UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALFENAS – UNIFAL POÇOS DE CALDAS /MG

TÚLIO NOVATO GONDIM

OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CERÂMICAS POROSAS DE β-TCP PROCESSADAS VIA CONFORMAÇÃO POR CONSOLIDAÇÃO COM AMIDO VOLTADAS PARA ENXERTOS ÓSSEOS

POÇOS DE CALDAS

2013

TÚLIO NOVATO GONDIM

OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CERÂMICAS POROSAS DE β-TCP PROCESSADAS VIA CONFORMAÇÃO POR CONSOLIDAÇÃO COM AMIDO VOLTADAS PARA ENXERTOS ÓSSEOS

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Alfenas (Unifal), Campus Poços de Caldas, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais

Orientador:
Prof. Dr. Rodrigo Sampaio Fernandes
Co-orientador:
Prof. Dr. Rodrigo Fernando Costa Marques

POÇOS DE CALDAS

2013

TÚLIO NOVATO GONDIM

OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CERÂMICAS POROSAS DE β-TCP PROCESSADAS VIA CONFORMAÇÃO POR CONSOLIDAÇÃO COM AMIDO VOLTADAS PARA ENXERTOS ÓSSEOS

Essa dissertação foi julgada adequada para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia dos Materiais, e aprovada em sua forma final no Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia dos Materiais, Unifal – Campus Poços de Caldas, MG.

Poços de Caldas, _____ de _____ de 2013.

_____

Profa. Dra. Neide Aparecida Mariano

Coordenadora do Curso

Banca Examinadora:

_____

Prof. Dr. Rodrigo Sampaio Fernandes – Orientador

Universidade Federal de Alfenas – UNIFAL Poços de Caldas

_____

Prof. Dr. Elson de Campos

EEAR – Escola de Especialistas da Aeronáutica

_____

Profa. Dra. Maria Gabriela Nogueira Campos

Universidade Federal de Alfenas – Unifal – Poços de Caldas - MG

Dedico este trabalho à minha esposa Izabela Moraes Gondim, pelo companherismo e amor, ao meu amigo orientador Prof. Dr. Rodrigo Sampaio Fernandes e sua esposa Jussara Alaide Leite Fernandes, pelo apoio e amizade que proporcionaram o desenvolver deste trabalho.

AGRADECIMENTOS

A Deus, Grande Arquiteto do Universo, fonte infindável de bondade e luz.

A meus pais e irmãos pela base segura de educação, base de minha formação moral.

Ao meu orientador Prof. Dr. Rodrigo Sampaio Fernandes com seu apoio, dedicação e orientação proporcionaram a realização deste trabalho.

Ao co-orientador Prof. Dr. Rodrigo Fernando Costa Marques pela doação do material necessário para realização do presente trabalho e pelas horas dedicadas em prol da realização do mesmo.

A Prof[a]. Dr[a]. Sylma Carvalho Maestrelli pelo conhecimento transmitido e apoio na conclusão da parte experimental e discussão dos resultados.

A coordenadora do programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia dos Materiais Prof[a]. Dr[a]. Neide Aparecida Mariano pela confiança em mim depositada e pelo empenho e coragem em coordenar o primeiro curso de mestrado da Unifal Campus de Poços de Caldas.

Aos técnicos de laboratório da Unifal Poços de Caldas, pelo apoio e dedicação na concretização da parte experimental deste trabalho.

Aos professores do programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia dos Materiais pela dedição e empenho no desenvolver do mestrado.

Agradecemos ao LMA-IQ Instituto de Química da UNESP Campus da cidade de Araraquara – SP, pela disponibilidade de utilização do microscópio eletrônico de varredura (MEV).

A empresa de biomateriais Procell Biologics da cidade de São Carlos – SP, pelo material cedido, fundamental para desenvolvimento deste trabalho.

A UNIFAL pelo apoio financeiro, fundamental para execução deste trabalho.

"É muito melhor lançar-se em busca de conquistas grandiosas, mesmo expondo-se ao fracasso, do que alinhar-se com os pobres de espírito, que nem gozam muito nem sofrem muito, porque vivem numa penumbra cinzenta, onde não conhecem nem vitória, nem derrota."

Theodore Roosevelt

RESUMO

Materiais sintéticos a base de fosfato de cálcio, como hidroxiapatita e o beta-TCP, constituem um dos principais substitutos ósseos pela sua biocompatibilidade. Para enxertos ósseos, substituintes porosos sintéticos, compartilham vantagens em relação aos auto e aloenxertos, incluindo fácil esterilização e armazenamento além de sua ilimitada disponibilidade. A obtenção de materiais porosos com amido é uma técnica de consolidação direta fundamentada nas suas propriedades de formação de gel em água, tornando possível seu uso como conformador e elemento formador de poros. Devido a aplicabilidade do material beta-TCP na regeneração óssea, em defeitos ósseos ou cavidades ósseas, objetivou-se através deste trabalho, obter e caracterizar, corpos cerâmicos porosos a base de beta-TCP, empregando-se a técnica de conformação por consolidação com amidos. Para a obtenção de corpos cerâmicos utilizou-se concentração de sólidos de 40 e 50% em volume e concentrações de 10, 20, 30 e 40% de teor de amido de milho e as mesmas concentrações de amido de batata. Após o vertimento das barbotinas nos moldes, os mesmos foram levados a temperaturas de gelatinização, temperatura de secagem e queimados. Para a determinação da porosidade aparente dos corpos empregou-se o principio de Arquimedes. Os resultados obtidos mostraram um aumento no valor da porosidade com o acréscimo de teor de amido de milho e amido de batata, resultado esperado uma vez que um aumento no teor de amido ocasiona um aumento no material orgânico no corpo cerâmico. A análise por microscopia mostrou o aumento dos poros com o aumento no teor de amido além de se observar a ocorrência de poros interconectados, comprovado pelo ensaio de líquido penetrante, o que é um fato relevante para se aplicar os materiais em enxertos ósseos. Com os resultados obtidos chegou-se a conclusão de que a técnica de conformação com amido apresentou-se eficiente em produzir blocos de beta-TCP, além de ser uma técnica de baixo custo e muito simples.

PALAVRAS-CHAVE: Biomaterias. β-TCP. Cerâmica Porosa. Conformação por consolidação com Amido

RESUMEN

Los materiales sintéticos a base de fosfato de calcio, tales como hidroxiapatita y beta-TCP, son una de las principales sustitutos óseos para su biocompatibilidad. Para los injertos óseos, sustitutos sintéticos porosos, compartir ventajas sobre auto y aloinjertos, incluyendo fácil esterilización y almacenamiento, y su disponibilidad ilimitada. La obtención de almidón poroso es una técnica de consolidación directa sobre la base de sus propiedades de gelificación en agua, por lo que es posible confórmero y su uso como un elemento de formación de poros. Debido a la aplicabilidad del material de regeneración ósea beta-TCP en defectos óseos o huecos óseos destinadas a trabajar a través de este, obtener y caracterizar porosa a base de cerámica beta-TCP, utilizando la técnica de conformación por consolidación con almidones. Para obtener cuerpos cerámicos utilizados hasta la concentración de sólidos de 40 a 50% en volumen y las concentraciones de 10, 20, 30 y 40% de almidón de maíz y las mismas concentraciones de almidón de patata. Tras el derrame de los resbalones en los moldes, que fueron llevados a temperaturas de gelatinización, la temperatura de secado y quemado. Para determinar la porosidad de los cuerpos que utilizamos el principio de Arquímedes. Los resultados mostraron un aumento en la cantidad de porosidad con la adición de almidón de maíz y almidón de patata, el resultado esperado ya que un aumento en el contenido de almidón provoca un aumento en el material orgánico en el cuerpo de cerámica. Análisis de microscopía mostró el aumento de los poros con el aumento de contenido de almidón, además de la observación de la aparición de poros interconectados, evidenciado por las pruebas de líquidos penetrantes, que es un hecho de material a aplicar los materiales en injertos de hueso. Con los resultados llegamos a la conclusión de que la técnica de formación con el almidón tuvo que ser eficiente en la producción de bloques de beta-TCP, además de ser una técnica de bajo coste y muy simple.

