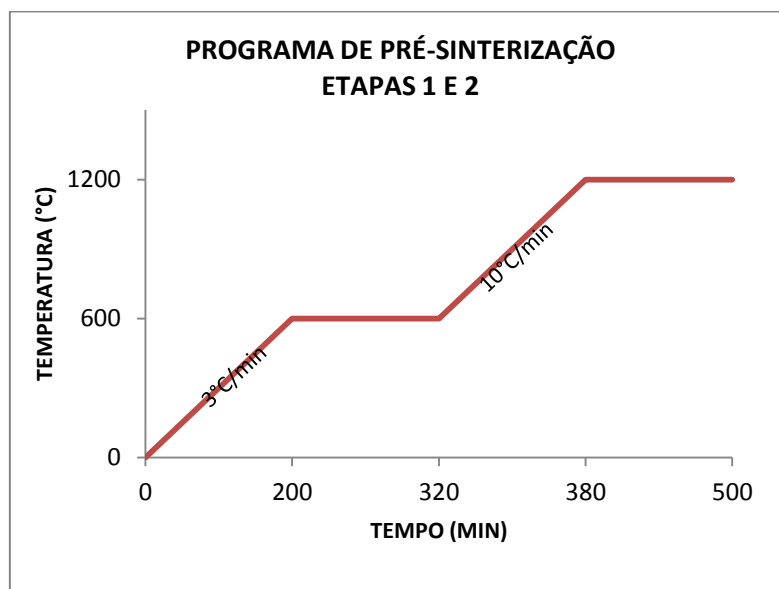


Figura 9 - Programa de pré-sinterização utilizado nas etapas 1 e 2  
Fonte: Do autor.

Ou seja: As amostras de dióxido de titânio, após secagem, foram submetidas a um aquecimento de  $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$  até a temperatura de  $600^{\circ}\text{C}$ , onde permaneceu por 2 horas, seguida de nova rampa de aquecimento a uma taxa de aquecimento de  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  até a temperatura de  $1200^{\circ}\text{C}$  durante 2 horas. O resfriamento foi natural, feito dentro do próprio forno. A escolha dessa programação deve-se ao fato na etapa inicial de aquecimento a temperatura deve ser aumentada de forma lenta a fim de se evitar a formação de trincas internas devido à eliminação rápida do material orgânico.

A taxa de aquecimento mais lenta e o patamar adotado em  $600^{\circ}\text{C}$  objetivou a estabilização mais lenta da estrutura, buscando menores retrações até a queima do amido.

A pré-sinterização foi realizada no laboratório de Pós Graduação da Unifal, campus Poços de Caldas; com o objetivo de eliminar a água e demais orgânicos e voláteis presentes, além de dar início ao processo de sinterização.

As peças pré-sinterizadas foram então pesadas em balança digital SHIMADZU AY 220 e medidas com paquímetro digital Caliper.

O processo de sinterização (realizado na indústria Togni Materiais Refratários S/A) ocorreu a  $1500^{\circ}\text{C}$ , obedecendo à curva de aquecimento indicada na Figura 10; ou seja: foram aquecidos a uma taxa de aquecimento de  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  até atingir a temperatura de  $1500^{\circ}\text{C}$  e assim permaneceram por 2 horas, depois sendo resfriadas à temperatura ambiente.

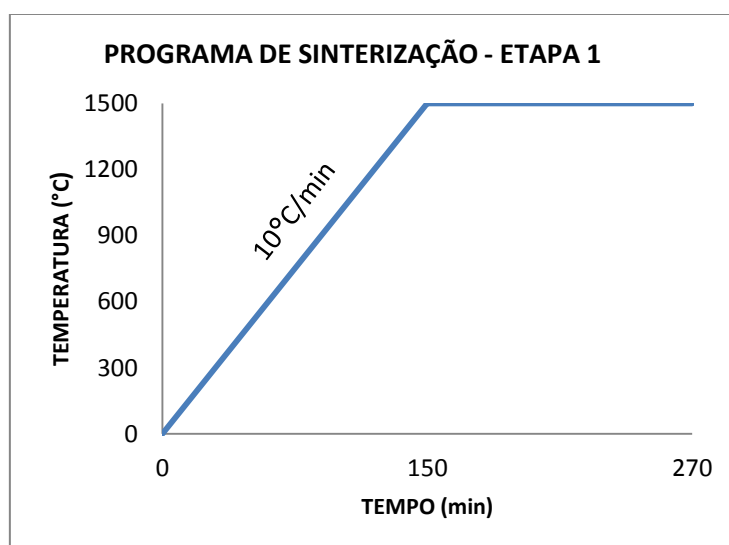


Figura 10 - Programa de sinterização utilizado na etapa 1.

Fonte: Do autor.

Assim sendo, após a obtenção dos corpos de prova sinterizados, foram realizadas novas pesagens e medidas dos mesmos, sendo também determinada a porosidade aparente e a absorção das amostras a partir do procedimento descrito na norma ASTM C20-00, que se baseia no princípio de Arquimedes.

Esta etapa teve caráter exploratório onde buscou-se avaliar a influência da quantidade de sólidos (pó cerâmico e o amido) na integridade física e na obtenção de porosidade nas peças. Esta etapa foi de extrema importância por subsidiar as alterações no que era previsto para a próxima etapa. Parâmetros como quantidade de sólidos na barbotina, temperatura de sinterização, os moldes e os métodos de caracterizações foram redefinidos para próxima etapa. Como as composições utilizando-se 50% de sólidos não se mostraram satisfatórias quanto sua integridade física para esta rota de processamento adotada, as mesmas foram descartadas. A continuidade da pesquisa foi dada utilizando-se apenas composições com 40% de teor de sólidos. Também foi alterado o molde a ser utilizado de maneira que se obtivessem corpos de prova em formato de barra para o fim de avaliação da resistência à flexão pelo ensaio de três pontos.

Nesta etapa 1 a produção dos corpos de prova se restringiu a uma amostra para cada proporção avaliada; ou seja, cinco corpos de prova onde a barbotina continha 40% de porção sólida em volume, e cinco corpo de prova onde a barbotina continha 50% de porção sólida em volume; sendo que cada uma destas cinco amostras correspondia a uma graduação diferente de amido.

Por seu caráter exploratório, esta etapa mostrou-se importante por permitir o conhecimento dos parâmetros que afetavam o processamento do material.

**Etapa 2:** Foram produzidos corpos de prova com teor de sólidos de 40% em volume e em formato de barras, com dimensões de 70x20x15 mm. O molde impermeável utilizado é mostrado na Figura 11.



Figura 11 - Molde impermeável retangular usado na etapa 2.  
Fonte: Do autor.

A relação de amido de milho na massa foi variada em cinco graduações: 10%, 20%, 30%, 40% e 50% em relação à massa total de sólidos. Para cada uma destas graduações foram produzidas doze peças. Nesta etapa foi preparado um volume de 90 ml de barbotina devido ao tamanho do novo molde e a composição desta suspensão é mostrada na Tabela 7.

Tabela 7 - Composição da barbotina para teor de sólido de 40% em volume e volume total de 90 ml.

AMOSTRA	TEOR DE SÓLIDO		SUSPENSÃO (g)			DISPERSANTE (g)
	TIPO	% amido	% titânia	TITÂNIA	AMIDO	
A	10	90	137,052	5,486	54,00	0,580
B	20	80	121,824	10,973	54,00	0,5394
C	30	70	106,596	16,459	54,00	0,4988
D	40	60	91,368	21,946	54,00	0,4582
E	50	50	76,140	27,432	54,00	0,4234

Fonte: Do autor.

Após serem homogeneizadas, as barbotinas foram vertidas no molde impermeável e levadas para a estufa, para gelatinização e posterior secagem, como descrito anteriormente na etapa 1.

O corpo a verde foi medido e pesado. A pré-sinterização seguiu o mesmo programa da primeira etapa, mostrado na figura 8. Todavia, a sinterização nesta etapa teve sua temperatura alterada de 1500°C para 1400°C visando uma porosidade maior das peças conforme mostrado Figura 12.

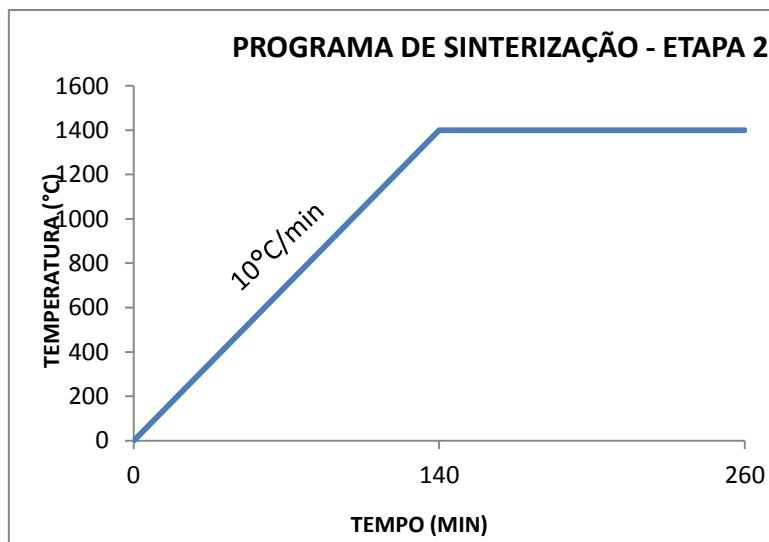


Figura 12 - Programa de sinterização utilizado na etapa 2.  
Fonte: Do autor

As amostras sinterizadas foram novamente pesadas e medidas a fim de se avaliar as densidades e as retrações sofridas durante o processo. Também foi feito o ensaio de porosidade baseado no princípio de Arquimedes, conforme norma ASTM C20-00. A porosidade também foi avaliada por meio de microscopias eletrônicas de varredura, realizadas no laboratório de microscopia avançada do Instituto de Química da Universidade Estadual de São Paulo, UNESP, e por meio do ensaio de líquido penetrante; com o intuito de caracterizar a distribuição e o tamanho de poros na peça acabada.

A avaliação da resistência mecânica foi feita através do ensaio de flexão de três pontos.

### 4.3 CARACTERIZAÇÃO

#### 4.3.1 Perda de Massa

A perda de massa do sólido foi obtida após pesagem das amostras em cada etapa; ou seja, foram realizadas medidas de massa do corpo verde, depois do corpo de prova pré-sinterizado e então sinterizado. Foram calculadas as perdas de massa após a pré-sinterização e também após a sinterização. Os cálculos foram feitos utilizando-se a equação 6.

$$PM = (M_i - M_f) \div M_i \times 100\% \quad (6)$$

Em que:  $M_i$  é a massa inicial ,do corpo a verde

$M_f$  é a massa após o tratamento térmico a que foi submetido.

#### 4.3.2 Retração Linear

A retração linear é definida como sendo a variação dimensional que o corpo cerâmico apresenta após o tratamento térmico, em relação ao seu comprimento.

A retração linear foi obtida após medidas realizadas das amostras em todo processamento térmico, utilizando-se a expressão 7:

$$R_l = (L_i - L_f) \div L_i \times 100\% \quad (7)$$

Em que:  $L_i$  é o comprimento inicial do corpo,

$L_f$  é o comprimento após o tratamento térmico a que foi submetido.

#### 4.3.3 Retração Volumétrica

A retração volumétrica é definida como sendo a variação dimensional, que o corpo cerâmico apresenta após o tratamento térmico, em relação ao seu volume.

A retração volumétrica foi obtida após medidas tomadas das amostras em todo o processamento térmico, utilizando-se a expressão 8:

$$R_v = (V_i - V_f) \div V_i \times 100\% \quad (8)$$

Em que:  $V_i$  é o comprimento inicial do corpo,

$V_f$  é o comprimento após o tratamento térmico a que foi submetido.

#### 4.3.4 Porosidade Aparente, Densidade e Absorção

A porosidade aparente, a densidade aparente, assim como a absorção foram determinadas por meio do teste de densidade por imersão, baseado no Princípio de Arquimedes e normatizado pela ASTM C20-00. Este ensaio é utilizado para avaliar corpos porosos ou de geometria irregular, que não sejam atacados pela água, e tem a vantagem de ser muito simples. Adotou-se como padrão a água pura a 4°C, cuja densidade é 1,0 g/cm<sup>3</sup>.

As medidas de massa foram obtidas conforme as especificações da norma ASTM C20-00; a se saber:

**Massa Imersa ( $m_i$ ):** A amostra foi colocada em água destilada e fervida por duas horas, dentro de um recipiente sem contato com as paredes. Após a fervura a amostra foi resfriada em temperatura ambiente e por 24 horas, sempre dentro da água, sendo então medida a sua massa. Essa medida foi realizada em um suporte imerso em uma vasilha com água destilada, sobre uma balança analítica.

**Massa Úmida ( $m_u$ ):** Após a determinação da massa imersa, a superfície da amostra foi levemente enxugada com um pano umedecido, e então se mediu a massa.

**Massa Seca ( $m_s$ ):** Após estas etapas, as amostras foram secas em estufa a 110°C por uma hora e, após 15 minutos de repouso em um dessecador, determinou-se a sua massa (FERNANDES, 2008).

A porosidade aparente  $P_{ap}$  foi determinada utilizando-se a equação 9:

$$P_{ap} = \frac{m_u - m_s}{m_u - m_i} \times 100 \% \quad (9)$$

A massa específica aparente,  $ME_{ap}$ , foi determinada por meio da equação 10:

$$ME_{ap} = \frac{ms}{mu-mi} X 100 \% \quad (10)$$

Como a densidade relativa foi medida em relação à água, com densidade absoluta de 1,0 g/cm<sup>3</sup>, a densidade aparente da amostra é igual à densidade relativa medida. A densidade relativa foi determinada utilizando-se a equação 11.

$$\rho_{rel} = \frac{d_{pó}}{ME_{ap}} X 100 \% \quad (11)$$

A determinação da densidade pelo método baseado no princípio de Arquimedes, que independe das dimensões do corpo, produz melhores resultados se comparados com as determinações de densidade através de medidas de volume, pois estas medidas inserem muitos erros no trabalho científico. No entanto, estas determinações também foram feitas no sentido de se comparar as diferenças obtidas. Esta medida de densidade foi determinada, a partir da definição descrita pela equação 12.

$$d = m/V \quad (12)$$

A absorção de água também foi determinada pelo ensaio baseado no princípio de Arquimedes e para isso utilizou-se a equação 13:

$$AA_{(\%)} = \frac{mu-ms}{ms} X 100 \% \quad (13)$$

Para as medidas de massa foi utilizada uma balança digital Shimadzu AY 220.