PALABRAS CLAVE: biomateriales. β-TCP. Cerámica porosa. Conformación por consolidación con almidón

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Principais etapas utilizadas no processamento de materiais cerâmicos.....17

Figura 2 - Rede Cristalina Hidroxiapatita.....23

Figura 3 - Representação esquemática mudança fase estequiométrica β-TCP, α-TCP e α'-TCP.....26

Figura 4 - Representação da cadeia de amilose (a) e amilopectina (b).....28

Figura 5 – Poros abertos e poros fechados.....31

Figura 6 – Estágios processo de sinterização por fase sólida.....33

Figura 7 – Esquema representativo do fenômeno de estabilidade causado por depleção.....36

Figura 8 – Mecanismos de estabilização para suspensões.....36

Figura 9 – Tipos de comportamentos apresentados pelos fluidos, independente do tempo.....38

Figura 10 – Microscopia óptica dos amidos de milho (a) e batata (b) com ampliação de 200X.....40

Figura 11 – Difratograma β-TCP.....42

Figura 12 – Esquema de queima dos blocos cerâmicos verdes.....46

Figura 13 - Representação esquemática mudança fase estequiométrica β-TCP, α-TCP e α'-TCP.....46

Figura 14 - Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) alta definição.....49

Figura 15 – Representação esquemática do comportamento do pH em função da massa defloculante empregada, para teores de amido variando entre 10, 20, 30 e 40% em massa de amido milho, para um teor de sólido fixo em 40% em volume.....52

Figura 16 - Representação esquemática do comportamento do pH em função da massa defloculante empregada, para teores de amido variando entre 10, 20, 30 e 40% em massa de amido milho, para um teor de sólido fixo em 50% em volume.....53

Figura 17 - Representação esquemática do comportamento do pH em função da massa defloculante empregada, para teores de amido variando entre 10, 20, 30 e 40% em massa de amido batata, para um teor de sólido fixo em 40% em volume.....53

Figura 18 – Representação esquemática do comportamento do pH em função da massa defloculante empregada, para teores de amido variando entre 10, 20, 30 e 40% em massa de amido batata, para um teor de sólido fixo em 50% em volume.....54

Figura 19 – Representação do comportamento da porosidade aparente do β-TCP em função do teor de amido de milho variando entre 10 e 40% em massa, para teores de sólidos de 40 e 50% em volume.....55

Figura 20 - Representação do comportamento da porosidade aparente do β-TCP em função do teor de amido de batata variando entre 10 e 40% em massa, para teores de sólidos de 40 e 50% em volume.....56

Figura 21 - Bloco β-TCP ensaio líquido penetrante.....57

Figura 22 - Penetração líquido vermelho no interior do bloco β-TCP.....57

Figura 23 – Imageamento da amostra com 10% de amido de milho 50% sólido. (a) aumento100X, (b) aumento 200X, (c) aumento 1000X.....58

Figura 24 – Imageamento da amostra com 10% de amido de milho 40% sólido. (a) aumento 100X, (b) aumento 200X.....59

Figura 25 – Imageamento da amostra com 20% de amido de milho 50% sólido. (a) aumento 100X, (b) aumento 200X, (c) aumento 500X, (d) aumento 1000X.....59

Figura 26 – Imageamento da amostra com 20% de amido milho 40% sólido. (a) aumento 100X, (b) aumento 500X, (c) aumento 1000X.....60

Figura 27 – Imageamento da amostra com 40% de amido de milho 50% sólido. (a) aumento 100X, (b) aumento 200X, (c) aumento 1000X.....61

Figura 28 – Imageamento da amostra com 40% amido milho 40% sólido. (a) aumento 100X, (b) aumento 200X, (c) aumento 1000X.....62

Figura 29 – Imageamento da amostra com 10% amido batata 50% sólido. (a) aumento 100X, (b) aumento 200X, (c) aumento 500X.....63

Figura 30 – Imageamento da amostra com 10% amido batata 40% sólido. (a) aumento 100X, (b) aumento 200X, (c) aumento 500X.....64

Figura 31 – Imageamento da amostra com 40% de amido de batata 50% sólido. (a) aumento 100X, (b) aumento 200X, (c) aumento 1000X.....65

Figura 32 – Imageamento da amostra com 40% amido batata 40% sólido. (a) aumento 100X, (b) aumento 200X, (c) aumento 1000X.....66

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Classificação das biocerâmicas quanto a sua bioatividade interfacial biomaterial/tecido biológico 22

Tabela 2 – Principais fosfatos de cálcio 24

Tabela 3 - Resultados das análises obtidas por microscopia óptica do amido de milho e amido de batata 41

Tabela 4 - Valores utilizados na barbotina contendo diferentes % amido de milho 40% sólidos.....43

Tabela 5 - Valores utilizados na barbotina contendo diferentes % amido de milho 50% sólidos.....44

Tabela 6 - Valores utilizados na barbotina contendo diferentes % amido de batata 40% sólidos.....44

Tabela 7 - Valores utilizados na barbotina contendo diferentes % amido de batata 50% sólidos.....44

LISTA DE SIGLAS E SÍMBOLOS

α-TCP – Alfa- fosfato tricálcio

β-TCP – Beta- fosfato tricálcio

UNIFAL – Universidade Federal de Alfenas

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO 14
2. DESENVOLVIMENTO 16
2.1. Revisão Bibliográfica 16
2.1.1. Cerâmica..... 16
2.1.2. Processamento. 17
2.1.3. Enxertos ósseos 20
2.1.4. As Apatitas e o β-TCP 22
2.1.5. Conformação com amidos 27
2.1.6. Porosidade..... 29
2.1.7. Sinterização..... 32
2.1.8. Estabilidade de suspensões cerâmicas..... 34
2.2. MATERIAIS E MÉTODOS..... 40
2.2.1. Amidos 40
2.2.2. Defloculante..... 41
2.2.3. β-TCP 42
2.2.4. Conformação das cerâmicas com amidos 42
2.3. Técnicas de Caracterização..... 47
2.3.1. Porosidade Aparente 47
2.3.2. Microscopia Eletrônica de Varredura 49
2.3.3. Ph 49
2.3.4. Líquido Penetrante 50
2.4. RESULTADOS E DISCUSSÃO..... 52
2.4.1. Ph..... 52
2.4.2. Porosidade Aparente..... 55
2.4.3. Líquido Penetrante 56
2.4.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) 57
3. CONCLUSÕES..... 67
4. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS..... 68
REFERÊNCIAS..... 69

1- INTRODUÇÃO

O desenvolvimento da implantodontia e de cirurgias regenerativas tem motivado a busca por novos biomateriais, assim como das reações que ocorrem na interface tecido-implante. Para a instalação do implante dentário ou em casos de cirurgias reconstrutivas, muitas vezes é necessário um aumento ósseo da região receptora por meio de enxertos ósseos. As pesquisas de novos materiais e técnicas para enxertos ósseos vem solucionando casos na reabilitação por implantes dentários ou em cirurgias buco-maxilofaciais, no caso da odontologia, ou a reconstrução e a reabilitação em diversas áreas da medicina, como na ortopedia e cirurgias plásticas (NEVES, 2001).

De acordo com Honig et al. (1998), a hidroxiapatita e o β-TCP são materiais sintéticos à base de fosfato de cálcio representando um dos principais substitutos ósseos sintéticos. Esses materiais apresentam-se para uso clínico na forma de blocos ou grânulos porosos ou densos. Diversas pesquisas desaconselham a implantação do tipo denso devido a impossibilidade de promover crescimento ósseo por não apresentar porosidades que promovam a osseointegração. A hidroxiapatita ou o β-TCP em forma de grânulos facilitam a adaptação ao contorno dos defeitos ósseos, são quimicamente estáveis, não tem restrição quanto à quantidade disponível e não estão sujeitos à rejeição imunológica (OKASAKI et al. 2000).

Algumas vantagens dos enxertos ósseos substituintes porosos sintéticos em relação aos auto e aloenxertos são sua fácil esterilização e armazenamento, além de sua ilimitada disponibilidade. Já as suas desvantagens incluem: delicado manuseio, graus variáveis de reabsorção, pobre performance em defeitos diafisários e potenciais efeitos adversos no remodelamento ósseo (BUCHOLZ et al. 1989).

Pelo fato que a evolução na implantodontia e nas cirurgias corretivas ósseas em diversas áreas da medicina, vem acompanhada do desenvolvimento de novos materiais, em diversos casos, ocorre a impossibilidade de uma reposição com implantes dentários devido à insuficiência ou presença de defeitos ósseos que podem ser corrigidas através de cirurgia óssea. Para a substituição óssea o β-TCP pode ser obtido sinteticamente apresentando alta biocompatibilidade e semelhança com a estrutura óssea natural, sendo reabsorvida pelo organismo e em seu lugar ficando novo osso. Para enxertos ósseos o β-TCP deve apresentar porosidades para melhor penetração das células formadoras de osso (osteoblastos) e assim o enxerto aderir à região implantada funcionando como um molde para a formação de novo osso. Estas porosidades devem estar interligadas e possuir diâmetro de poros entre 100 e 200 μm.

A consolidação com amido é uma técnica recente na produção de materiais cerâmicos porosos que possibilita um controle no formato, tamanho e interconexão dos poros nos materias produzidos. Através da consolidação com amido pode-se produzir peças cerâmicas porosas com um reduzido custo de produção.

De acordo com Lemos & Ferreira (2000), a obtenção de materiais porosos com amido é uma técnica de consolidação direta fundamentada nas propriedades de formação de gel em água do amido, tornando possível seu uso como conformador e elemento formador de poros. Esta técnica permite um bom controle da porosidade final do produto a partir do processo de gelatinização do amido.

Devido a aplicabilidade do material β-TCP na regeneração óssea, em defeitos ósseos ou cavidades ósseas, objetivou através desta dissertação, obter e caracterizar corpos cerâmicos a base de β-TCP, por meio da técnica de conformação por consolidação com amidos. Esses blocos porosos de β-TCP podem ser utilizados não somente no preenchimento de cavidades ósseas circunscritas.

.

2. DESENVOLVIMENTO

2.1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1.1. Cerâmica

A palavra **"Cerâmica"** é proveniente do grego *keramikós,* significando "matéria prima queimada". Cerâmica é a arte, ciência e tecnologia de fabricar e usar peças sólidas, que apresenta como componente essencial materiais inorgânicos não metálicos, sendo compostas em grande parte por eles (KINGERY; BOWEN e UHLMANN, 1976) e apresentam ligações covalentes e/ou iônicas (SMITH, 1998).

As características mais comuns destes materiais são a resistência mecânica a altas temperaturas, baixa condutividade elétrica, semicondutoras com várias propriedades magnéticas e dielétricas e baixa tenacidade (KINGERY; BOWEN; UHLMANN, 1976).

As cerâmicas podem existir em muitas composições diferentes. Podem ser totalmente cristalinas ou uma mistura de fases cristalina e vítrea, em diferentes proporções e arranjos. As propriedades dos cerâmicos são determinadas pelas propriedades de cada fase presente e como cada uma dessas fases e suas interfaces, incluindo a porosidade, estão arranjadas (microestrutura). Materiais cerâmicos podem mudar de transparente para translúcido com uma diferença de 0,1% na porosidade (KINGERY; BOWEN; UHLMANN, 1976).

As cerâmicas podem ser classificadas em: cerâmicas tradicionais e de alta tecnologia. As cerâmicas tradicionais têm sido produzidas por séculos. Podem ser definidas como aquelas que compreendem a indústria dos silicatos - argilas, cimentos e vidros de silicatos. As cerâmicas de alta tecnologia são cerâmicas que têm únicas e excelentes propriedades tais como: elevadas resistências a altas temperaturas, propriedades mecânicas superiores, propriedades elétricas especiais e maiores resistências a ataque químico. Durante os últimos 50 anos, cientistas adquiriram um entendimento muito melhor dos materiais cerâmicos e de seu processamento, descobrindo assim, que os minerais encontrados na natureza poderiam ser refinados e além disso, novas composições poderiam ser sintetizadas.. Essa classe de material têm composição e estrutura altamente controladas, gerando assim maior valor agregado. Elas foram desenvolvidas para atender as necessidades de aplicações que as cerâmicas tradicionais não podiam oferecer, e por causa da real necessidade de novos materiais que transformem projetos disponíveis em produtos úteis.

2.1.2. Processamento

Os materiais cerâmicos são submetidos a etapas de processamento, nas quais a peça é conformada a partir de sistemas particulados (pós) (PANDOLFELLI et al., 2000). Conforme apresentado na Figura 1, diversas técnicas podem ser empregadas para conformar os pós-cerâmicos.

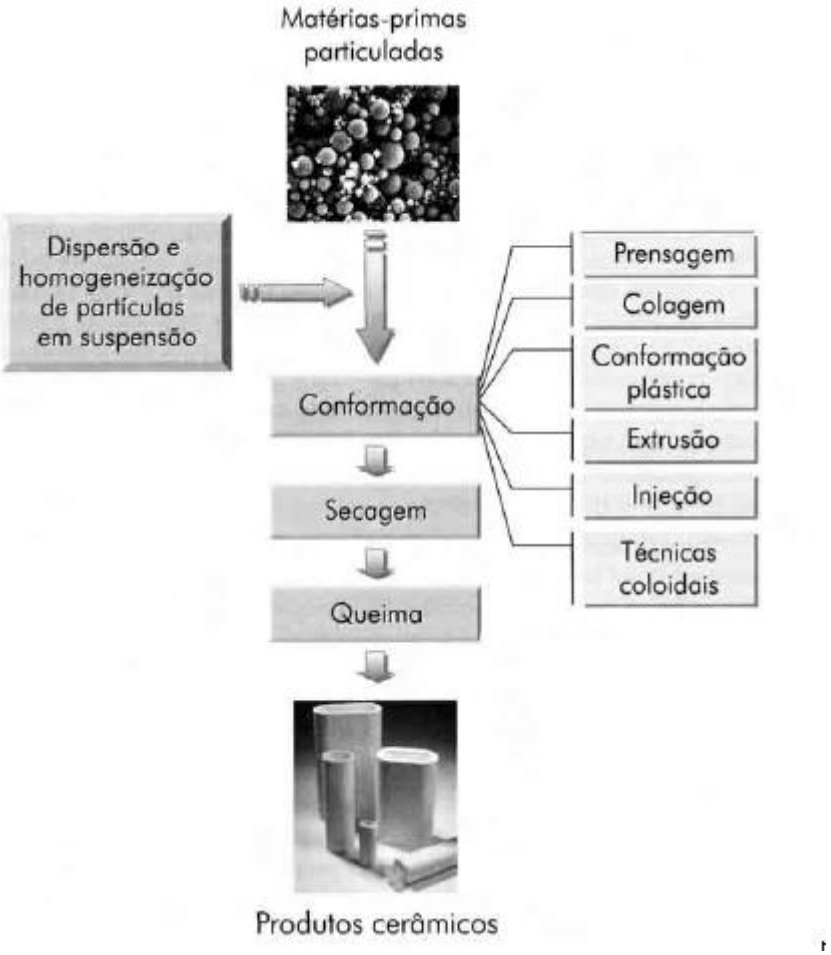


Figura 1 – Principais etapas utilizadas no processamento de materiais cerâmicos.
Fonte: PANDOLFELLI et al., (2000).

Os pós para produção de cerâmicas avançadas são obtidos com pureza e granulometria específica para a conformação e processamento térmico ideais para obtenção da peça final. De acordo com Mavropoulos (2002) as aplicações incluem: purificação de gases quentes, filtros para metais fundidos, suporte para enzimas ou catalisadores, sensores, isolantes

térmicos, administração controlada de fármacos, remoção de metais pesados para meio ambiente, aplicações biomédicas e outras.

Conforme Hijon et al. (2006), novas técnicas de processamento estão sendo buscadas pela engenharia de materiais tais como moldagem por injeção, colagem por barbotina, prensagem, sol-gel e outros., somando aos métodos tradicionais de obtenção de corpo verde dos cerâmicos. A moldagem por injeção impossibilita fabricação de corpos cerâmicos complexos, pois proporciona defeitos em moldagem, a queima de ligantes pode levar o empeno das peças além do tempo demasiado para desempenho da técnica. A colagem por barbotina é baseada no vazamento de uma suspensão contendo o pó cerâmico em um molde poroso. Forças de capilaridade ou de sucção promovidas pelos poros do molde de gesso promovem a aderência das cerâmicas nas paredes do molde em um tempo controlado que resulte na espessura desejada do corpo cerâmico (PEREIRA, 1996).

A incorporação de material orgânico a barbotina pode resultar em uma estrutura de poros abertos, com uniformidade de diâmetros e interconectados na forma de um arcabouço, “scaffold”. No método de esponjas poliméricas é possível controlar o tamanho dos poros, a interconexão entre eles e a geometria, no entanto os corpos apresentam baixa resistência mecânica à compressão (RAMAY, 2003).

As cerâmicas porosas podem ser classificadas quanto à interconectividade dos poros em duas categorias: as cerâmicas reticuladas em que a estrutura de poros é ordenada e simétrica; e as espumas cerâmicas, cujos poros são distribuídos de maneira homogênea na matriz cerâmica. As diferentes distribuição de tamanhos e a fração volumétrica dos poros presentes nas estruturas determinam em grande parte as características (permeabilidade, condutividade térmica, etc.) e possíveis aplicações destes materiais.

De acordo com Rödel et. al (2008), as cerâmicas porosas devem ampliar suas aplicações como componetes de células a combustível de alta temperatura, como membranas de filtração para a produção de água limpa e potável, membranas de separação para o uso em catalisadores automotivos mais eficientes, como cerâmicas estruturais, e mesmo sendo materiais mais leves, atingirão propriedades mecânicas próximas às das cerâmicas densas, e na área de biomateriais, principalmente como suportes para o crescimento de tecidos e cultura de células.

Entre os métodos de processamento para a fabricação de cerâmicas porosas estão: o da esponja polimérica, o gelcasting aplicado a espumas, a incorporação de produtos orgânicos a barbotina, a geração de bolhas dentro da suspensão, o controle nas condições de sinterização, entre outras.