#### 4.3.5 Morfologia dos poros

Para a obtenção de amostras com tamanhos compatíveis com o porta amostra do equipamento, as mesmas foram imersas em nitrogênio líquido por

cerca de 5 min e depois foram fraturadas. Foram feitas micrografias da região de fratura em microscópio eletrônico de varredura. A microscopia eletrônica de varredura foi realizada no laboratório do Instituto de Química da UNESP-Araraquara. O equipamento JEOL JSM 7500-F Field Emission Scanning Electron Microscope utilizado é mostrado na Figura 12



Figura 13 - Microscópio Eletrônico de Varredura do laboratório do Instituto de Química da UNESP, Araraquara.

Fonte: Do autor.

O objetivo desta observação foi o de avaliar a porosidade interna dos corpos obtidos; a forma, o tamanho e a distribuição dos poros; assim como a sua superfície. Não houve necessidade de recobrimento metálico das amostras e elas foram fixadas ao porta mostra com fita de carbono.

#### **4.3.6 Ensaio por líquido Penetrante**

O ensaio consiste em aplicar uma camada de líquido colorido na superfície da amostra e observar visualmente. O líquido, por ação capilar, penetra no interior da peça e, onde há descontinuidade a coloração fica mais intensa.

No estudo em questão tal ensaio é importante no sentido de atestar a permeabilidade da peça, pois o material de implante além de necessitar de poros com uma determinada faixa de tamanho, necessita antes que esses poros sejam interconectados permitindo uma boa permeabilidade.

O ensaio por líquido penetrante é um ensaio simples, de baixo custo e no caso em questão, efetivo quanto a avaliação da permeabilidade do sólido.

Para a realização do ensaio as amostras foram lixadas e lavadas, sendo depois secas em estufa a 120°C por uma hora. Este procedimento foi necessário para que substâncias indesejáveis não prejudicassem o ensaio, impossibilitando que o líquido penetrante fosse impelido para o interior dos poros.

Após a limpeza e secagem das peças foi aplicado uma camada do líquido na superfície da amostra (3 ml) e observado a passagem para o seu lado oposto. O líquido utilizado nesta primeira aplicação foi obtido a partir da homogeneização de corante em pó vermelho de metila e água. A primeira observação ocorreu após 10 minutos. Posteriormente foi aplicada outra camada de 3 ml de líquido sobre a superfície, desta vez preparado com corante verde de bromocresol. A segunda observação foi feita aos 10 minutos após a aplicação da mesma.

#### 4.3.7 Resistência Mecânica

A avaliação da resistência mecânica foi obtida por meio do ensaio de flexão de três pontos, conforme ASTM C1239. Esta etapa foi realizada no laboratório do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos- DEMa/ UFSCAR, na máquina universal de ensaio marca INSTRON, modelo 5569. A distância entre os apoios foi de 40mm.

Do ensaio obteve-se a força necessária a ruptura enquanto que a tensão de ruptura das amostras de seção retangular foi obtida através da aplicação da Equação 2, citada na página 38.

$$\sigma = \frac{3FL}{2bh^2} \quad (2)$$

Sendo:  $\sigma$  a tensão de ruptura,

F a força aplicada

b e h as dimensões da seção da peça retangular.

L o comprimento do vão utilizado no ensaio.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste ítem serão apresentados os resultados das caracterizações realizadas no material obtido, assim como a discussão destes resultados.

### 5.1 RESULTADOS DA ETAPA 1

Nesta etapa, as amostras foram avaliadas quanto à sua integridade física (análise visual), quanto à retração (variação de diâmetro) e quanto à sua porosidade aparente e absorção de água.

#### 5.1.1 Integridade física das amostras

Pode-se observar por análises visuais, conforme ilustrado nas Figuras 14 e 15, respectivamente, que todas as amostras produzidas com teor de sólidos de 50% em volume permaneceram íntegras quando os corpos foram pré-sinterizados; porém, todas trincaram após sinterização a 1500°C

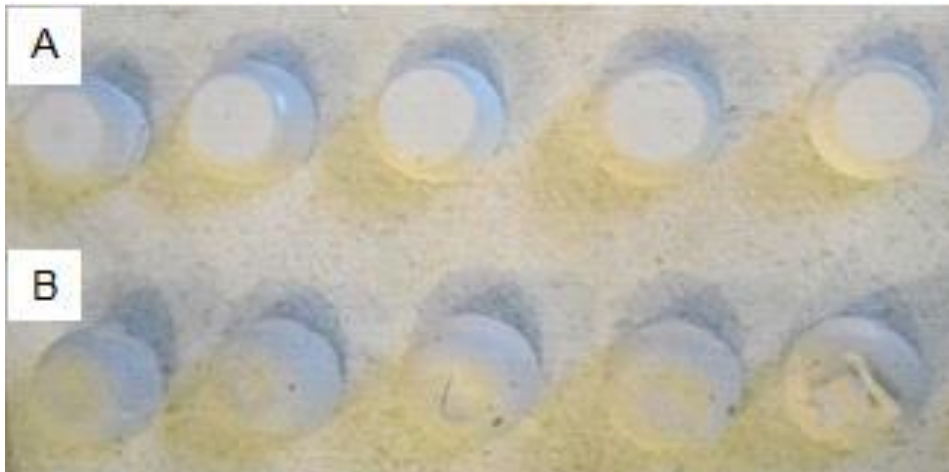


Figura 14 - Amostras de dióxido de titânio pré-sinterizadas a 1200°C:

A) teor de sólidos de 40%

B) teor de sólido de sólidos de 50%.

Fonte: Do autor.



Figura 15 - Amostras de Dióxido de Titânio sinterizadas a 1500°C:

A) teor de sólidos de 40%

B) teor de sólidos de 50%.

Fonte: Do autor.

Também pela Figura 15 observa-se que o mesmo não ocorreu com as amostras contendo 40% de teor de sólido, que se mostraram íntegras mesmo após a sinterização. Porém as amostras tipo E, com 50% de teor de amido se mostraram mais frágeis durante o tratamento térmico, apresentando mais unidades rompidas e inválidas para medidas.

Portanto, para a rota de processamento adotada, os corpos de prova obtidos a partir de suspensões com 50% de teor de sólidos, se mostraram ineficientes quanto a capacidade de se manterem íntegros durante o processo.

Estes resultados foram suficientes para gerar uma mudança na metodologia da pesquisa que, a partir deste momento, passou a produzir corpos de prova obtidos a partir de suspensões com 40% de teor de sólidos em volume.

### 5.1.2 Retração Diametral

Medidas do diâmetro das peças foram tomadas nas etapas de obtenção do corpo à verde, na pré sinterização e na sinterização, a fim de se avaliar a retração sofrida. Essas medidas foram importantes no sentido de explicar os resultados obtidos por análises visuais. A Tabela 8 mostra a retração diametral sofrida pelas peças de dióxido de titânio no processo de pré-sinterização.

Tabela 8 - Resultados obtidos dos ensaios de retração diametral das peças de dióxido de titânio com 40% e 50% de porção sólida em volume, após a pré-sinterização à 1200°C.

<b>RETRAÇÃO DIAMETRAL NA PRÉ-SINTERIZAÇÃO (%)</b>		
<b>AMOSTRA</b>	<b>TEOR DE SÓLIDOS</b>	
	<b>40%</b>	<b>50%</b>
10% AMIDO	11,11	9,70
20% AMIDO	9,83	12,97
30% AMIDO	11,03	13,08
40% AMIDO	11,35	14,71
50% AMIDO	11,43	16,14

Fonte: Do autor.

A partir dos dados obtidos, observou-se que o aumento no teor de amido nas composições parece ter uma influência no grau de retração das peças; assim, quanto maior o teor de amido adicionado na suspensão, maior foi a retração encontrada, principalmente para o teor de sólidos de 50%; isto deve-se a maior quantidade de produto orgânico a ser eliminado.

Amostras com teor de sólidos de 50% e 40% de sólidos em volume, com adições de 10% de amido mostraram-se semelhantes em termos de retração no processo de pré-sinterização; a partir da adição de 20% de amido, o teor parece influenciar mais significativamente a retração, dependendo do teor de sólidos utilizado.

Também se constatou que a retração diametral até a pré-sinterização foi maior nas peças com 50% de teor de sólidos em volume, atingindo valores entre 9,7% (para a amostra com 10% de amido) a 16,14% (para a amostra com 50% de amido). Considerando que seria desejado valores menores de retração; permitindo maior controle das características finais do produto; as amostras contendo 40% de sólidos se mostraram mais atraentes em termos de resultados, fato que veio a corroborar a decisão de utilizar, para a próxima etapa do trabalho, apenas das peças com 40% de porção sólida.

A alta retração obtida dos corpos de prova com 50% de fração sólida na pré-sinterização parece estar diretamente ligada ao comprometimento de sua integridade física.

A retração diametral também foi calculada após a sinterização das peças à 1500°C. A Tabela 9 mostra estes resultados.

Tabela 9 - Resultados obtidos dos ensaios de retração diametral das peças de dióxido de titânio com 40% e 50% de porção sólida em volume, após a pré-sinterização à 1200°C e sinterização a 1500°C.

<b>RETRAÇÃO DIAMETRAL APÓS SINTERIZAÇÃO (%)</b>		
<b>AMOSTRA</b>	<b>FRAÇÃO SÓLIDA</b>	
	<b>40%</b>	<b>50%</b>
10% AMIDO	22,78	20,26
20% AMIDO	21,86	20,68
30% AMIDO	23,20	23,64
40% AMIDO	24,82	24,34
50% AMIDO	29,39	25,51

Fonte: Do autor.

Observa-se que, já no final do processo de sinterização, as diferenças encontradas entre os corpos de prova com 40% de teor de sólidos em volume e os corpos de prova com 50% de teor de sólidos em volume diminuíram. Durante a sinterização, água já foi eliminada do corpo. A retração diametral das amostras, independentemente do teor de sólidos e do teor de amido, mostraram-se muito semelhantes. As composições com 40% de sólidos em volume apresentaram retrações que variaram de 21,9% a 29,4%, de acordo com a porcentagem de amido. As composições com 50% de sólidos em volume apresentaram retrações que variaram de 20,3% a 25,5% de acordo com a porcentagem de amido.

De uma maneira geral, os corpos de prova obtidos a partir de suspensão contendo 40% de sólidos em volume e, portanto, com maior porção líquida, apresentaram maior retração ao final do tratamento térmico; quando comparados com as amostras obtidas a partir de suspensões com 50% de porção sólida em volume e com as mesmas porcentagens de amido.

A maior quantidade de água na barbotina justifica a maior retração encontrada após a sinterização, pois, presume-se que o volume de vazios deixados pela eliminação da água e calcinação dos orgânicos seja maior.

A maioria das peças produzidas com 50% de amido em sua composição trincou ou quebrou - tanto na proporção de 40% sólidos quanto 50% de porção sólida - indicando que a fragilidade ocorra devido aos enormes vazios provocados pelo elevado teor de amido. Assim, a porcentagem de 50% de amido não se apresentou viável quanto a uma resistência mínima de serviço, apesar de apresentarem porosidade bastante similar as peças produzidas a partir de suspensões com 40% de sólidos em volume. Os resultados de porosidade são mostrados na Tabela 7

### 5.1.3 Porosidade Aparente, Densidade e Absorção

Nesta etapa, as peças também foram caracterizadas quanto a sua porosidade aparente, densidade aparente e sua absorção pelo método baseado no princípio de Arquimedes.

Através de medidas de massa seca, massa imersa e massa úmida, foi possível obter os resultados de porosidade que são mostrados na Tabela 10.

Tabela 10 - Resultados obtidos dos ensaios de porosidade pelo princípio de Arquimedes das peças de dióxido de titânio com 40% e 50% de fração sólida em volume, após a pré-sinterização à 1200°C e sinterização a 1500°C.

<b>POROSIDADE APARENTE APÓS SINTERIZAÇÃO (%)</b>		
<b>AMOSTRA</b>	<b>FRAÇÃO SÓLIDA</b>	
	<b>40%</b>	<b>50%</b>
10% AMIDO	22,70	6,09
20% AMIDO	29,73	19,28
30% AMIDO	35,77	28,66
40% AMIDO	40,38	34,82
50% AMIDO	41,40	41,19

Fonte do autor.

Da Tabela 10 podemos observar que a porosidade, tanto para as amostras com teor de sólidos de 40% quanto para as amostras com teor de sólidos de 50% em volume; aumenta à medida que o teor de amido aumenta, o

que de certa forma já era esperado, uma vez que, o amido tem também a função de formador de poros. Portanto quanto mais amido, mais poros foram encontrados.

Foram encontrados valores de porosidade que variaram de 22,7% a 41,4% para os corpos de prova produzidos com suspensão contendo 40% de sólidos em volume e variando de 6,1% a 41,1% para os corpos de prova produzidos com suspensão contendo 50% de sólidos em volume.

Os resultados de absorção de água, mostrados na Tabela 11, são condizentes com os resultados encontrados para a porosidade aparente, ou seja, quanto maior o teor de amido, maior é a sua porosidade e também maior é a absorção. Este resultado também já era esperado, uma vez que a porosidade aparente está diretamente ligada à capacidade de absorção do líquido pelo sólido.

Tabela 11 - Resultados obtidos dos ensaios de absorção das peças de dióxido de titânio com 40% e 50% de fração sólida em volume, após a pré-sinterização à 1200°C e sinterização a 1500°C.

<b>ABSORÇÃO DE ÁGUA APÓS SINTERIZAÇÃO (%)</b>		
<b>AMOSTRA</b>	<b>FRAÇÃO SÓLIDA</b>	
	<b>40%</b>	<b>50%</b>
10% AMIDO	7,37	1,84
20% AMIDO	10,21	6,21
30% AMIDO	13,33	9,79
40% AMIDO	15,94	12,71
50% AMIDO	16,85	16,45

Fonte: Do autor.

Considerando o objetivo deste estudo é a obtenção de um material de implante para a substituição do tecido ósseo, que por sua vez apresenta porosidade variando de 5% a 95%, todas as amostras produzidas apresentaram níveis de porosidade que atendam a essa condição. No entanto a alta retração encontrada para as peças produzidas a partir de suspensões contendo 50% de fração sólida durante o processamento do material, especificamente até a pré-sinterização, inviabiliza a obtenção de tal material

através desta rota de processamento. Pela rota de processamento adotada, as composições com 40% de sólidos em volume apresentaram um controle muito maior na retração. Por isso, a partir destes dados, as barbotinas com 50% de sólidos em volume, foram abandonadas.