O processo da esponja polimérica trata-se da imersão de uma esponja em uma barbotina em que o pó misturado com aditivos (ligante e agente defloculante), passa por uma secagem, queima para eliminação dos compostos poliméricos (esponja) e posterior sinterização do corpo cerâmico.

No processo de "foaming" (espumante) um agente espumante é adicionado à suspensão cerâmica e, pela agitação, forma-se uma espuma que, após a remoção da fase líquida, cria uma estrutura porosa.

Aditivos Orgânicos Fugitivos e/ou Interações de Partículas onde aditivos são utilizados na composição dos pós cerâmicos, antes do processo de conformação.

Essas técnicas envolvem normalmente a dispersão dos pós em líquidos e a modelagem é feita por colagem, injeção ou "tape casting".

O processo gelcasting consiste na dispersão de um pó em uma solução aquosa contendo monômeros. Essa suspensão fluida é gelificada, no próprio molde, por uma reação de polimerização in situ. A polimerização é promovida pela adição de catalisador e iniciador adequados em sistema com atmosfera livre de oxigênio.

As exigências para uma matriz cerâmica e para a estrutura dos poros podem variar dependendo do tipo de aplicação. No campo das biocerâmicas, a intenção da porosidade é promover a integração dos tecidos biológicos. Esse mecanismo envolve o preenchimento dos poros pelo tecido recentemente formado. Daí a necessidade interconectiva, com poros com diâmetro médio superior a 100μm, que permitam vascularização (LIU et. al, 2000).

Para melhorar a osteocondução e osteoindução, de um arcabouço, estudos evoluíram no campo da biologia celular, observando a necessidade de associá-lo a uma matriz extracelular com células osteogênicas e fatores de crescimento. Assim remete ao arcabouço a total importância de possuir uma matriz tridimensional favorável para adesão e crescimento de células osteoblásticas. Recentes estudos têm observado em cultura de células, o comportamento de TCP (fosfato tricálcio) , quanto ao seu efeito na adesão e proliferação dos osteoblastos, e quanto maior o tempo em cultura maior é a influência de TCP sobre as células (DOS SANTOS & FARINA, 2007)

2.1.3. Enxertos ósseos

O tecido ósseo possui a capacidade de regeneração com a produção de novo tecido com as mesmas características estruturais original (BURG et al., 2000). Porém, esta capacidade regenerativa é limitada pelo tamanho da lesão. No caso de traumas, neoplasias, infecções e alterações de desenvolvimento, podem ocorrer lesões ósseas extensas, não regenerando espontaneamente, sendo necessário lançar mão de cirurgias de enxertos ósseos reconstrutivos. Em alguns casos por possuir similaridade química com a fase mineral dos tecidos ósseos, a hidroxiapatita e o β-TCP são um dos materiais mais biocompatíveis conhecidos. Estes materiais são usados na produção de enxertos sintéticos que favorecem o crescimento ósseo para os locais em que ela se encontra, estabelecendo ligações entre a hidroxiapatita ou β-TCP e o tecido ósseo, permitindo a proliferação de fibroblastos, osteoblastos e outras células ósseas, sendo que as células não distinguem entre a hidroxiapatita ou β-TCP e a superfície óssea, o que indica a grande similaridade química superficial. Essa compatibilidade com o organismo receptor faz com que esses materiais sejam classificados como bioativos (HENCH & WILSON, 1993).

De uma maneira geral os enxertos ósseos podem ser classificados em (GAROFALO, 2007):

-**Autógenos**: a região óssea é removida do mesmo indivíduo em que o enxerto será usado;

-**Isógenos**: a região óssea removida de indivíduos de mesma espécie, de características genéticas semelhantes ao receptor;

-**Alógenos**: a região óssea removida de indivíduos de mesma espécie, porém com características genéticas diferentes;

-**Xenógenos** ou **hetero-enxertos**: a região óssea retirada espécies diferentes do receptor.

Os enxertos ósseos de origem não autógena, devem ser esterilizáveis, atóxicos, não induzir resposta imunopatológica no organismo e possuirem quantidades suficientes. Adicionalmente, estes materiais devem funcionar como barreira mecânica, bloqueando o crescimento de tecido fibroso e epitelial para dentro do defeito ósseo (AABOE et. al, 1995).

Os materiais utilizados para enxertos também podem ser classificados quanto à função em osteogênicos, osteoindutores e osteocondutores. Os osteogênicos referem-se a materiais orgânicos capazes de formarem osso diretamente dos osteoblastos (MARX, 1986). Os osteoindutores induzem a diferenciação de células mesenquimais indiferenciadas ou

células imaturas em pré osteoblastos proporcionando a formação óssea no local (ALBREKTSSON; JOHANSSON, 2001). Os materiais osteocondutores funcionam como arcabouço e necessitam da existência de tecido ósseo pré existente como fonte de células osteoprogenitoras, permitindo a oposição de tecido ósseo na superfície (MASTERS, 1988).

Podemos adicionar a esta classificação os implantes sintéticos, no qual estudos científicos identificaram componentes constituintes do tecido ósseo sintetizando em laboratório substâncias semelhantes ao constituinte ósseo.

Quanto à classificação dos biomateriais, em relação a sua compatibilidade com o organismo receptor, classificam-se em (KAWACHI et al., 2000):

- **Materiais bioinertes** - São materiais menos suscetíveis a uma reação biológica devido a sua estabilidade química. As cerâmicas bioinertes são materiais que apresentam resposta interfacial mínima, que não resulta na ligação, nem na rejeição do tecido hospedeiro, formando uma cápsula fibrosa ao seu redor. Como exemplo de biocerâmica bioinertes podemos citar: Alumina (Al_2O_3), Zircônia (ZrO_2), Dióxido de Titânia (TiO_2) entre outros.

- **Materiais bioreativos** - São materiais, usualmente metais, usados em ortopedia e implantodontia. Os metais classificados como bioreativos ficam no limite entre os materiais bioinertes e os bioativos. A bioreatividade é baseada na formação de uma fina e aderente camada de óxido formada em sua superfície,que age como uma interface. Ex.: Ligas à base de Titânio, Nióbio e Tântalo.

- **Materiais bioativos** - O material bioativo permite uma resposta biológica específica na interface com tecido vivo, possibilitando a formação de uma ligação entre o tecido e o próprio material. Ex.: Vidros bioativos e vitro-cerâmicas, cerâmicas de fosfato de cálcio e compósitos desses vidros e cerâmicas.

Entre os materiais bioativos, a hidroxiapatita, $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ se destaca pela sua semelhança com os fosfatos de cálcio presentes na fase mineral do osso. Para melhorar suas propriedades bioativas, é necessário que a hidroxipatita, apresente porosidades mínimas facilitando a formação de novo tecido ósseo interagindo assim, com o leito receptor.

Neste trabalho adotou-se a classificação feita por Hench (1993) que estabeleceu uma das classificações na qual as cerâmicas são agrupadas em quatro classes de acordo com a resposta desenvolvida na intérface tecido vivo/implante, representado na tabela 1. Essa classificação foi adotada devido incluir a porosidade como elemento a ser considerado e cuja presença é um dos pontos de maior análise neste trabalho.

Tabela 1 – Classificação das biocerâmicas quanto a sua bioatividade interfacial biomaterial/tecido biológico.

Tipo de biocerâmica	Interações com os tecidos	Exemplos
Inertes	Não há interações químicas nem biológicas	Alumina
Porosas	Ocorre o crescimento interno dos tecidos através dos poros	Aluminatos e hidroxiapatita porosos
Bioativas	Ocorre uma forte ligação na interface osso-implante	Biovidros, hidroxiapatita e vitro-cerâmicas
Absorvíveis	As biocerâmicas são absorvidas e formam o tecido ósseo	Gesso e fosfato tricálcio

Fonte: HENCH, (1993).

2.1.4. As Apatitas e o β-TCP

Os fosfatos de cálcio são materiais cerâmicos com razões Ca/P variadas. Dentre elas, as cerâmicas de apatita são as mais estudadas. Apatita é o nome de um grande número de minerais isomorfos. A origem do termo *"apatites"* vem do grego, que significa, enganadora, termo este justificado pelas dificuldades envolvidas na sua identificação devido à sua falta de estequiometria. As apatitas são formadas sob diversas condições, mas ocorrem com frequência como minerais agregados a rochas ígneas. Elas também ocorrem em rochas sedimentares marinhas formadas por deposição química, em fósseis e em rochas metamórficas. Os cristais são hexagonais, prismáticos e podem se tornar alongados sempre terminando em faces dipiramidais (PRADO da SILVA, 1999).