É importante salientar que na etapa 1 do trabalho os resultados quantitativos devem ser vistos com muito cuidado, pois não há um número significativo de amostragem, tanto para as composições com 40% de sólidos em volume, quanto para composições de 50% sólidos em volume, que nos permita uma análise quantitativa confiável. A falta de uma quantidade significativa de amostras de cada tipo contribui para que o erro padrão destes resultados apresenta-se com valores muito próximos às variações encontradas. No entanto, estes dados foram levantados como um valor indicativo, para comparações na etapa seguinte.

Esta etapa teve caráter exploratório. Buscou-se nesta etapa o conhecimento das variáveis envolvidas no processamento do material, a fim de definir novos parâmetros para a próxima etapa; desde a fração de sólidos a ser adotado, assim como a definição do melhor molde a ser utilizado, assim como definição da temperatura utilizada no tratamento térmico do material. Vários moldes foram testados para confecção das peças, onde se optou pela utilização de um molde retangular na etapa 2. A utilização de um molde retangular permitiu, na etapa 2, uma aferição mais confiável das medidas assim como, permitiu a caracterização do material quanto a sua resistência mecânica pelo ensaio de flexão de três pontos. A temperatura de sinterização também foi alterada na etapa 2, para 1400°C, na expectativa de uma porosidade maior pois, no processo de sinterização a porosidade tende a diminuir.

## 5.2 RESULTADOS DA ETAPA 2

### 5.2.1 Integridade Física

Os corpos de prova com teor de sólido de 40% em volume, com exceção das amostras Tipo E (ou seja: com 50% de teor de amido); se apresentaram íntegros durante todo o processamento. Foi necessária a confecção de mais corpos de prova tipo E para que se fosse obtida uma suficiente amostragem de

corpos de prova íntegros para o ensaio de flexão de três pontos. Assim as amostras confeccionadas com 50% de amido se apresentaram mais frágeis devido ao maior volume de vazios decorrentes do elevado teor de amido.

### 5.2.2 Perda de Massa

Os valores obtidos de perda de massa foram calculados a partir de medidas de massa realizadas no corpo à verde, no corpo pré-sinterizado e no corpo sinterizado. O resultado da perda de massa obtida na pré-sinterização é mostrada na Figura 16.

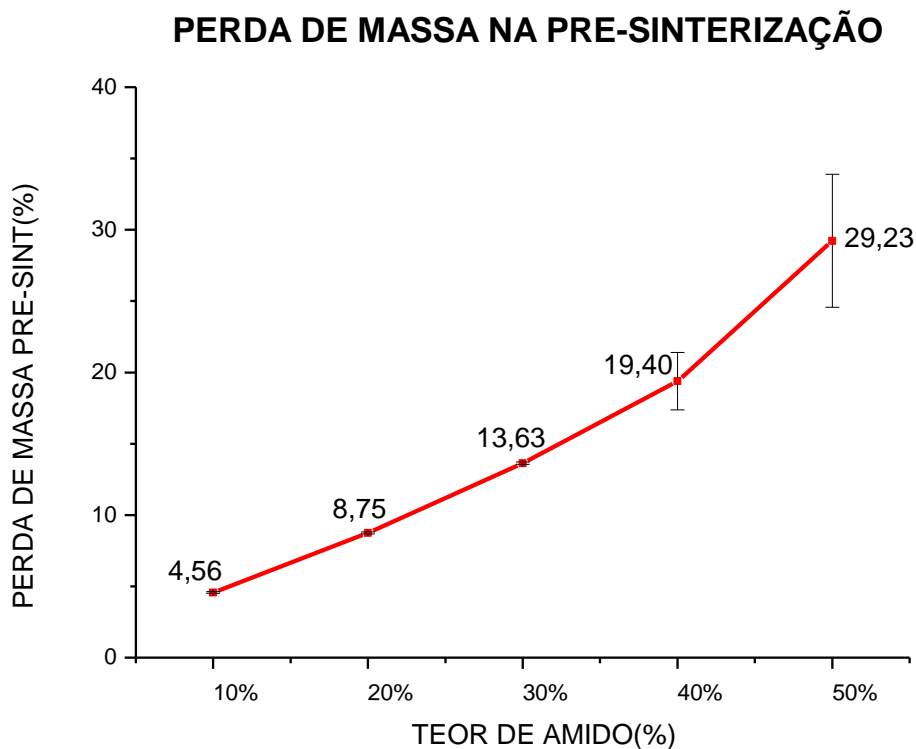


Figura 16 - Perda de massa média das cerâmicas confeccionadas com teor de sólidos de 40% em volume, após a pré-sinterização à 1200°C.

Fonte: Do autor.

Os corpos de prova avaliados após a pré-sinterização apresentaram perda de massa média de 4,56% para as peças produzidas a partir de suspensões Tipo A, com 10% de amido. A perda de massa aumentou a medida que aumentou-se o teor de amido na suspensão. Para amostras obtidas a

partir de suspensão com 50% de amido a perda de massa atingiu o valor de 29,23% para amostras obtidas a partir de suspensão com 50% de amido.

Também foi calculada a perda de massa final do corpo de prova, ou seja, após a sinterização. A Figura 17 mostra estes resultados.

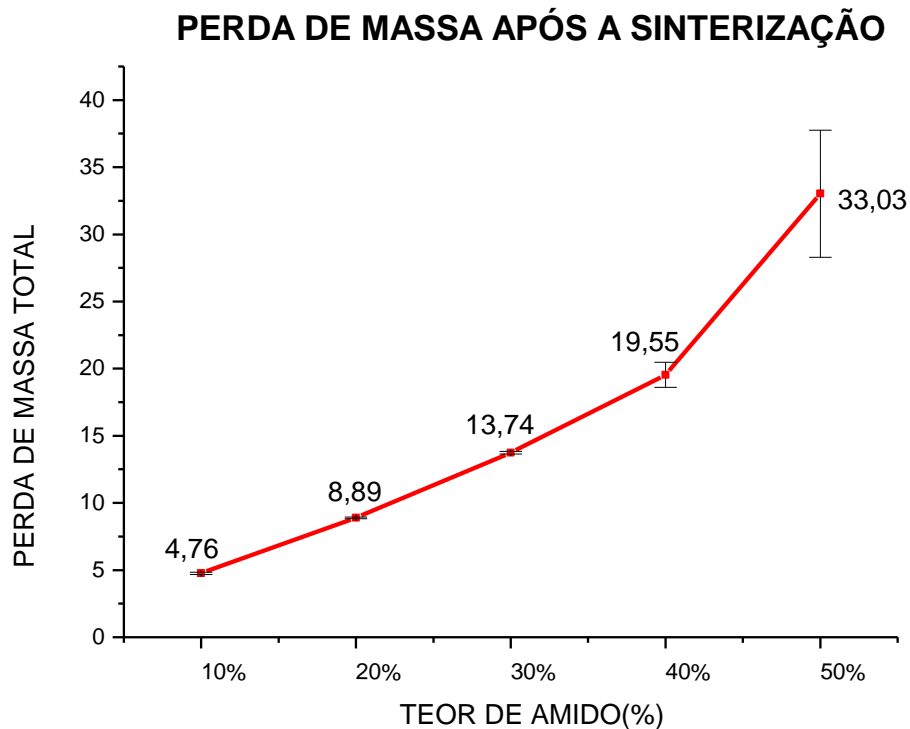


Figura 17 - Perda de massa média das cerâmicas confeccionadas com teor de sólidos de 40% em volume, após a sinterização à 1400°C.

Fonte: Do autor.

Os corpos de prova avaliados apresentaram perda de massa variando de 4,76% para amostras obtidas a partir de suspensão com 10% de amido até o valor de 33,03% para amostras obtidas a partir de suspensão com 50% de amido. Aqui também se observa o aumento de perda de massa a medida que se acrescenta mais de amido na suspensão, o que vem de encontro com o esperado, haja visto, que durante o processo de confecção os corpos tendem a apresentar um rearranjo de partículas. Além disso, há eliminação de água e produtos orgânicos.

### 5.2.3 Retração

Também foi possível através das medidas realizadas do corpo à verde, do corpo pré-sinterizado e do corpo sinterizado; calcular a retração linear sofrida pelas barras no processo de pré-sinterização e após sinterização.

A partir dos mesmos dados pode ser feita a avaliação da retração volumétrica dos corpos de prova obtidos.

Os resultados de retração linear obtidos para as amostras de titânia após o processo de pré-sinterização a 1200°C e também após a sinterização a 1400°C são mostrados em gráfico na Figura 18.

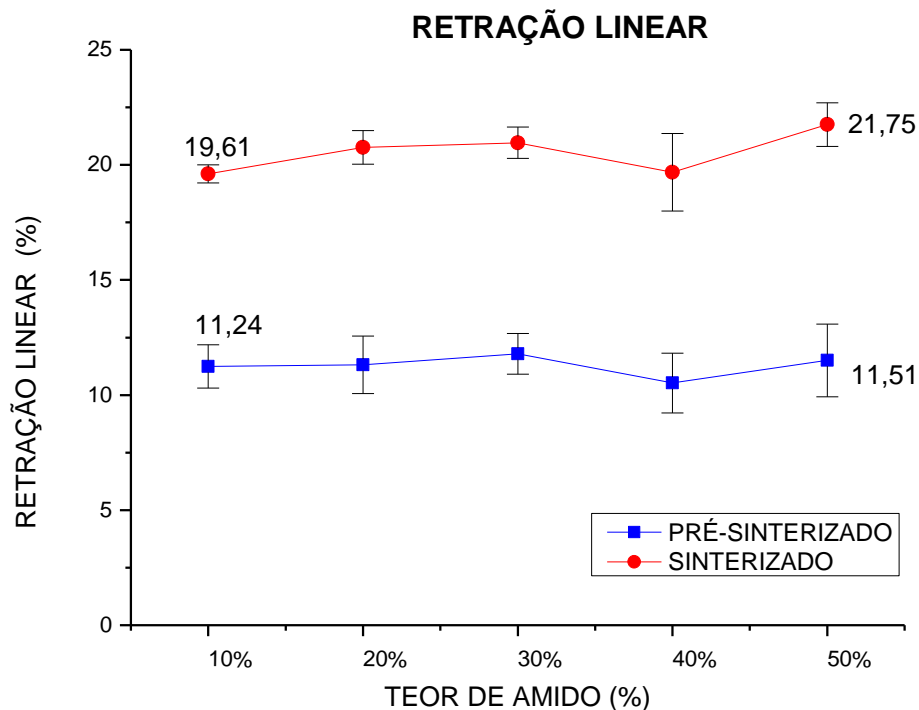


Figura 18 - Comparativo da retração linear média das cerâmicas de dióxido de titânio com teor de sólidos de 40% em volume, pré-sinterizadas à 1200°C, e sinterizadas a 1400°C.

Fonte: Do autor.

Os resultados mostram uma retração linear média em torno de 11% na pré-sinterização à 1200°C. Sendo que houve pouca alteração na retração linear quando variada a quantidade de amido na suspensão.

Já, após a sinterização à 1400°C, a retração linear das peças de titânia aumenta, apresentando-se entre 19,6% (para os corpos obtidos a partir de suspensões com 10% de amido) e 21,8% (para os corpos obtidos a partir de suspensões com 50% de amido). Todas as peças observadas apresentaram um acréscimo na retração quando sinterizadas.

Em relação à porcentagem de amido na suspensão, aqui também se observa um ligeiro acréscimo na retração à medida que aumentamos o amido na suspensão. Apesar dos resultados indicativos, se considerarmos os erros apurado, não se pode afirmar que a retração aumente com o aumento da quantidade de amido na suspensão. Observa-se ainda que existe um aumento significativo da retração entre as etapas de pré-sinterização e sinterização. Isso deve-se ao fato que durante o processo de sinterização haja, como já mencionado, um rearranjo das partículas, aumentando a sua densificação.

Quando se avaliam as retrações volumétricas médias das peças de titânia os resultados são os mesmos. Ou seja, apesar dos resultados apresentarem um indicativo de que a retração volumétrica aumente à medida que se aumenta o amido na suspensão, não se pode fazer esta afirmação se levarmos em conta o erro apurado. Estes resultados são mostrados na Figura 19.

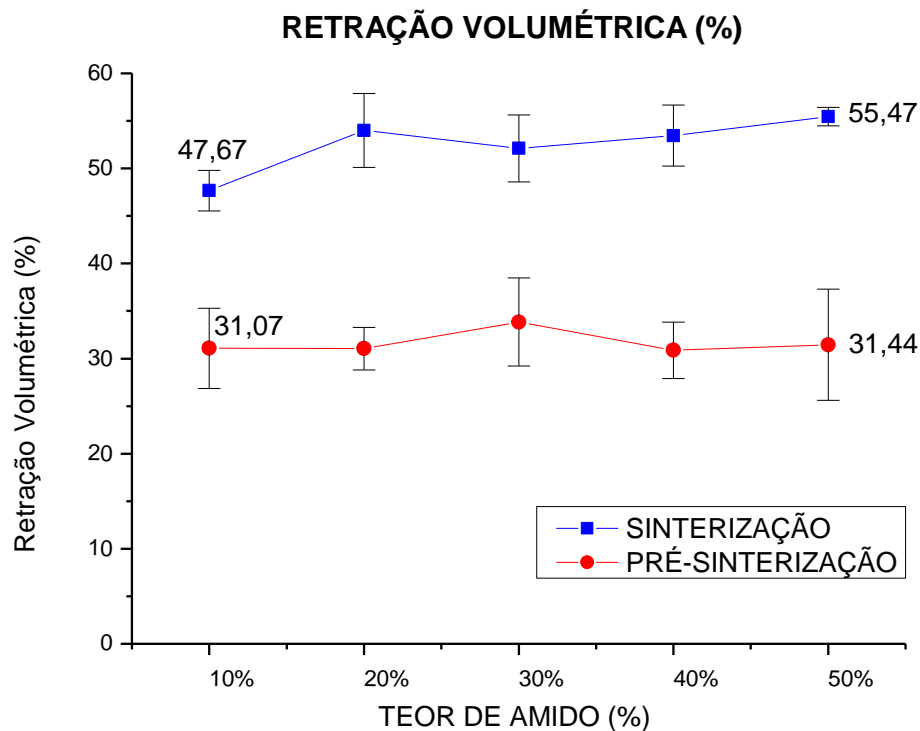


Figura 19 - Retração volumétrica média das cerâmicas de dióxido de titânio com teor de sólidos de 40% em volume, pré-sinterizadas à 1200°C, e sinterizadas a 1400°C.

Fonte: Do autor.

A retração volumétrica média das peças pré-sinterizadas variaram pouco, ficando em torno de 31,4%. Já após a sinterização a retração volumétrica apresentou valores que variaram de 47,7% para amostras obtidas a partir de suspensões com 10% de amido até 55,5% para as amostras obtidas a partir de suspensões com 50% de amido.

A maior retração apresentada pelas peças aconteceu no início do tratamento térmico, da secagem até a sua pré-sinterização (tanto a retração linear das barras quanto a retração volumétrica). A secagem do interior da peça ocorre pela difusão da água até a superfície onde acontece a evaporação. Com a evaporação da água adsorvida, a distância entre as partículas diminui e ocorre a retração que deve ser rigorosamente controlada. Se a velocidade de evaporação é maior do que a velocidade de difusão da água no interior da peça até a superfície; a superfície seca antes do interior e se retrai. Ocorre tensão diferencial, podendo comprometer a integridade física da amostra. É

necessário controlar a velocidade de evaporação a fim de que ela seja no mínimo da ordem de grandeza da velocidade de difusão da água. Para evitar tensões e, conseqüentemente, defeitos nas peças, é necessário eliminar essa água de forma lenta e gradual. Talvez um aquecimento com menores taxas de aquecimento, de maneira que a secagem e pré-sinterização acontecem de uma forma mais lenta, possam acarretar menores retrações melhorando assim as características finais do produto.

#### **5.2.4 Porosidade Aparente, Densidade e Absorção**

A partir das medidas de massa do corpo seco, imerso e úmido, realizadas conforme descrito na norma ASTM C20-00, que se baseia no princípio de Arquimedes, foi possível calcular a porosidade aparente, a massa específica aparente, a densidade relativa aparente e a absorção de água das amostras de dióxido de titânio sinterizadas.

Os dados de porosidade aparente média das peças de dióxido de titânio com teor de sólidos de 40% em volume são mostrados no gráfico da Figura 20.

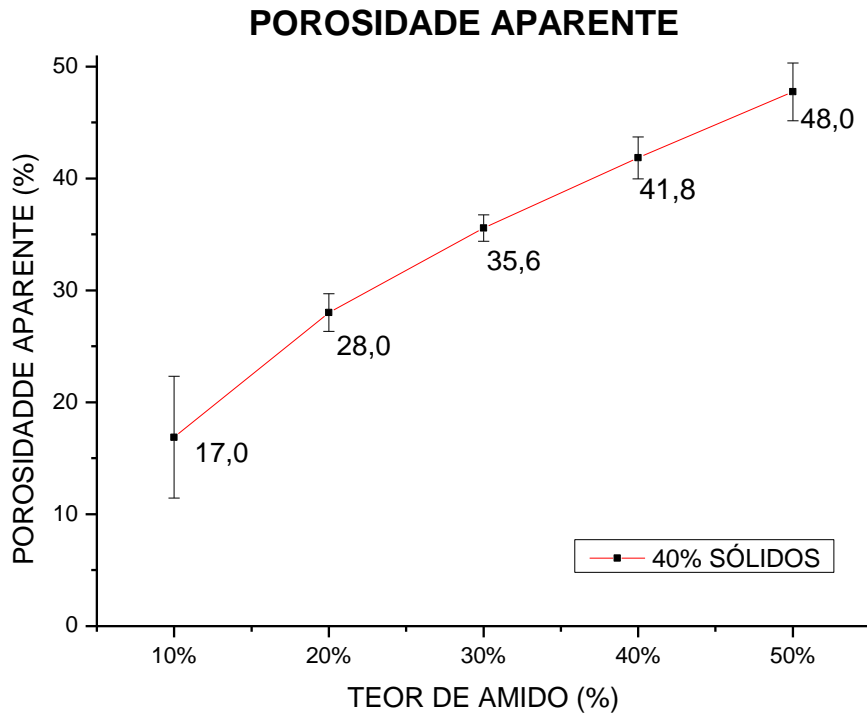


Figura 20 - Porosidade aparente média de cerâmicas de dióxido de titânio com teor de sólidos de 40% em volume pré-sinterizadas à 1200°C, e sinterizadas a 1400°C.

Fonte: Do autor.

As amostras obtidas a partir de suspensões contendo 10% de amido apresentaram porosidade média aparente de 17%. À medida que se acrescenta mais amido à suspensão, a porosidade média das amostras aumenta; chegando a atingir o valor de 48% para os corpos de prova obtidos a partir de suspensão com 50% de amido. Conforme já comentado, o resultado obtido mostra a relação direta existente entre a quantidade de amido na suspensão e a porosidade obtida no corpo final. Esta relação se explica pelo fato do poro ser formado pelos grãos de amidos quando eliminados, sendo que o aumento da porosidade está de acordo com a literatura (CALLISTER, 2011; VAN VLACK, 1973). Também é válido ressaltar que a porosidade obtida para todas as variações nos teores de amido abrange uma larga faixa de porosidade encontrada no tecido ósseo, ou seja, de 5% para os ossos compactos à 95 % para ossos esponjosos. (SANTOS, 2002)

A massa específica aparente está apresentada na Figura 21.

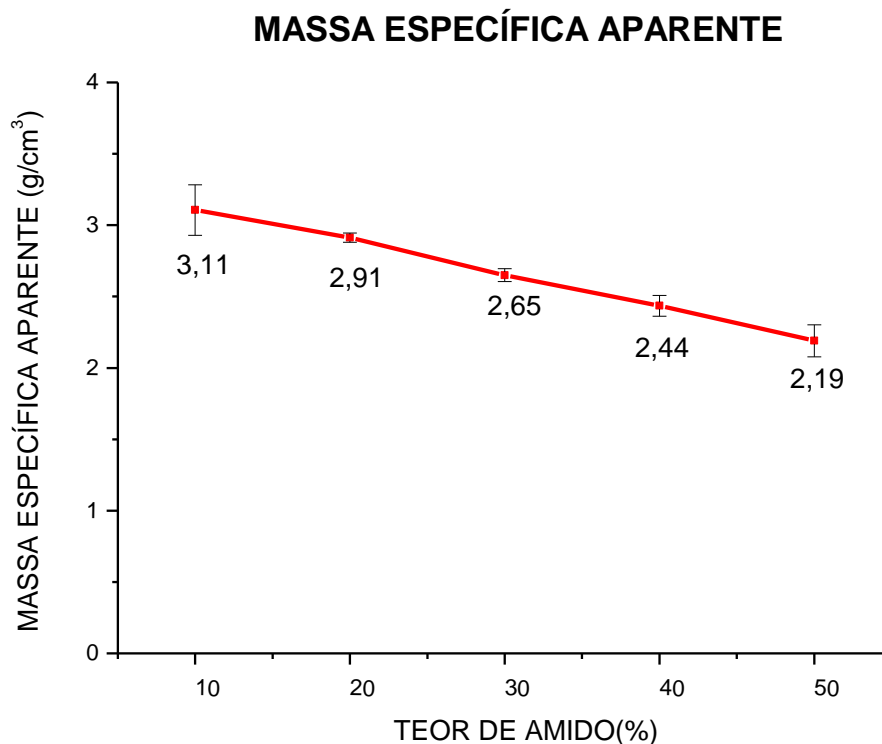


Figura 21 - Massa específica aparente das cerâmicas de dióxido de titânio confeccionadas com teor de sólidos de 40% em volume, após pré-sinterização à 1200°C e sinterização à 1400°C.

Fonte: Do autor.

A massa específica aparente é uma massa volumétrica cuja caracterização é dada em  $g/cm^3$ . Para as peças produzidas a partir de suspensões com 10% de amido, a massa específica aparente média encontrada foi de 3,11  $g/cm^3$ ; enquanto que as amostras produzidas a partir de suspensões com 50% de amido apresentaram massa específica aparente média de 2,19  $g/cm^3$ . Observa-se aqui também uma tendência de que a massa específica diminua a medida que a quantidade de amido aumenta na suspensão cerâmica. Tal decréscimo na massa específica ocorreu também para as demais amostras à medida que se aumentou o teor de amido na suspensão, chegando a atingir o valor médio de 2,19  $g/cm^3$ , para peças com 50% de amido. Este decréscimo no valor se justifica pelo fato de que mais amido proporciona, como pode ser visto na figura 20, um aumento na porosidade, ou seja, aumento de “vazios” no interior do corpo, proporcionando assim uma diminuição na massa específica aparente.

Com relação à densidade relativa os resultados estão apresentados na Figura 22.

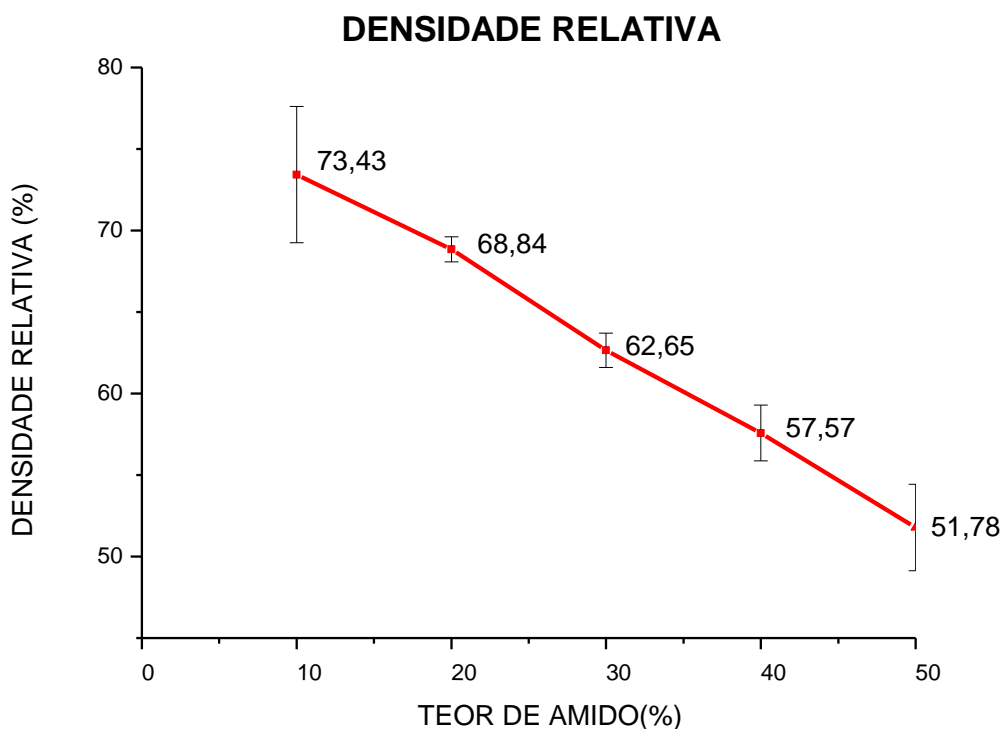


Figura 22 - Densidade relativa aparente média de cerâmicas de dióxido de titânio com teor de sólidos de 40% em volume pré-sinterizadas à 1200°C, e sinterizadas a 1400°C.

Fonte: Do autor.

A densidade relativa aparente das amostras, assim como sua massa específica aparente, apresentou um decréscimo à medida que se aumentou o teor de amido na suspensão. Assim, como na avaliação da massa específica aparente observa-se que a presença do amido, e, portanto a presença de poros vem a diminuir a densidade do material. (CALLISTER, 2011; VAN VLACK, 1973)

A densidade também foi calculada a partir de medidas massa e dimensão, realizados no corpo a verde, no corpo pré-sinterizado e no corpo sinterizado. Apesar deste tipo de medida inserir erro de cálculo, pois ele não considera os poros existentes no material, ele foi utilizado para se avaliar a evolução das densidades no tratamento térmico e também para se avaliar as diferenças obtidas nos dois métodos utilizados. A Figura 23 traz o comparativo

de densidade média real das amostras de cerâmicas porosas de dióxido de titânio do corpo à verde, pré-sinterizado e sinterizado.

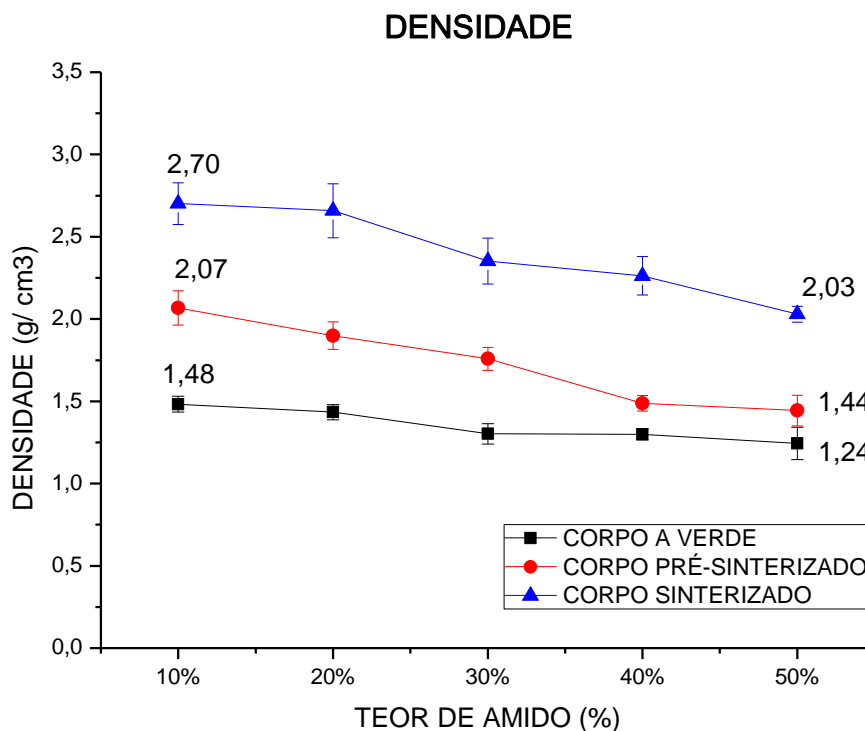


Figura 23 - Comparativo das densidades médias reais das cerâmicas de dióxido de titânio com teor de sólidos de 40% em volume: do corpo a verde, do corpo pré-sinterizado à 1200°C e do corpo sinterizado a 1400°C.

Fonte: Do autor.