As apatitas são definidas pela fórmula química $M_{10}(Y)_6Z_2$ e formam uma gama variada de soluções sólidas como resultado da substituição de sítios M^{2+}, XO_4^{3-} ou Z^-. As espécies M^{2+} são tipicamente cátions metálicos divalentes como Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Pb^{2+} ou Cd^{2+}. A espécie Y^{3-} é tipicamente um dos seguintes ânions trivalentes: PO_4^{3-}, AsO_4^{3-}, VO_4^{3-}, CrO_4^{3-} ou MnO_4^{3-}. Os ânions monovalentes Z^- são geralmente F^-, OH^-, Br^- ou Cl^- (KOHN e DUCHEYNE, 1992). O ânion divalente CO_3^{2-} no lugar de Z_2 dá origem às carbonatoapatitas.

Os fosfatos de cálcio de relevância biológica são: fosfato de cálcio amorfo, brushita, monetita, fosfato de cálcio octacálcio, fosfato de cálcio tricálcio, pirofosfato de cálcio e apatita. Dentre as fases minerais presentes em calcificações normais, ou seja, não patológicas, as apatitas são as mais comumente encontradas. Estudos de difração de Raios-X identificaram a fase mineral da dentina, esmalte e osso como sendo fosfato de cálcio com uma estrutura de apatita, idealizada como $(Ca)_{10}(PO_4)_6(OH)_2$, ou seja: hidroxiapatita, com sua estrutura molecular representada na figura 2.

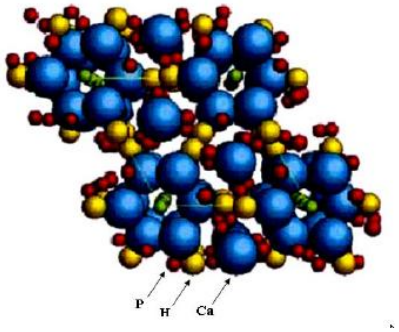


Figura 2 – Rede cristalina Hidroxiapatita.
Fonte: ALMQVIST et al., (1999).

Os membros do grupo das apatitas são diferenciados com base nos seus ânions predominantes, isto é: fluorapatita (F), hidroxiapatita (OH) ou cloroapatita (Cl), dentre outros. A hidroxiapatita pura é um sal duplo de fosfato tricálcio e hidróxido de cálcio e tem estequiometria $Ca_2Ca_3(PO_4)_3OH$ ou $(Ca)_{10}(PO_4)_6(OH)_2$.

A hidroxiapatita é o constituinte mineral natural encontrado no osso representando de 30 a 70% da massa dos ossos e dentes. O osso representa o maior reservatório de cálcio do corpo humano. Consequentemente, além das funções de sustentação e proteção de tecido vital, ele desempenha um terceiro papel, no metabolismo, realizando a troca de minerais com o sangue (SOMCHAI, 1992).

De acordo com Eanes (1980), a hidroxiapatita sintética possui propriedades de biocompatibilidade e osteointegração, o que a torna substituta do osso humano em implantes e próteses.

Quando a hidroxiapatita ou o β-TCP são colocados próximo ao osso, inicialmente ela atua como prótese, posteriormente, atuará como suporte para regeneração dos tecidos.

De acordo com White & Shors (1986), a hidroxiapatita permite que os tecidos cresçam dentro de sua estrutura, devido à interconexão dos poros, reduzindo assim a

encapsulação, aumentando a velocidade de crescimento do tecido ósseo o que, reduz o período de recuperação.

Segundo Mavropoulos (1999), as hidroxiapatitas apresentam, também alta capacidade de adsorver e/ou absorver moléculas, o que as tornam em um excelente suporte para ação prolongada de drogas anticancerígenas no tratamento de tumores ósseos, e também eficiente no tratamento de remoção de metais pesados em águas e solos poluídos.

A fórmula da hidroxiapatita estequiométrica é $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$, com razão Ca/P igual a 1,67 e é o fosfato de cálcio mais estável e o menos solúvel de todos. Porém composições estáveis podem ter esta razão estendida para aproximadamente 1,5.

Dois tipos de hidroxiapatitas devem ser considerados: as sintetizadas em altas temperaturas e que apresentam boa cristalinidade e tamanho de cristais grandes, e as hidroxiapatita sintetizadas em baixas temperaturas que apresentam baixa cristalinidade e tamanho de cristais pequenos. A hidroxiapatita precipitada por via úmida possui características similares às do tecido ósseo e dentário, diferentemente da hidroxiapatita sintetizada a altas temperaturas (FULLMER, MARTIN & BROWN, 1992). Na tabela 2 lista-se os principais fosfatos de cálcio.

Tabela 2 – Principais fosfatos de cálcio.

Nome	**Fórmula Química**	**Observação**
Fosfato octacálcico (OCP)	$Ca_8H_2(PO_4)_6.5H_2O$	-
Monohidrogeno fosfato de cálcio dihidratado (DCPD)	$CaHPO_4.2H_2O$	Fase mineral denominada brushita
Monohidrogeno fosfato de cálcio anidro (DCPA)	$CaHPO_4$	Fase mineral denominada monetita
Fosfato Tetracálcico (TetCP)	$Ca_4(PO_4)_2^o$	Denominado também como Tetrafosfato de cálcio
Fosfato tricálcio (TCP)	$Ca_3(PO_4)_2$	Apresenta 3 fases polifórmicas (α, β, α`)
Hidroxiapatita (HA)	$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$	Pode ser estequimétrica ou não
Carbonato apatita (CA)	$Ca_{10}(PO_4)_6CO_3$	Pode ocorrer substituição dos íons PO_4^{3-} por CO_3^{2-}

Fonte: ELLIOT, (1994)

Os fosfatos de cálcio são totalmente aceitos pelo meio fisiológico, são osteocondutores, têm provado excelência na substituição óssea, permitindo taxas de reabsorção/substituição muito favoráveis (GAUTHIER et al, 2001).

Cristalograficamente, a hidroxiapatita é mais similar ao osso natural do que o ß-TCP, porém, a razão de reabsorção da hidroxiapatita é extremamente baixa comparada com a do ß-TCP. A velocidade de dissolução do ß-TCP é de 3 a 12 vezes maior do que para hidroxiapatita estequiométrica. Um implante ósseo constituído de hidroxiapatita permanecerá mesmo depois de 3 ou 4 anos de implantação, o β-TCP, por outro lado, sendo reabsorvível, desaparecerá parcialmente, em períodos de 6 a 15 semanas, dependendo da estequiometria e porosidade. Foi avaliada, em estudos comparativos, a reabsorção dos implantes in vivo em função da composição, sendo observado um comportamento de reabsorção da seguinte forma: Hidroxiapatita <<< ß-TCP < α-TCP, embora esta tendência também seja influenciada pela densidade, distribuição de tamanho de poros, área de superfície específica e pH do meio (TENHUISEN & BROWN, 1998).

Os fosfato tricálcio apresentam a seguinte fórmula química $Ca_3(PO_4)_2$, e existem em três formas: alfa (α), beta (β) e super-alfa (α`). O fosfato tricálcio é uma das biocerâmicas mais promissoras em aplicações de reconstituição óssea, em razão, desta biocerâmica apresentar boas características de dissolução quando aplicados em meios biológicos ou simulados, o β-TCP apresentando um sistema atômico organizado dentro do sistema cristalino romboedral com uma densidade de aproximadamente de 3,07g/cm3, já o α-TCP se encontra organizado dentro de um sistema atômico monoclínico com uma densidade de aproximadamente de 2,87g/cm3 (FEUERSTEIN, MAYER, DEUTSCH, 2005).

O fosfato tricálcio ou tricálcio fosfato, por suas características bioabsorvíveis tem demonstrado interesse em seu estudo e aplicação em implantes ósseos. Este material possui três fases polimórficas: fase beta (β-TCP) romboédrica estável até temperaturas próximas a 1180ºC; fase α (α-TCP) monoclínica estável na faixa de temperatura entre 1180ºC e 1430ºC; e fase super- alfa ou α`(α`-TCP) fase de alta temperatura (acima de 1430ºC), conforme ilustra a figura 3. Das três fases possíveis para os fosfatos tricálcio, a que apresenta a melhor estabilidade química, resistência mecânica e adequadas taxas de bioabsorção é a fase β-TCP, sendo portanto a mais indicada para enxertos ósseos (ELLIOT, 1994).

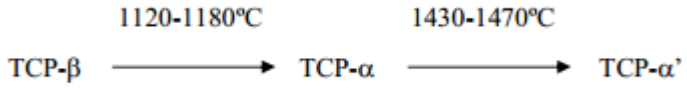


Figura 3 – Representação esquemática mudança fase estequiométrica β-TCP, α-TCP e α'-TCP
Fonte: ELLIOT, (1994).

O beta fosfato tricálcico (β-TCP) é um material sintético (cerâmica porosa) que tem biocompatibilidade, atuando como um arcabouço para crescimento ósseo. Sofre uma degradação progressiva no organismo sendo substituído por tecido ósseo com o decorrer do tempo.