. Para as peças produzidas a partir de suspensões com 10% de amido, a densidade média encontrada foi de  $1,48 \text{ g/cm}^3$  para o do corpo à verde, de  $2,07 \text{ g/cm}^3$  para o corpo pré-sinterizado e de  $2,70 \text{ g/cm}^3$ . O aumento da densidade do corpo a verde para o corpo pré-sinterizado e depois para o sinterizado; se deve ao processo de eliminação de água e rearranjo das partículas que buscam uma melhor e mais eficiente organização.

Observa-se aqui também uma tendência de que a densidade real diminua a medida que a quantidade de amido aumenta na suspensão cerâmica. Os corpos sinterizados, obtido a partir de suspensão com 10% de amido apresentaram densidade real média de  $2,70 \text{ g/cm}^3$ , enquanto os corpos sinterizados obtido a partir de suspensão com 50% de amido apresentaram densidade real média de  $2,03 \text{ g/cm}^3$ . Tal decréscimo de densidade ocorreu

também para as amostras à verde e pré-sinterizadas. Este decréscimo se justifica da mesma forma que as explicações anteriores, ou seja, o aumento no teor de amido faz com que a porosidade aumente e todos os fatores que ela afetam diminua.

Quando se avalia a densidade, tanto por meio do ensaio de Arquimedes como por meio de medidas de massa e volume, observa-se a influência da quantidade de amido na suspensão, na obtenção da obtenção da densidade. Apesar das diferenças encontradas, observa-se, pelos dois métodos, que quanto maior o teor de amido na suspensão, menor foi a densidade encontrada.

Uma vez que a absorção de água está diretamente ligada à porosidade, os resultados de absorção acompanharam os resultados de porosidade, apresentando uma curva crescente em relação a quantidade de amido. Este resultado é mostrado na Figura 24.

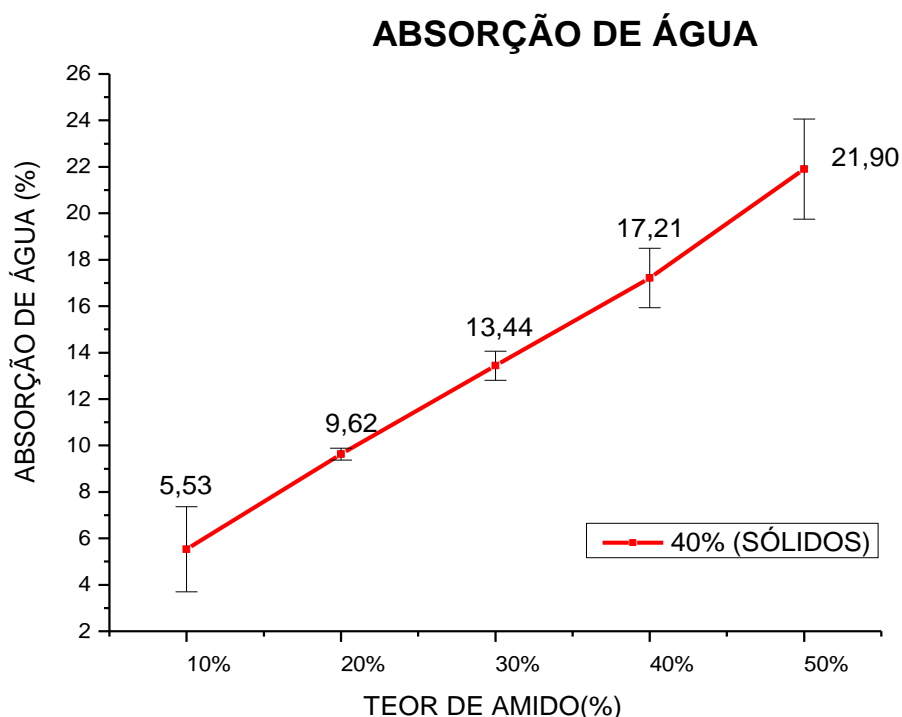


Figura 24 - Absorção aparente média de cerâmicas de dióxido de titânio, com teor de sólidos de 40% em volume, pré-sinterizadas à 1200°C, e sinterizadas a 1400°C.

Fonte: Do autor.

O material ensaiado apresentou absorção média variando de 5,5% para as peças obtidas a partir de suspensões contendo 10% de amido, até 22% para as peças obtidas a partir de suspensões contendo 50% de amido, apresentando neste intervalo uma variação crescente e uniforme.

### 5.2.5 Morfologia dos Poros

A morfologia dos poros é determinante para atribuir ao material a capacidade de osteocondução. Devido a isso foi analisado o aspecto morfológico dos poros. As figuras de 25 a 31 tem as micrografias de regiões internas do material (exceção feita à Figura 30), correspondente aos tipos A, B, C, D e E do material obtido. Observa-se nestas micrografias que todas as amostras, correspondente aos tipos A, B, C, D e E se apresentaram satisfatórias quanto aos tamanhos de poros encontrados, para uso como biomaterial, uma vez que todas elas apresentaram macroporos com diâmetros entre 100 e 400  $\mu\text{m}$ . No entanto, as amostras tipo E apresentaram uma menor quantidade de poros na faixa desejada, pois a maioria tem diâmetro inferior a 100  $\mu\text{m}$ .

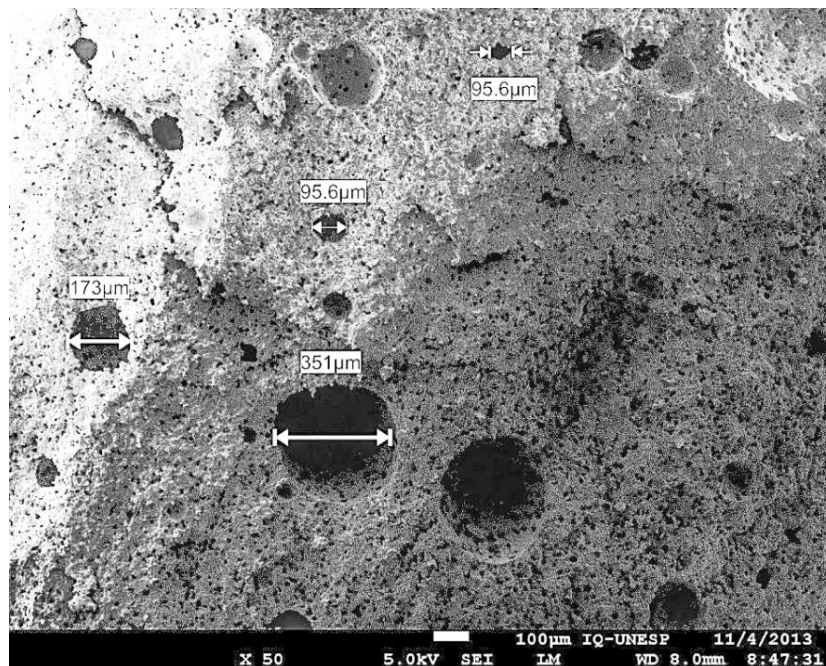


Figura 25 - Imagem de cerâmica de dióxido de titânio, amostra tipo A, pré sinterizada a 1200°C e sinterizada a 1400°C.

Fonte: Do autor.

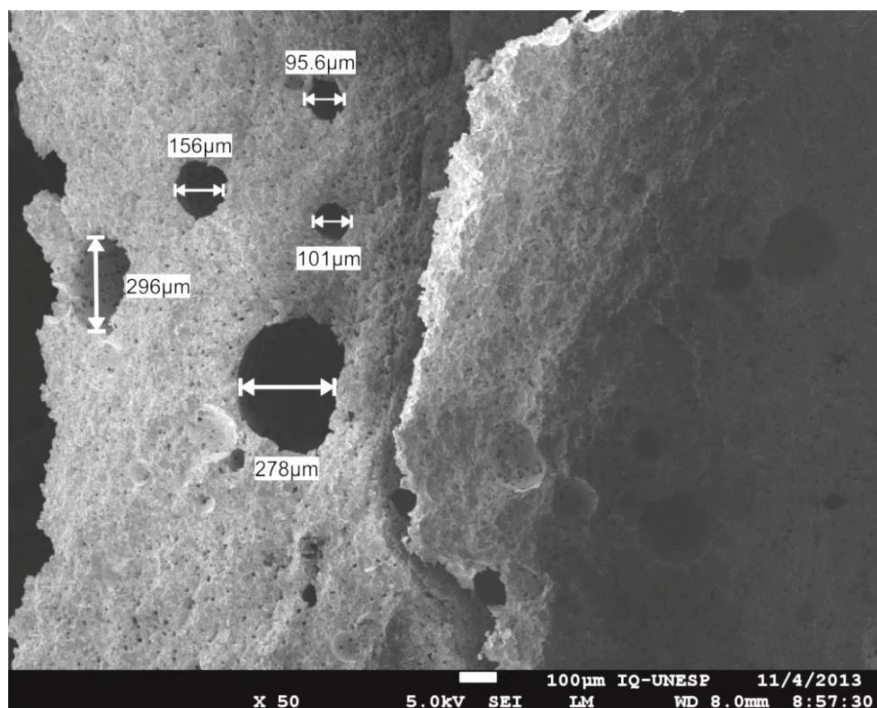


Figura 26 - Imagem de cerâmica de dióxido de titânio, amostra tipo A, pré-sinterizada a 1200°C e sinterizada a 1400°C.

Fonte: Do autor.

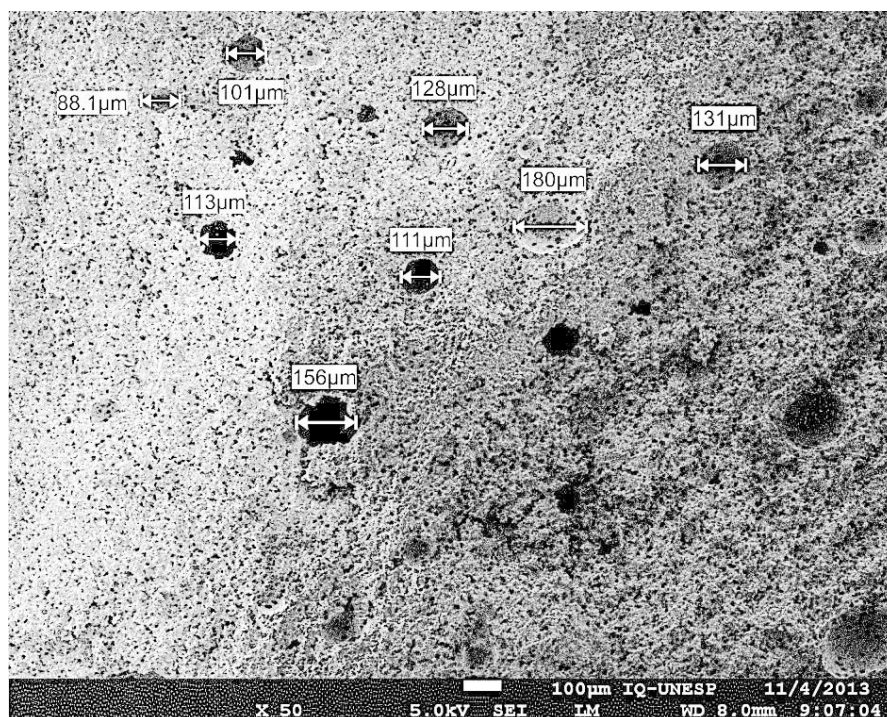


Figura 27 - Imagem de cerâmica de dióxido de titânio, amostra tipo B, pré-sinterizada a 1200°C e sinterizada a 1400°C.

Fonte: Do autor.

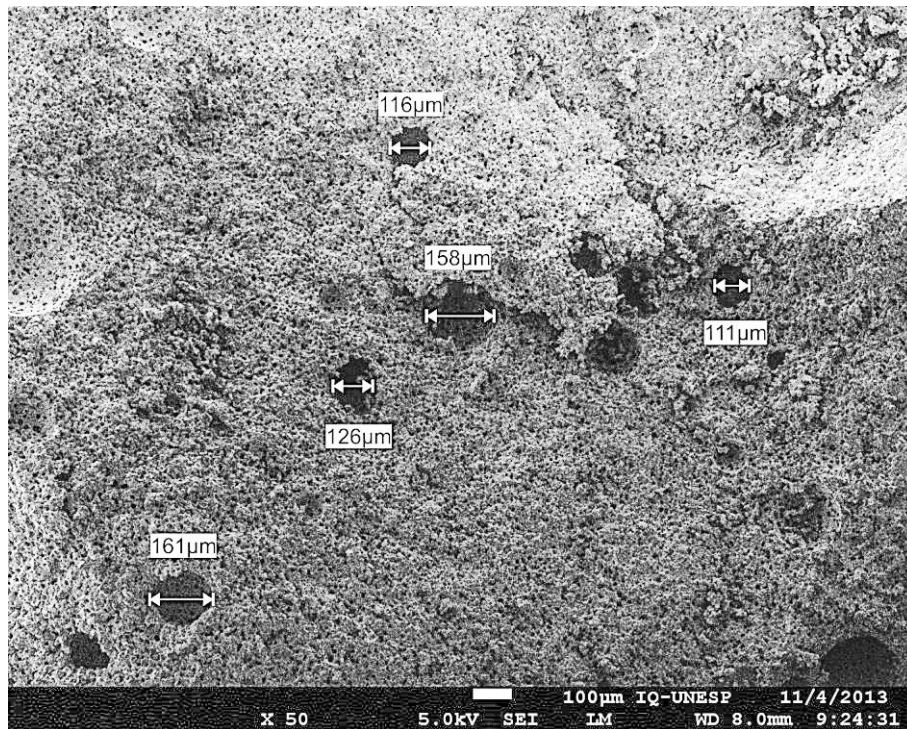


Figura 28 - Imagem de cerâmica de dióxido de titânio, amostra tipo C, pré-sinterizada a 1200<sup>o</sup>C e sinterizada a 1400<sup>o</sup>C.

Fonte: Do autor.

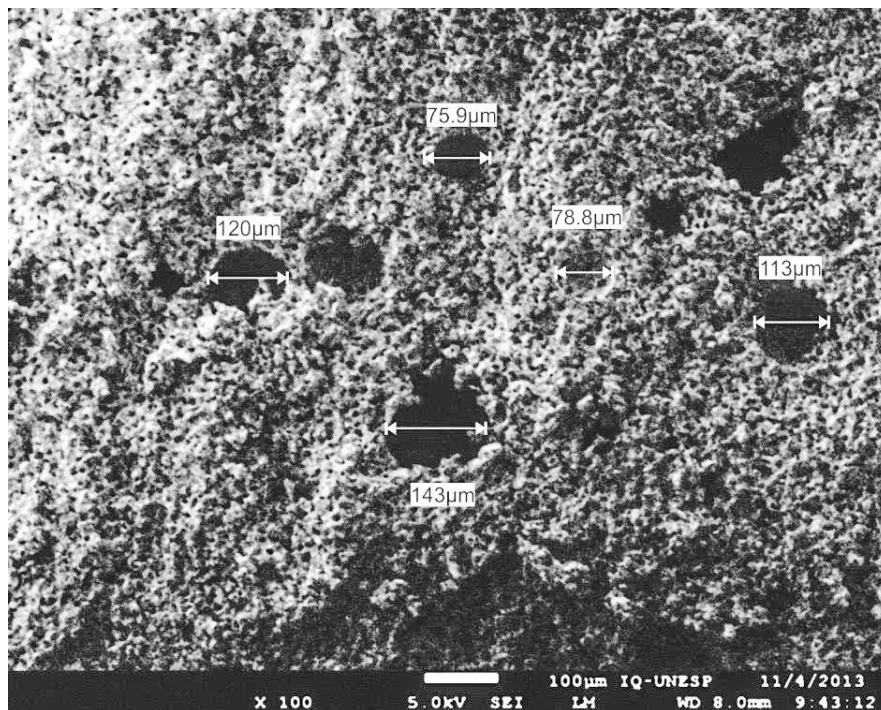


Figura 29 - Imagem de cerâmica de dióxido de titânio, amostra tipo D, pré-sinterizada a 1200<sup>o</sup>C e sinterizada a 1400<sup>o</sup>C.

Fonte: Do autor.

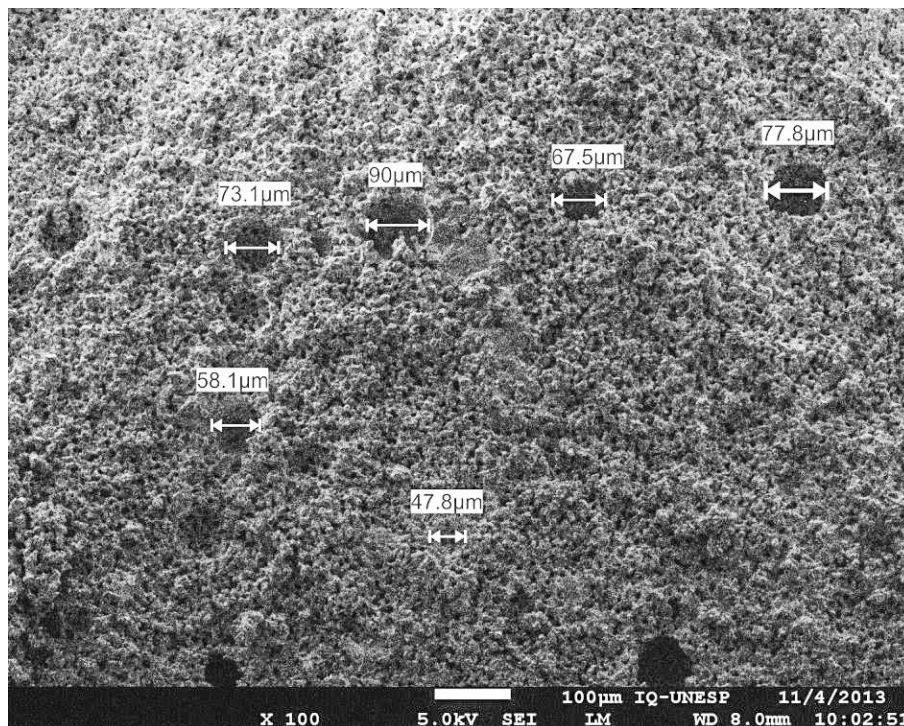


Figura 30 - Imagem de cerâmica de dióxido de titânio, superfície da amostra tipo E, pré-sinterizada a 1200<sup>o</sup>C e sinterizada a 1400<sup>o</sup>C.  
Fonte: Do autor.

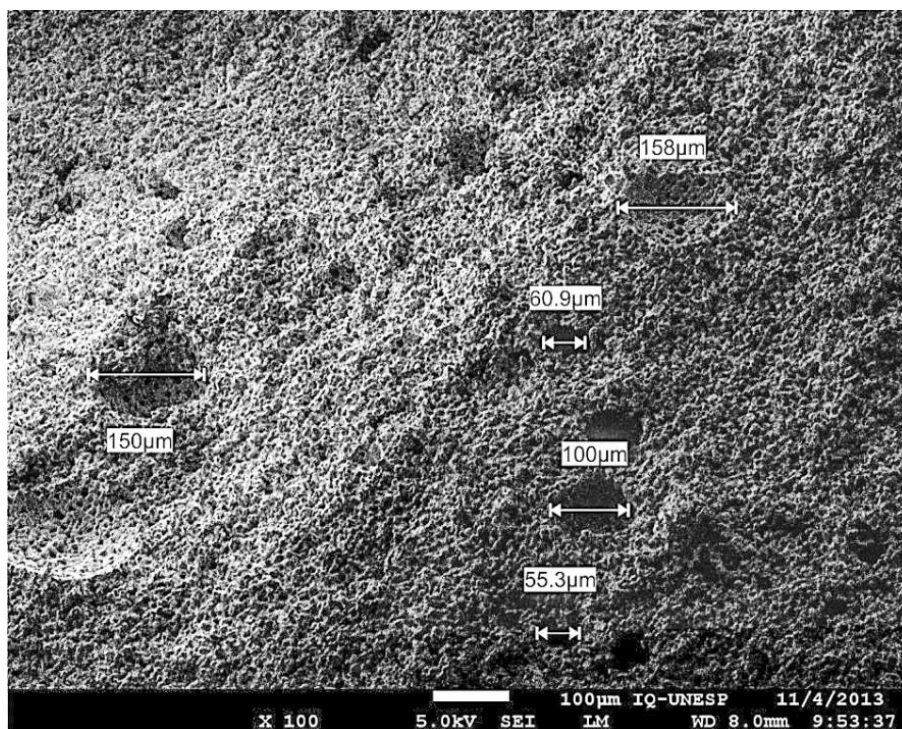


Figura 31 - Imagem de cerâmica de dióxido de titânio, seção de fratura da amostra tipo E, pré-sinterizada a 1200<sup>o</sup>C e sinterizada a 1400<sup>o</sup>C.  
Fonte: Do autor.

Na micrografia mostrada na figura 29, que é uma imagem de superfície da amostra tipo E não se observa nenhum poro com diâmetro no valor desejado; ou seja, todos os poros observados apresentaram valores de diâmetro inferiores a 100  $\mu\text{m}$ . Porém na figura 29, que mostra uma região interna de amostra tipo E, observa-se alguns, porém poucos; poros na faixa de tamanho desejada. Portanto, as amostras obtidas a partir de barbotinas contendo 50% de amido e 50% de dióxido de titânio na fração sólida não se mostraram satisfatórias quanto ao tamanho de poros desejados

As demais amostras, ou seja, as amostras tipo A, tipo B, Tipo C e tipo D, apresentaram uma morfologia de poros que possibilita o processo de osteocondução no implante. A morfologia dos poros obtidos, assim como a interconexão destes poros, pode ser observadas por meio das micrografias mostradas nas figuras 31 a 35.

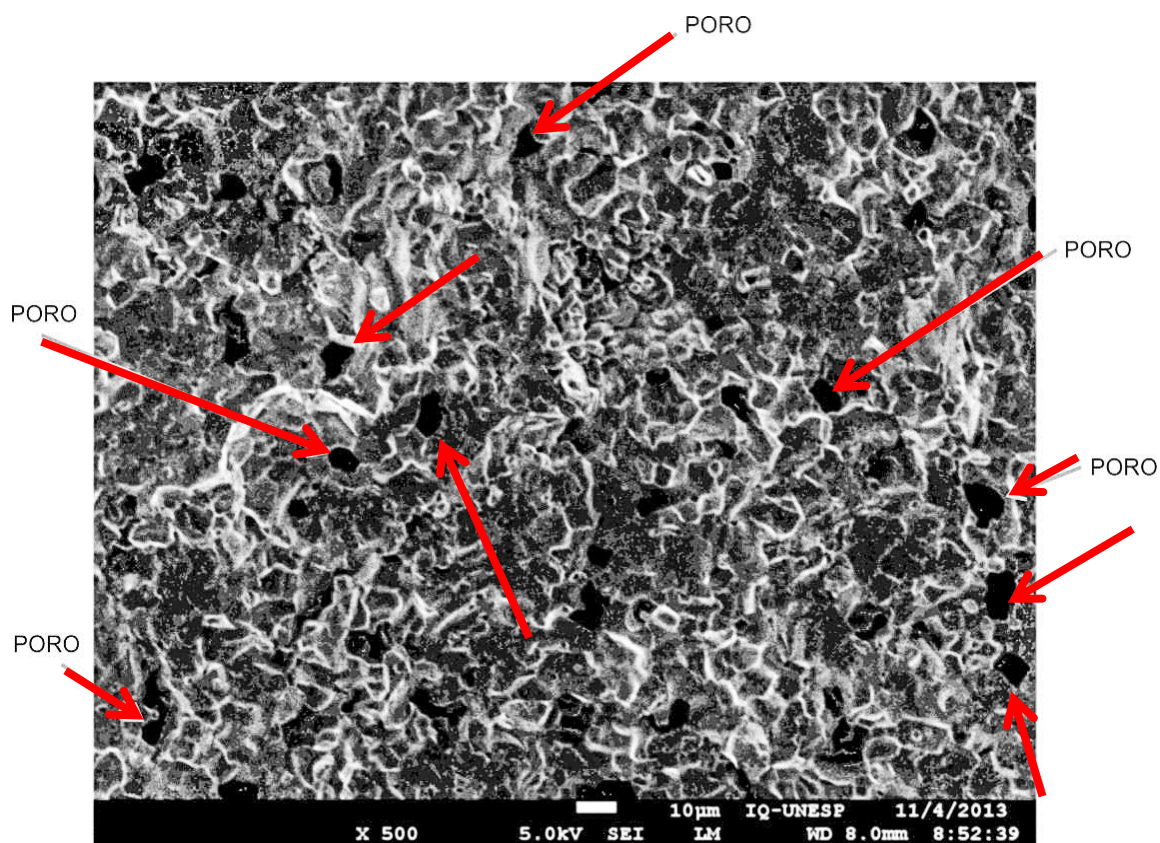


Figura 32 - Micrografia de cerâmica de titânio Tipo A, aumento de 500X.  
Fonte: Do autor.

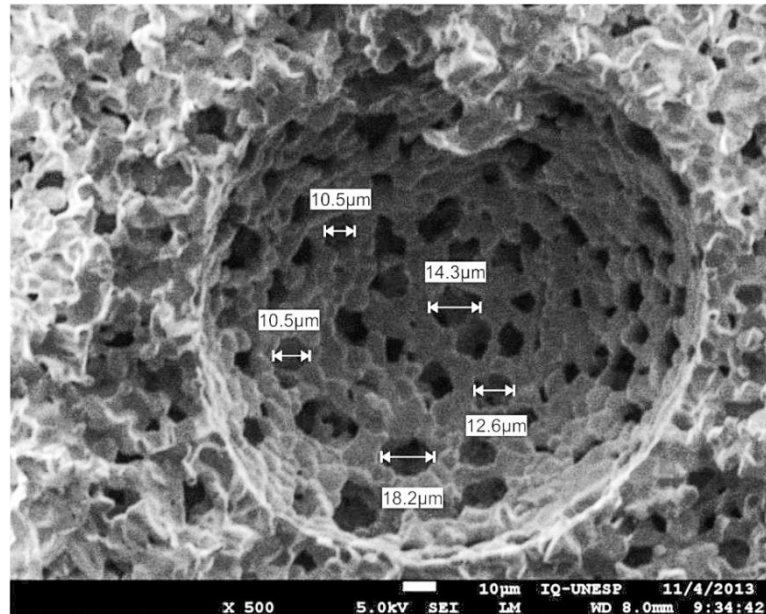


Figura 33 - Imagem de cerâmica de dióxido de titânio, amostra tipo C, pré-sinterizada a 1200°C e sinterizada a 1400°C.

Fonte: Do autor.

Observa-se nesta micrografia que o sólido obtido possui uma distribuição de poros bastante heterogênea, apresentando de meso a macroporo; portanto, com uma extensa faixa de porosidade. A Figura 33 apresenta um macroporo, que devido a sua forma e tamanho pode ter surgido durante o processo de conformação, pois, durante este processo pode ter havido a incorporação de bolhas de ar que não foram totalmente eliminadas durante o processo.

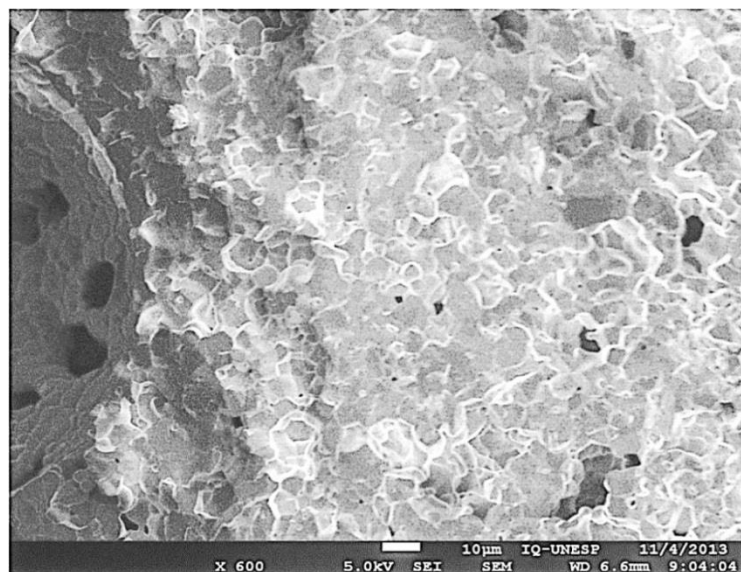


Figura 34 - Micrografia de cerâmica de titânia Tipo A, aumento de 600x.

Fonte: Do autor.