O β-TCP é amplamente testado em animais para demonstrar sua capacidade como biomaterial para regeneração óssea. Tem demonstrado bons resultados clínicos em cirurgias odontológicas e médicas apresentando biocompatibilidade (ARTZI et. al, 2004). Por ser um material sintético, o beta fosfato tricálcico pode se apresentar como cimentos, blocos, grânulos, ou ainda, em misturas com hidroxiapatita. Algumas formulações deste composto ainda podem receber um revestimento de fator de crescimento humano recombinante fator-5 (rhGDF-5).

O β-TCP tem demonstrado osteocondução e velocidade de substituição óssea em defeitos ósseos padronizados, sendo reabsorvida e substituida por osso novo devido sua capacidade osseocondutora (BUSER et. al, 1998).

É reabsorvido sofrendo uma degradação progressiva, sendo substituído por tecido ósseo. Quando utilizado sobre o tecido ósseo, estimula a osteogênese e atividade dos osteoclastos (GONDA et. al, 2009). Pode ainda ser utilizado como protetor pulpar em dentes com vitalidade, devido à sua biocompatibilidade. Em defeitos de dimensões reduzidas, como os defeitos periodontais, o β-TCP pode ser comparado ao osso autógeno em potencial regenerativo, no que diz respeito ao tempo de neoformação óssea completa e qualidade de osso formado (LANGE et al, 1986).

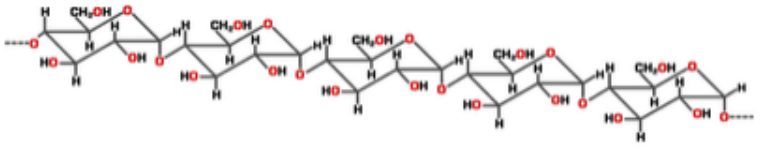
O β-TCP tem melhores resultados na reparação óssea quando utilizado em defeitos com pelo menos três paredes. A degradação do β-TCP em meio tecidual inicia-se com 8 semanas, e com dois meses já há evidências de neoformação óssea. Com 4 meses e 6 meses já pode ser observada a presença de β-TCP remanescente cercado por tecido ósseo trabecular, e com 9 meses a quantidade é visivelmente menor. Após 12 meses, a neoformação óssea no local enxertado e reabsorção do β-TCP estão concluídos (PODAROPOULOS et. al, 2009)

2.1.5. Conformação com Amidos

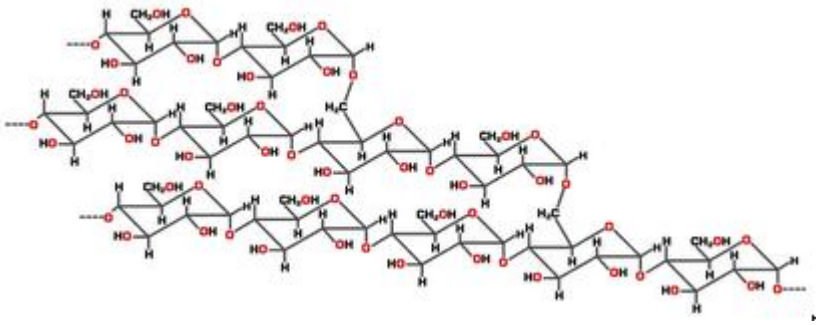
O amido é um carboidrato de estrutura complexa sendo armazenado como um grão semicristalino ordenado de cadeia α-D-glicose e composto por dois polímeros: amilose e amilopectina (figura 4). As proporções em que estas cadeias aparecem diferem entre genótipos, podendo-se classificar os grãos como ceroso (1-2% de amilose), conteúdo de amilose muito baixo (2-12%), baixo (12-20%), intermediário (20-25%) e alto (25-33%).

A amilose é composta de unidade de glicose com ligações α -1, 4 e forma cadeias lineares com uma estrutura secundária em forma de hélice. A amilose é responsável por o amido possuir propriedades de gel em suspensão aquosa. As unidade de glicose que constituem as cadeias poliméricas no amido expõem um grande número de grupos hidroxilas e, portanto, conferem ao grão um caráter fortemente hidrofílico. A amilose possui peso molecular ao redor de 106, o interior contém somente átomos de hidrogênio (lipofílico), enquanto que os grupos OH estão no exterior da molécula. Sua configuração em solução é desconhecida, podendo variar de acordo com o solvente (ordenamento ao acaso, enovelamento em forma de hélice, e ambos os tipos). Por ser linear, a amilose é a parte solúvel do amido.

A amilopectina apresenta fração altamente ramificada, composta de unidades de glicose unidas em α-1,4. Essas cadeias são conectadas entre si a cada 20 e 25 unidades de glicose por acoplamentos α-1, 6. Possui uma estrutura secundária semelhante à amilose, porém seu polímero é maior e mais irregular e reage fracamente com o iodo, dando origem a um complexo de cor violeta (BOBBIO, 1989; BOGRACHEVA, 1998; CEREDA, 2001; PENNA, 2002). Os modelos estruturais propostos assumem que a amilopectina também forma dupla hélice ordenada de forma paralela A parte cristalina e insolúvel é promovida pela amilopectina. A amilopectina é responsável pela capacidade de retrogradação do amido, ou seja, a capacidade de recristalizar-se após geleficação. A amilopectina, por aquecimento em água, proporciona soluções claras, de alta viscosidade, filamentosas e coesivas.



(a)



(b)

Figura 4 - Representação da cadeia de amilose (a) e amilopectina (b).
Fonte: BOBBIO, (1989).

O processo de conformação por consolidação com amido, onde o amido é empregado como agente ligante e formador de poros está baseado em algumas propriedades apresentadas por este material, tais como: capacidade de formar gel quando aquecido, capacidade de espessamento, aderência e formação de filmes, baixo custo, grande disponibilidade, facilidade de armazenamento e manipulação (MARINELLIi, et al., 2000; ALBERNAZ; PONTES, 2002). Tais propriedades podem ser modificadas por tratamento químico, físico ou mesmo ação de certas enzimas para obtenção de novas características para aplicações específicas (MENEZES, 1996)

O amido granular é normalmente branco, denso e insolúvel em água à temperatura ambiente (CAMPOS, 2001). Quando aquecido a uma temperatura entre 55 e 80 ºC (dependendo do tipo e concentração do amido), as ligações entre as moléculas são enfraquecidas e ocorre o rompimento de algumas ligações de hidrogênio, causando o intumescimento do grão e a aglomeração das partículas, com conseqüente formação do sólido cerâmico (LYCKFELDT & FERREIRA, 1998; CAMPOS, 2001; SANTOS, 2002). Durante este processo ocorre um rápido e irreversível inchaço dos grãos como consequência da absorção da água, resultando em um acentuado aumento no seu tamanho (LYCKFELDT & FERREIRA, 1998; CAMPOS, 2001).

Após a queima do amido, deixando vazios que possivelmente formarão poros, a matriz cerâmica é sinterizada sendo obtido um material com características relacionadas ao

amido utilizado na dispersão (forma, quantidade e tamanho dos poros) (CAMPOS, 2001; SANTOS, 2002; CRUZ, 2003).

A insolubilidade do amido em água abaixo de 50ºC permite que este seja processado em temperatura ambiente sem impacto significativo em sua estrutura. Entretanto, quando grãos de amidos são suspensos em água e a temperatura é aumentada gradualmente, nada acontece até que atinja um intervalo de temperatura, denominada de **temperatura de gelatinização**. Nesta faixa, específica para amidos de diferentes origens, as ligações de hidrogênio mais fracas entre as cadeias de amilose e de amilopectina são rompidas e os grãos de amido nessas regiões começam a intumescer e formar soluções viscosas (BOBBIO, 1989). O crescimento das partículas de amido, através da absorção da água da barbotina, promove a aglomeração das partículas cerâmicas, e consequentemente a conformação de um corpo sólido. Além disso, estas partículas ao incharem agem como ligante, o que permite retirar o corpo sólido do molde após a secagem (LYCKFELDT & FERREIRA, 1998).

Quando soluções de amido são resfriadas à temperatura ambiente, ou mesmo a temperaturas mais baixas, haverá a formação de géis ou de precipitados microcristalinos, dependendo da concentração das soluções e da velocidade de resfriamento. Soluções concentradas e resfriadas rapidamente tendem a formar géis, enquanto soluções mais diluídas, deixadas em repouso, tendem a precipitar (BOBBIO, 1989).

Embora o grânulo de amido seja insolúvel em água abaixo da temperatura de gelatinização existe uma limitada absorção de água quando o grânulo é exposto à umidade. Isto resulta em um ligeiro inchaço que é reversível na secagem. Sob condições atmosféricas normais a maioria dos amidos comerciais apresentam de 10% a 17% de umidade (LYCKFELDT & FERREIRA, 1998).

Além da capacidade de gelatinização e da fácil queima, os amidos ainda são baratos, apresentam grandes quantidades e facilidade de acesso e praticamente não produzem poluentes.

2.1.6. Porosidade

Os materiais cerâmicos apresentam um conjunto de interessantes propriedades e características que os habilitam a serem utilizados em aplicações nas quais as outras classes de materiais (metais e polímeros) não podem ser utilizadas. Dentre estas propriedades podemos citar a elevada resistência mecânica, a alta dureza, a resistência ao desgaste, o baixo coeficiente

de expansão térmica e de condutividade térmica, resistência a oxidação e a corrosão, elevada refratariedade.

De acordo com Rödel et al. (2008), as cerâmicas porosas adquirirão novas aplicações como:

- Componentes de células a combustível de alta temperatura;

- Membranas de filtração para a produção de água limpa e potável;

- Membranas de separação para o uso em catalisadores automotivos mais eficientes;

- Como cerâmicas estruturais, e mesmo sendo porosas, atingirão propriedades mecânicas próximas às das cerâmicas densas.

- Na área de biomateriais, principalmente como suportes para o crescimento de tecidos e cultura de células.

Qualquer material sólido que contém canais, cavidades ou interstícios pode ser considerado como poroso. No caso em que envolve o desenvolvimento de células ósseas uma definição mais restritiva pode ser apropriada. Através da Figura 5, pode-se, por exemplo, classificar os poros de acordo com a sua disposição para uma comunicação externa. Deste ponto de vista, uma primeira categoria de poros são aqueles totalmente isolados dos seus vizinhos, como na região (a), que são descritos como poros fechados. Eles influenciam as propriedades macroscópicas como: a densidade, resistência mecânica e condutividade térmica, mas são inativos em processos tais como o fluxo de fluido e adsorção de gases. Por outro lado, os poros que têm um canal de comunicação contínuo com a superfície externa do corpo, como (b) (c) (d) (e) e (f), são descritos como poros abertos. Alguns podem ser aberto apenas em uma extremidade (como b e f), descritos como poros cegos (ou seja, sem saída, ou escape). Outros podem ser abertos nas duas extremidades interconectados através de poros, tais como representado em (e). Os poros podem também ser classificadas de acordo com sua forma: podem ser cilíndricos: aberto (c) ou cegos (f), em forma de gota (b), contorno perfilado (d), ou em forma de fenda. Semelhante a porosidade é a rugosidade, representado em (g) na figura 5 (IUPAC, 1994).

Poros conectados à superfície são mais prejudiciais à resistência mecânica, visto que muitas fraturas têm início em falhas estruturais superficiais, tais como poros. Os poros conectados com a superfície são denominados abertos. Poros não conectados com a superfície são denominados fechados, mesmo que eles sejam conectados internamente. Poros fechados podem ser causados pelo fechamento de poros abertos, devido à evolução da sinterização, ou podem ser causados pela evolução de gases da fase sólida e estes gases não conseguem sair da

estrutura. Estes últimos tendem a assumir forma esférica. No decorrer da sinterização, a porosidade, que no início era toda praticamente aberta, vai diminuindo de volume e certas conexões entre poros desaparecem. Os poros vão se isolando. A conexão com o exterior tende a desaparecer. Os últimos poros da estrutura são fechados, ou seja, uma estrutura que não aparenta possuir poros na superfície pode possuir uma quantidade significativa de poros fechados (RICHERSON, 1992).

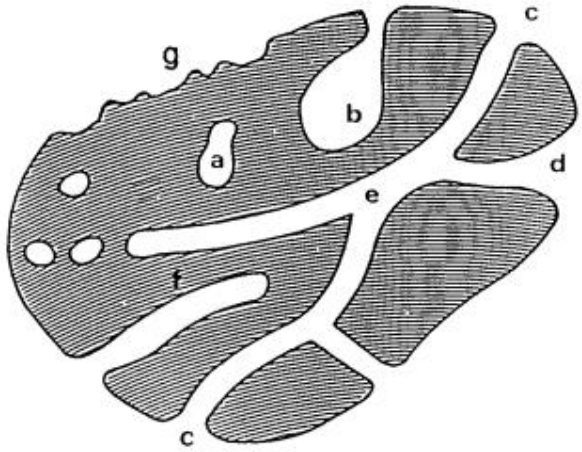


Figura 5 – Poros abertos e poros fechados.
Fonte: IUPAC, (1994).

Segundo a IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) (1994), os poros podem ser classificados de acordo com sua dimensão em microporos, para tamanhos menores que 2 nm; mesoporos, para tamanhos entre 2 e 50 nm; e macroporos, para maiores que 50 nm.

De acordo com Kuhne (1994), o tamanho de poros entre 100 μm e 200 μm permite a osteocondução em enxertos ou implantes porosos, no entanto o grau de interconectividade entre poros é mais importante.

O tamanho dos poros tem importância na viabilidade e a afinidade celular por influenciar no movimento, união e espalhamento celular, sinalização intracelular e transporte de nutrientes e metabólitos (OH et al, 2007). A proliferação de osteoblastos, o crescimento vascular e a formação óssea, são favoráveis em implantes com poros interconectados com poros mínimos de 100 μm (HENCH, 1998).

A geometria (esférica ou oblonga), o tamanho e distribuição dos poros, interconectividade apresentam relação com as propriedades mecânicas, afetando a neovascularização in vivo (YANG, 2002).

O controle de porosidade nos blocos deve ser realizado de forma que não comprometa a propriedade mecânica da estrutura porosa (KARAGEORGOU; KAPLAN, 2005) e permitir sua manipulação e fixação na região a ser enxertada,.

2.1.7. Sinterização

Depois do processo de secagem, as amostras cerâmicas são submetidas à etapa de sinterização onde ocorre agregação de partículas sólidas por aquecimento em temperatura abaixo da temperatura de fusão.

Esta etapa traz alterações significativas ao produto cerâmico como, por exemplo,redução de área, redução do volume e aumento da resistência mecânica (VAN VLACK, 1973). O processo de sinterização ocorre em três diferentes estágios, classificados de acordo com o contato existente entre as partículas.

O estágio inicial é caracterizado pelo rápido crescimento do pescoço ocasionado pelo processo de difusão da matéria. Nesta etapa, como a retração do corpo é pequena, os grãos apresentam tamanhos próximos aos das partículas originais (OLIVEIRA, 1995).

No estágio intermediário há um maior contato entre as partículas, com diminuição da porosidade e conseqüente retração da peça, bem como o crescimento dos grãos (OLIVEIRA, 1995).

No estágio final da sinterização, os poros se retraem e se tornam isolados nos contornos dos grãos, podendo ser totalmente eliminados (completa densificação) ou envolvidos e aprisionados no interior dos grãos, no caso de crescimento anormal destes (OLIVEIRA, 1995).

Existem basicamente dois tipos de sinterização: por fase sólida e por fase líquida (subdividida, de acordo com o percentual de líquido existente, em sinterização vítrea viscosa ou sinterização compósita viscosa) (SILVA; ALVES JÚNIOR, 1998).

Na sinterização por fase sólida os constituintes da amostra permanecem sólidos durante todo o processo. Já a sinterização por fase líquida ocorre devido à formação de líquido na estrutura, podendo este ser proveniente da fusão de um dos componentes do sistema ou decorrente da reação de, pelo menos, dois componentes do sistema. Em ambos os tipos, a força

motora para a ocorrência da fase de sinterização é a diminuição da energia livre superficial das partículas, que ocorre de acordo com os estágios definidos anteriormente (VAN VLACK, 1973; SILVA; ALVES JÚNIOR, 1998).

Os dois processos de sinterização acima descritos podem produzir densificação total ou parcial da estrutura. A sinterização por fase sólida permite a obtenção de estrutura com porosidade controlada, enquanto o processo de sinterização por fase líquida permite a obtenção de uma densificação total. O mecanismo de sinterização por fase sólida ocorre pela diminuição da energia livre pela diminuição da superfície, ocorrendo diminuição da porosidade pelo deslocamento de matéria das partículas em direção à porosidade e ocorrendo densificação. (SILVA; ALVES JÚNIOR, 1998).

O mecanismo de transporte de massa na sinterização por fase sólida é demonstrado na figura 6.