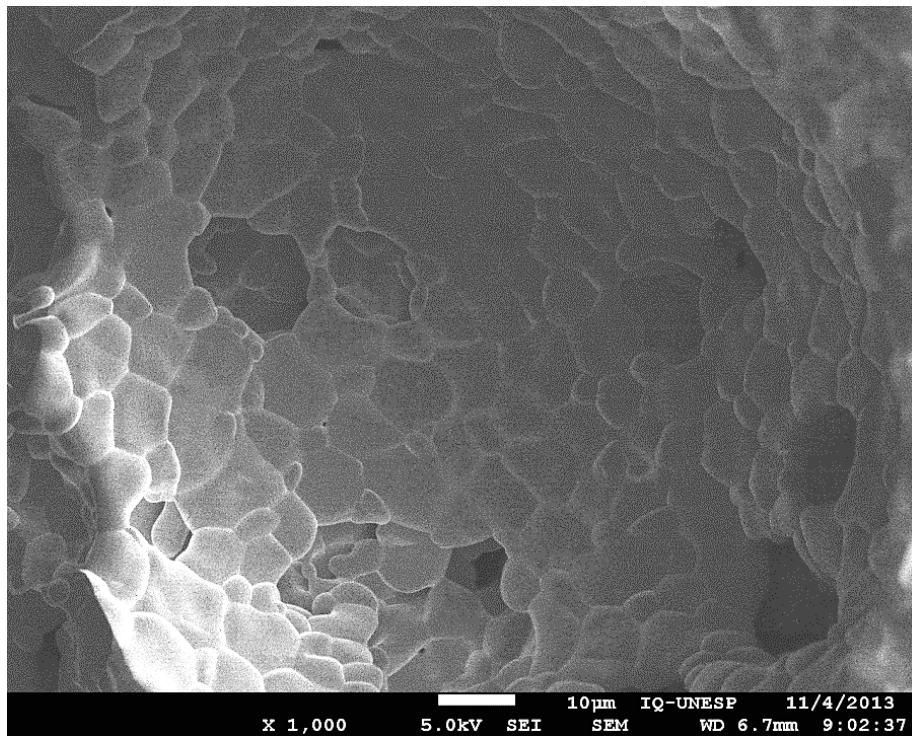


Figura 35 - Micrografia de cerâmica de dióxido de titânio Tipo A, aumento de 1000X.  
Fonte: Do autor.

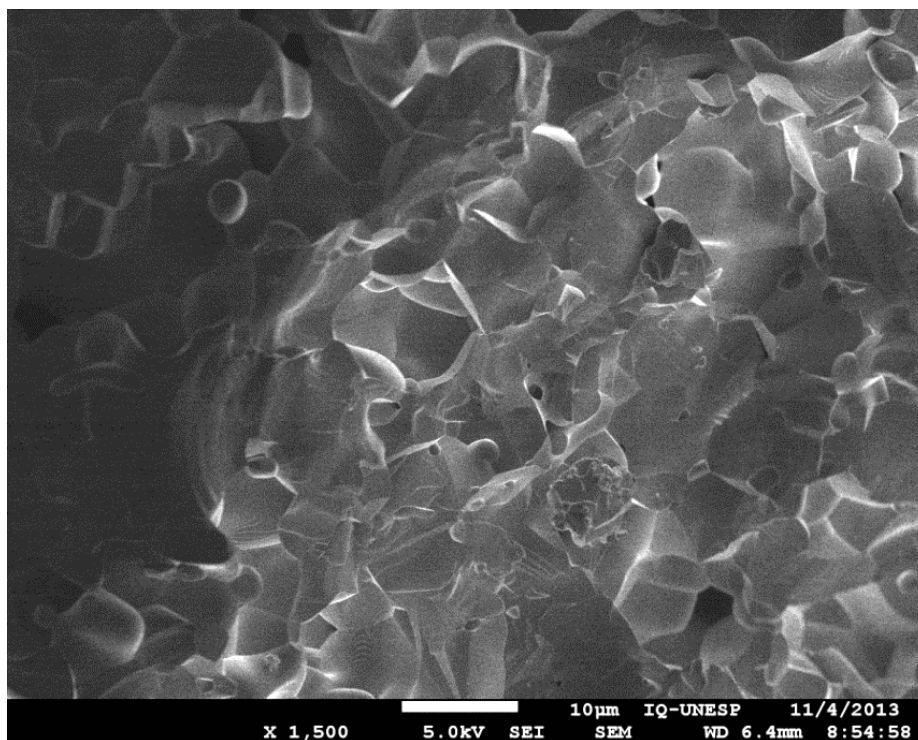


Figura 36 - Micrografia de cerâmica de dióxido de titânio Tipo A, aumento de 1500X.  
Fonte: Do autor.

### 5.2.6 Ensaio de Líquido Penetrante

A interconexão entre os macroporos existentes também foi avaliada por meio do ensaio do líquido penetrante. Por meio deste ensaio pode-se avaliar a permeabilidade do material assim como o caminho preferencial de percolação do líquido.

Após o gotejamento do líquido penetrante na amostra, a percolação deste líquido foi observada. Esta percolação aconteceu de maneira linear, sem que buscasse caminhos preferenciais. Após 10 minutos do gotejamento do líquido penetrante a amostra estava homogeneamente impregnada pelo mesmo. A Figura 37 mostra a permeabilidade do sólido poroso após 10 minutos impregnação com corante vermelho. A Figura 38 mostra o sólido poroso depois de mais 10 minutos impregnação com corante verde.



Figura 37 - Fotografia do sólido poroso de dióxido de titânio após 10 minutos de impregnação com corante vermelho.

Fonte: Do autor.



Figura 38 - Fotografia do sólido poroso de dióxido de titânio após mais 10 minutos de impregnação com corante verde

Fonte: Do autor.

O sólido ensaiado apresentou uma permeabilidade linear, sem a formação de caminhos preferenciais, mostrando uma distribuição homogênea de percolação do líquido, o que caracteriza uma conexão de poros também homogênea.

### 5.2.7 Resistência Mecânica

Foram feitas as caracterizações de resistência mecânica por meio do ensaio de flexão de três pontos e os resultados são apresentados na Figura 39.

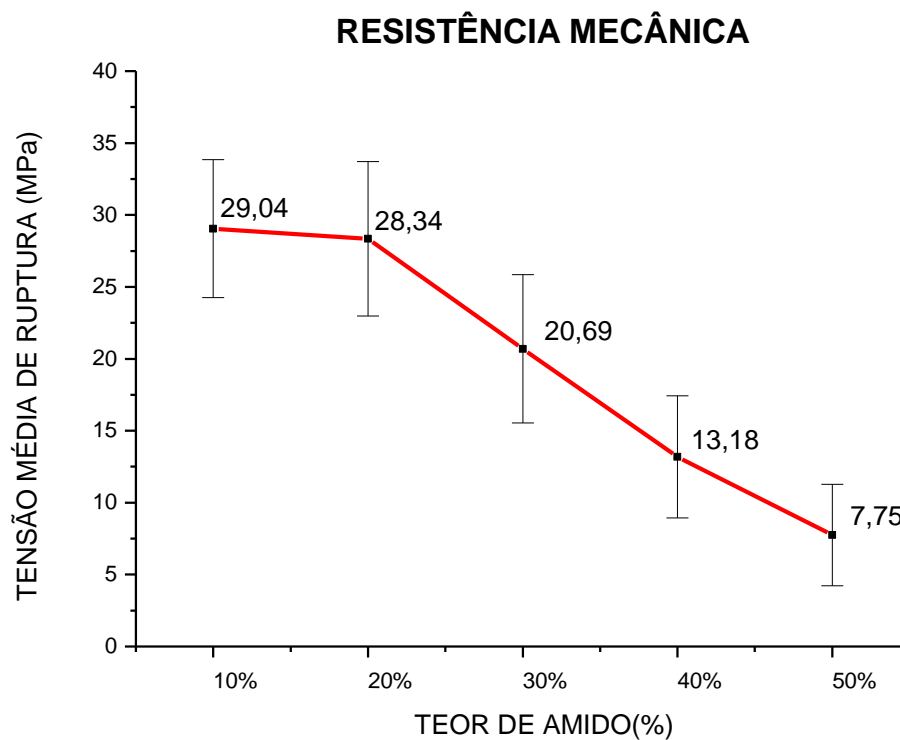


Figura 39 - Valores de resistência mecânica das peças de dióxido de titânio obtidas em ensaio de flexão de três pontos.

Fonte: Do autor.

Os resultados mostram que os corpos de prova obtidos a partir de suspensões contendo 10 e 20% de amido, foram os que apresentaram uma maior resistência mecânica, em torno de 30 MPa.

Os resultados mostram que para os corpos de prova obtidos a partir de suspensões contendo 10 e 20% de amido, não houve uma alteração significativa na tensão de ruptura. Já, a partir de 20% de amido houve um

decréscimo acentuado na tensão de ruptura, portanto na sua resistência mecânica.

Observa-se que, os melhores resultados de resistência mecânica foram encontrados nos corpos de prova obtidos a partir de suspensões contendo de 10% a 20% de amido e que as amostras com 50% de teor de amido apresentaram as menores resistências à flexão; em torno de 7,5 MPa.

Embora os valores encontrados tenham apresentado resistência mecânica variando de 7,5 MPa a 30 MPa, ainda assim estes valores são maiores que os encontrados na literatura atual. Pesquisa realizada por Liu e Miao (2005) com peças porosas de alumina resultou em valores de resistência mecânica entre 5,5 e 7,5 MPa. Também a pesquisa realizada por Almeida (2006) em escalfoldes de hidroxiapatita para implantes ósseos obteve valores médios de 0,28 MPa. Vale também citar o estudo de Santana (2004), que produziu cerâmicas porosas de dióxido de titânio pelo método de conformação por consolidação com extrato de soja e com proteína texturizada de soja, obtendo como resultado de resistência mecânica para corpos de prova obtidos a partir de suspensões com 40% de sólidos em volume, com 10% de agente fugitivo (extrato de soja e proteína texturizada de soja), os valores de 3,23 MPa e 5,90 MPa respectivamente. Portanto, os valores de tensão de ruptura obtidos neste estudo revelem um material com boas características de resistência mecânica à flexão, quando comparados com estes estudos citados.

Observa-se ainda, a partir dos ensaios de resistência à flexão que quanto maior o teor de amido na suspensão menor foi a resistência mecânica encontrada. Confirmando assim, a relação inversa existente entre porosidade no corpo cerâmico e a resistência mecânica encontrada. Convém ressaltar que os valores de resistência mecânica obtidos neste trabalho são importantes de ser caracterizados pois, eles nortearam o uso, ou a limitação quanto ao local onde o material pode ser implantado. A resistência do implante será determinada, em longo prazo, pela resistência mecânica do material, porém fatores com a porosidade superficial afetam a ancoragem do material no primeiro momento, afetam assim a capacidade de suporte do implante como um todo.

Todas as amostras obtidas a partir de suspensões com porção sólida de 40% em volume se mostraram eficientes na obtenção de corpos com

porosidade específica para o uso como biomaterial, ou seja, uma porosidade variando de 17 a 48%, contendo poros com diâmetros entre 100 e 400  $\mu\text{m}$ ; com poros interconectados e sem a formação de canais contínuos. Porém, se avaliarmos o comportamento do material quanto ao teor de amido, as amostras contendo 50% de amido (sendo a fração sólida de 40% em volume), apesar de apresentar uma porosidade satisfatória e de se manterem íntegras durante o processamento elas apresentaram altos níveis de retração e baixa tensão média de ruptura.

## 6 CONCLUSÕES

Ao findar o presente trabalho pode-se observar que a técnica de conformação por consolidação com amido apresentou-se bastante viável para o desenvolvimento de biomateriais. Isto se deve ao fato de que foi possível obter corpos cerâmicos com porosidade controlada e além do que o tamanho e as formas dos poros obtidos estão dentro do esperado para seu emprego como biomaterial. Morfologicamente, as cerâmicas obtidas apresentaram porosidade específica para o uso como biomaterial, ou seja, uma porosidade que contendo poros com diâmetros entre 100 e 400  $\mu\text{m}$ ; com poros interconectados e sem a formação de canais contínuos.

Os materiais obtidos apresentaram porosidade entre 17% e 48% e resistência mecânica entre 29 e 7,75 MPa; todos obtidos para cerâmicas conformadas entre 10% e 50% de teor de amido e 40% de teor de sólidos. Morfologicamente as cerâmicas obtidas apresentaram uma distribuição homogênea de poros o que também viabiliza o emprego da técnica.

As propriedades obtidas no produto final mostram que a técnica de conformação por consolidação com amido de milho, (SCC), é adequada quando o objetivo é obter materiais com microestrutura que apresente elevada porosidade e com uma morfologia de poros específica para a indução da osteocondução, tão necessária para a eficiência do material implantado. O processamento cerâmico proposto é uma técnica extremamente simples, que utiliza poucos equipamentos e estes são de baixo custo, tornando o economicamente viável.

A possibilidade de se controlar a morfologia do poro através da escolha do amido é outra grande vantagem da técnica. O osso possui uma larga variação de porosidade, dependendo da sua localização. Utilizar uma técnica que permita também uma larga variação de porosidade por meio do controle do teor do amido incorporado na suspensão permite a obtenção de material de implante para diversas situações e/ou locais.

A SCC não se utiliza de aditivos tóxicos. O amido quando eliminado não apresenta resíduos e é obtido a partir de fontes renováveis. O consumo de energia no processamento é menor, uma vez que a conformação é feita em baixas temperaturas. A escolha por tecnologias que utilizem fontes renováveis, que resultem em baixo resíduo e menor consumo energético representa um ganho ambiental que atinge todos os indivíduos no seu entorno; contribuindo assim, para um mundo tecnológico mais sustentável.

Portanto conclui-se que esta rota de processamento é eficaz na obtenção de material para implante, e bastante interessante, em termos econômicos e ambientais.

## 7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

O material obtido confirma a eficiência da técnica de conformação por consolidação de amido na obtenção de cerâmica porosa de  $\text{TiO}_2$  voltados para o emprego como biomaterial. No entanto, na busca da otimização do processo de obtenção e das características finais do material de implante, sugerem-se, pois, para uma etapa futura, novas caracterizações e uma nova rota de processamento do material; onde haja um controle mais rigoroso em todas as etapas de obtenção do material; conforme apresentadas abaixo:

- Melhoria na técnica de homogeneização da suspensão e avaliação desta alteração na retração do corpo.
- Alteração nas taxas de aquecimento no processo de gelatinização, secagem e pré-sinterização, de maneira que estes processos aconteçam de forma mais lenta e uniforme.
- Caracterização do material através de análises térmicas para determinação da temperatura onde ocorrem dois eventos bem definidos: a queima do amido e a transição de fase da anatase para o rutilo.

Após a queima do amido o material contém apenas o dióxido de titânio, porém ainda na fase de anatase. Haverá uma temperatura específica em que o dióxido de titânio, até então na forma cristalina da anatase se transformará irreversivelmente em rutilo.

O dióxido de titânio na sua forma rutilo possui uma estrutura geometricamente mais estável e mais densa, em relação à fase da anatase. Tais características, teoricamente, lhe conferem também uma maior resistência mecânica.

Porém, sabe-se que durante o processo de sinterização, a medida que a temperatura aumenta, a densificação do material vai aumentando com conseqüente ganho na resistência mecânica e a porosidade vai diminuindo; o que não é desejado, uma vez que se busca uma material com alta porosidade. A determinação da temperatura desta transformação pode representar um limite a ser estudo em etapas futuras, onde se busca obter de um produto final

com maior porosidade e mais resistência mecânica. Portanto, torna-se importante a definição de uma temperatura de sinterização que possa obter um sólido com alta porosidade e que tenha uma resistência mecânica razoável, que permita a sua utilização.

E após análises térmicas, uma nova rota para o tratamento térmico pode ser adotada com adaptação das taxas de aquecimento e das temperaturas de pré-sinterização e de sinterização, para a avaliação dos efeitos destas alterações na obtenção dos poros, na retração do material e na resistência mecânica do corpo final.

## REFERÊNCIAS

- ABURAYA, J. H. **Modificação superficial de titânio para a promoção de osteointegração**. 2011. 84f. Tese (Doutorado em Física Aplicada) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2011.
- ACCHAR, W. **Estrutura e propriedades de materiais cerâmicos**; Natal, EDUFRAN, 2010.
- ANDRADE, A. L; DOMINGUES, R. Z. Cerâmicas bioativas - estado da arte; Departamento de Química, Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Minas Gerais, **Química Nova**, Belo Horizonte, V.29, n 1, p.100-104, 2006.
- AZEVEDO, V.V. et al. Materiais cerâmicos utilizados para implantes. Universidade Federal de Campina Grande, Departamento de Engenharia de Materiais. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v.2, n. 3, p. 35-40, 2007.  
Revista de acesso livre no site [www.dema.ufcg.edu.br/revista](http://www.dema.ufcg.edu.br/revista). Acesso em 21/11/12.
- BRITTO, G.P.F.; NONO, A. M. C; OLIVEIRA, R.M. **Desenvolvimento e caracterização de sensores de umidade de solo de cerâmicas porosas de TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> dopados com nióbia** (PIBIC/CNPq/INPE), São José dos Campos, 2010.
- BRITO, R.C.; ROSA, R.R.; BELOTO, A.F.; **Implementação do ambiente FlyBy para caracterização de estruturas porosas**; INPE, São José dos Campos, 2005. Disponível em: <[http://mtcm18.sid.inpe.br/col/lac.inpe.br/lucio/2002/11.08.12.55/doc/artigo\\_iivo\\_rcap\\_rogerio\\_versaofinal.pdf](http://mtcm18.sid.inpe.br/col/lac.inpe.br/lucio/2002/11.08.12.55/doc/artigo_iivo_rcap_rogerio_versaofinal.pdf)> Acesso em 20/12/2013.
- CAMILO, C. C.. **Escalfoldes para Implantes Ósseos em alumina/hidroxiapatita/biovidro: análise mecânica e in vitro**. 2006. 134f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Escola de Engenharia de São Carlos, USP, São Carlos, 2006.
- CALLISTER Jr., W. D. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. 7 ed. Rio de Janeiro, LTC, 2011.
- CASTRO, A.L.; PANDOLFELLI, V. C.; **Revisão: conceitos de dispersão e empacotamento de partículas para a produção de concretos especiais aplicados na construção civil**; Departamento de Engenharia de Materiais - DEMa, Universidade Federal de S. Carlos, 2009 . Cerâmica vol.55 no.333 São Paulo Jan./Mar. 2009. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1590/S0366-69132009000100003>> Acesso:03/01/2014.
- CHANDRAS, J. et al. Starch consolidation of alumina: Fabrication and mechanical properties; **Journal of the European Ceramic Society**. Department of Physics, Yeungnam University, Gyeongsan, South Korea;

School of Nano and Advanced Materials Engineering, Changwon National University, South Korea; Department of Ceramic Technology, Anna University, India; Department of Metallurgical and Materials Engineering, Indian Institute of Technology Madras, India, 2009.

CORBI, S.C. et al. Avaliação física e radiográfica de biomateriais usados para regeneração óssea. **Rev Odontol UNESP**, Araraquara, v. 39, n. 2, p. 101-107, mar./abr., 2010.

CRUZ, T. G.; SILVA, L. J. HEIN, L. R. O.; Influência da etapa de gelatinização do amido na fabricação de cerâmicas com gradientes de porosidade; In CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 49, 2005, São Pedro, SP; **Anais Departamento de Materiais e Tecnologia- Laboratório de Materiais Cerâmicos, UNESP – Faculdade de Engenharia – Campus Guaratinguetá, 2005.**

CUNHA, Carla; et. Al.. **High biocompatibility and improved osteogenic potential of novel Ca–P/titania composite scaffolds designed for regeneration of load-bearing segmental bone defects.** Journal of biomedical materials research a | jun 2013 vol 101a, p. 1612–1619.

DENARDIN, C. C.; SILVA, L. P.; **Estrutura dos grânulos de amido e sua relação com propriedades físico-químicas;** Ciência Rural, Santa Maria, v. 39, n 3, p.945-954, mai-jun, 2009.

FERNANDES, R. S. **Desenvolvimento de processo alternativo para fabricação de materiais cerâmicos envolvendo as técnicas de conformação por consolidação de amido e colagem.** 2008. 143f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2008.

FRANCO, C. M. et al.. **Propriedades gerais do amido.** São Paulo. Fundação Cargil, 2001. Série Cultura de Tuberosas Amiláceas Latino Americanas. CEREDA, M.P. (coord.).

GALDINO, A, G, S; **Produção e caracterização de arcabouços porosos de compósitos hidroxiapatita-titânia (HÁ-TiO<sub>2</sub>) para uso em engenharia tecidual ossea.** 2011. 126 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Faculdade de Engenharia Mecânica de Universidade Estadual de Campinas; Campinas, 2011.

GREGOROVÁ, E.; PABST, W. Process control and optimized preparation of porous alumina ceramics by starch consolidation casting. **Journal of the European society** Praga, Czech Republic, n 31 Department of Glass and Ceramics, Institute of Chemical Technology. 2011.  
Disponível em <<http://www.elsevier.com/locate/jeurceramsoc>>. Acesso em 02/02/2014.

GREGOROVÁ, E.; PABST, W.. Porosity and pore size control in starch consolidation casting of oxide ceramics – Achievements and problems; **Journal**

**of the European society**, Praga, Czech Republic, n. 27; Department of Glass and Ceramics, Institute of Chemical Technology, 2006.

Disponível em <<http://www.elsevier.com/locate/jeurceramsoc>> Acesso em 19/12/2013.

HEIMANN, Robert B.. Structure, properties, and biomedical performance of osteoconductive bioceramic coatings. **Surface & Coatings Technology**, n. 233 p. 27–38., 2013

Disponível em <<http://www.elsevier.com/locate/surfcoat>>. Acesso em 11/11/2014.

HOTZA, D.; ARTIGO REVISÃO: Colagem de folhas cerâmicas; **Cerâmica**, n. 43, p..283-284 São Paulo Sept./Oct./Nov./Dec. 1997.

Disponível em <[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0366-69131997000400002](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0366-69131997000400002) ou <http://dx.doi.org/10.1590/S0366-69131997000400002>> Acesso em 08/04/2013.

KAWACHI, E. Y.; Biocerâmicas: tendências e perspectivas de uma área interdisciplinar; **Química Nova**, São Paulo, v. 23, n. 4, set/out, Instituto de química, UNICAMP, 2000.

Disponível em <[http://lqes.iqm.unicamp.br/images/pontos\\_vista\\_artigo\\_divulgacao\\_bioceramicas.pdf](http://lqes.iqm.unicamp.br/images/pontos_vista_artigo_divulgacao_bioceramicas.pdf)>. Acesso em 28/07/2012.

KLEIN, A., N. FREDEL, M.C. WENDHAUSEN, P.A.P. “Novos Materiais: Realidade e Tendências de Desenvolvimento”, **Revista Nexus**, 2001.

Disponível em: [http://www.desenvolvimento.gov.br/arquivo/secex/sti/indbrasopodesafios/nexcie\\_tecnologia/Klein.pdf](http://www.desenvolvimento.gov.br/arquivo/secex/sti/indbrasopodesafios/nexcie_tecnologia/Klein.pdf). Acesso em 03/04/2012.

LEONEL, M.; Análise da forma e tamanho dos grânulos de amidos de diferentes fontes botânicas; Centro de Raízes e Amidos Tropicais, Universidade Estadual Paulista – UNESP, **Ciênc. Tecnol. Aliment.**, Campinas, v. 27, n. 3, jul-set., 2007.

LINO F. J. **CERÂMICOS: Materiais em que vale a pena pensar**. Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto- Departamento de Engenharia Mecânica e Gestão Industrial da, 2006.

Disponível em: < <http://paginas.fe.up.pt/~falves/matceramicos.pdf>>

LIU J; MIAO X. Porous alumina ceramics prepared by slurry infiltration of expanded polystyrene beads. **Journal of materials science**, 2005.

NÓBREGA, M. J. R. et ali. **Inovações tecnológicas: aplicação de materiais cerâmicos na indústria automobilística**,

XXIV Encontro Nacional de Engenharia de Produção - Florianópolis, SC, Brasil, 03 a 05 de novembro de 2004. ENEGEP 2004 ABEPRO 4187. Disponível em: <[http://www.abepro.org.br/biblioteca/ENEGEP2004\\_Enegep0801\\_1975.pdf](http://www.abepro.org.br/biblioteca/ENEGEP2004_Enegep0801_1975.pdf)>

OLIVEIRA, L. S. A. F. *Biomateriais com aplicação na regeneração óssea – método de análise e perspectivas futuras*, **Revista de Ciências Médicas e Biológicas**, Salvador, v. 9, Supl.1, p.37-44; 2010

OLIVEIRA, Valéria Vidal de. **Síntese da nanofitas de titanato de sódio com potencial fotocatalítico bactericida**. 2010. 30f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2011.

PRETTE, Maria. Carla; tradução Maria Margherita de Luca. **Para entender a arte: história, linguagem, época, estilo**. Editora Globo. 2008.

PINHEIRO, R. M. M.; **Síntese e propriedades no infravermelho distante de pó de TiO<sub>2</sub> nanoestruturado**; 2012. 93f. Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade do Estado do Rio Grande do Norte, Mossoró, 2012.

RAMIRES, I.; GUASTALDI, A. C.; Estudo do biomaterial Ti-6Al-4 empregando-se técnicas eletroquímicas e XPS; **Química Nova**, Araraquara, Instituto de Química de Universidade Estadual Paulista, V. 25, n 1, p.10-14, 2002.

RIBEIRO, C.; **Obtenção e caracterização de biocerâmicas porosas à base de fosfatos de cálcio processadas com a utilização de albumina**. 2008. 148f. Tese (Doutorado em Ciência na Área de Tecnologia Nuclear- Materiais) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2008.

ROMANO, R. C. O.; PANDOLFELLI, V. C.. *Obtenção e propriedades de cerâmicas porosas pela técnica de incorporação de espuma*. **Revista Cerâmica**, São Carlos, Departamento de Engenharia de Materiais- DEMa, Universidade Federal de São Carlos, n.52, p.213-219; 2006.

SANTANA, J.G.A. et al. Caracterização de cerâmicas de TiO<sub>2</sub> conformadas por consolidação com proteína de soja. In CONGRESSO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE CERÂMICA, 48, 2004. Curitiba, PR. **Anais** Laboratório de Cerâmica- Departamento de Materiais e Tecnologia UNESP, Escola de Especialistas de Aeronáutica - EEAR; Guaratinguetá, 2004.

SANTANA, J. G. A. **Estudo e Desenvolvimento de Cerâmicas Porosas de Dióxido de Titânio Aditivadas com Proteína de Soja**. 2005. 145f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Faculdade de Engenharia da Universidade Estadual Paulista, USP, Guaratinguetá; 2005.

SANTOS, F.P; **Desenvolvimento de Cerâmicas de Dióxido de Titânio para utilização como Biomaterial**. 2002. 131 f.. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista; Guaratinguetá, 2002

SALEIRO, G.T; CARDOSO, S. L.; TOLEDO, R.; HOLANDA, N. F.; Avaliação das fases cristalinas de dióxido de titânio suportado em cerâmica vermelha. **Revista Cerâmica**, Campos dos Goytacazes, n. 56, p. 162-167, Universidade Estadual do Norte Fluminense; 2010.

SIMÕES, M. S. **Desenvolvimento e estudo in vitro de implante biorreabsorvível em poli(l-lactideo)(PLLA) para artrodese de coluna lombar**. 2007. 124f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais) - Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, PUC, Porto Alegre, 2007.

TRECCANI, Laura. Et al. Functionalized ceramics for biomedical, biotechnological and environmental applications. **Acta Biomaterialia**, Bremen, Germany, University of Bremen, n. 9, p 7115–7150, 2013  
Disponível em: <<http://www.elsevier.com/locate/actabiomat>>. Acesso em: 02/03/2014.

TURRER, C. L.; FERREIRA, F. P. M.. Biomateriais em cirurgia craniomaxilofacial; princípios básicos e aplicações – revisão de literatura. **Revista Brasileira de Cirurgia Plástica**, Belo Horizonte, v. 23, n. 3; p. 234-239, 2008.

VAN VLACK, L. H.; **Propriedades dos materiais cerâmicos**. São Paulo, Editora Edgard Blucher, 1973.

VAN VLACK, L. H.; **Princípios de ciência e tecnologia dos materiais**. Rio de Janeiro, Elsevier, 1984.

WEBER, F.H.; QUEIROZ, F. P. C.; CHANG, Y. K.; **Caracterização físico-química, reológica e térmica dos amidos de milho normal, ceroso e com alto teor de amilose**; Departamento de Tecnologia de Alimentos, UNICAMP; SP, **Ciênc. Tecnol. Aliment.**, Campinas, v.29, n. 4, out-dez., Campinas;. 2009; Disponível em: <[http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/populacao/tabuadevida/evolucao\\_da\\_mortalidade.shtm](http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/populacao/tabuadevida/evolucao_da_mortalidade.shtm)>. Acesso em: 24/05/2012.