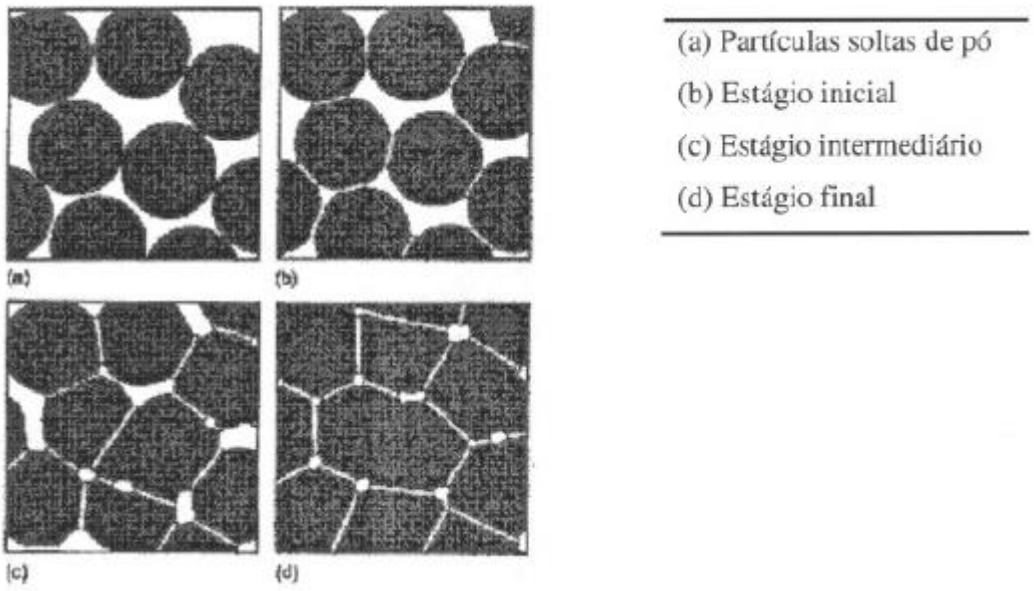


Figura 6 – Estágios processo de sinterização por fase sólida.
Fonte: VAN VLACH, (1973).

Neste trabalho, com o objetivo de produzir cerâmicas porosas, utilizou-se o processo de sinterização por fase sólida.

2.1.8. Estabilidade de suspensões cerâmicas

Uma das características mais importantes das dispersões coloidais é a tendência a formação de agregação entre as partículas. Esses mecanismos ocorrem em virtude dos freqüentes choques entre as partículas dispersas num meio líquido (SHAW, 1975).

A principal causa de agregação entre as partículas é a força de Van der Waals que se manifesta entre elas. A estabilidade da dispersão que se opõe à agregação é uma conseqüência da interação repulsiva entre duas camadas de cargas iguais e da afinidade partícula-solvente (SHAW, 1975).

A agregação provoca problemas relacionados com a homogeneidade, resistência mecânica, transporte e conformação de materiais cerâmicos. Esses dois últimos surgem como conseqüência do aumento da viscosidade da dispersão (PANDOLFELLI et al., 2000).

Materiais cerâmicos podem ser conformados por diferentes rotas de processamento, uma delas consiste no processamento coloidal. O termo coloide descreve partículas dimensionalmente pequenas, da ordem de 10^{-3} a 1 μm; por isso sistemas coloidais são caracterizados por apresentarem uma grande área de contato entre suas partículas e o meio dispersante e pela forte atuação de forças superficiais. Os avanços tecnológicos da ciência coloidal têm colaborado para melhoria de técnicas de processamento cerâmico como: moldagem por injeção, extrusão, slipcasting, tapecasting, gelcasting, coagulação direta, entre outras (LEWIS, 2000).

O processamento coloidal é uma técnica vantajosa, já que permite a manipulação e controle das forças interpartículas, minimizando a ocorrência de heterogeneidades microestruturais, além do acompanhamento durante todo processo de fabricação, sendo introduzido como um novo mecanismo para obtenção de materiais cerâmicos com geometrias complexas e de boa qualidade. Em processo de consolidação a seco, a aglomeração espontânea do pó gerada por forças de van der Waals induz a obtenção de uma microestrutura não homogênea, resultando em propriedades mecânicas deficientes. O processamento coloidal é capaz de evitar estas aglomerações espontâneas devido a atuação das forças de repulsão (eletrostáticas, estéricas ou eletroestéricas). A maioria das técnicas existentes para conformação cerâmica, caracterizadas como "near net shape" são empregadas na presença de aditivos orgânicos que fornecem uma conformabilidade adequada para pastas ou suspensões. Estes aditivos conhecidos como ligantes, são adicionados para facilitar o manuseio dos corpos. A combinação de diferentes componentes adicionados ao pó cerâmico pode afetar diretamente o comportamento da dispersão e o empacotamento das partículas na suspensão. Quando a

combinação destes aditivos não permite atingir uma condição de homogeneidade, pode ocorrer uma variação de densidade no corpo à verde, gerando gradientes de tensões na peça durante a sinterização, facilitando a deformação e a propagação de defeitos (LEWIS, 2000).

O aparecimento de defeitos pode estar relacionado ao estado de aglomeração do sistema. A qualidade de empacotamento das partículas depende da capacidade de permanecerem separadas umas das outras na suspensão coloidal. No entanto, existe uma grande tendência de partículas coloidais se unirem, resultando em um sistema coagulado (SHAW, 1975).

O sistema mais comum de estabilidade é causado pela geração de cargas de intensidade suficiente sobre a superficie de partículas suspensas em meio aquoso. A estabilidade, neste caso, deve-se ao efeito repulsivo *eletrostático,* que depende da distância, cuja força de repulsão está relacionada ao potencial de superfície induzido na interação de partículas coloidais e às propriedades dielétricas decorrente do meio. A teoria DLVO (Derjafuin, Landau, Verwey e Overbeek) trata da estabilidade de partículas coloidais suspensas em líquidos polares e mostra-se muito adequada, se não houverem outros fatores importantes de interação entre partículas, além da atração de van der Waals e a repulsão Coulombiana. A teoria DLVO e o modelo da dupla camada elétrica foram desenvolvidos inicialmente para partículas de dimensões coloidais. Como a dupla camada elétrica aparece em superfícies de quaisquer dimensões (cristalinas e vítreas) quando imersas em eletrólitos, essas teorias são também aplicáveis a partículas de quaisquer tamanhos. A observação de vários tipos de desvio de comportamento previstos pela teoria DLVO levou ao reconhecimento de outros fatores importantes de estabilidade coloidal, ou seja, repulsão estérica, hidratação da superfície, depleção e interações hidrodinâmicas, que introduzem um fator de retardamento para a aproximação de partículas. A depleção (Figura 7) consiste em um mecanismo de estabilidade, ou instabilidade, de partículas coloidais, causada por: polieletrólitos, outras partículas coloidais, ou em geral, por materiais orgânicos não adsorventes às partículas. A desestabilização ocorre quando estas espécies são excluídas da região interparticular, resultando em uma pressão osmótica diferente, promovendo a floculação (LEWIS, 2000).

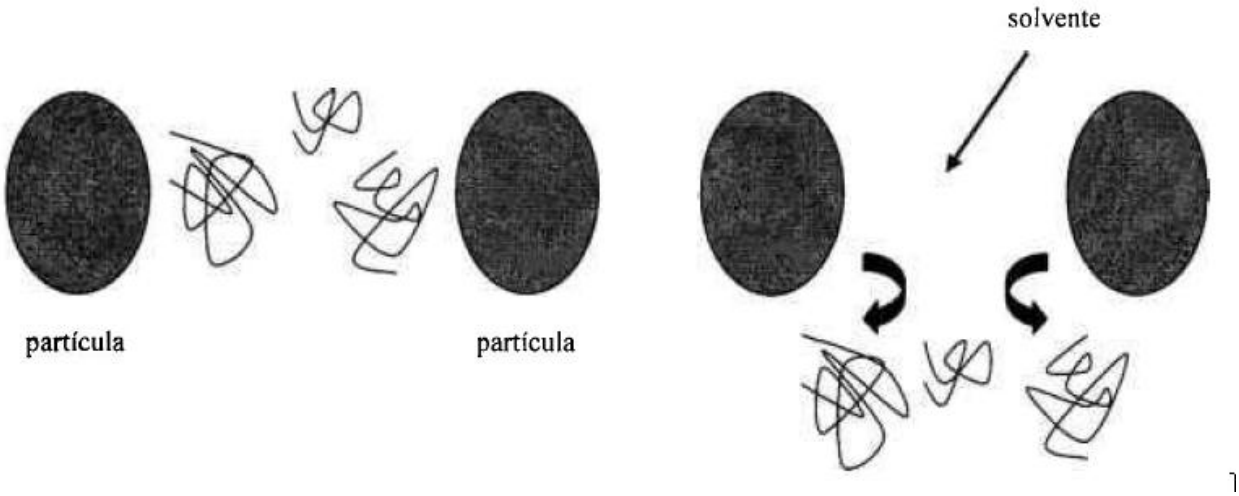


Figura 7 - Esquema representativo do fenômeno de estabilidade causado por depleção.
Fonte: LEWIS, (2000).

A concentração de espécies rígidas, próxima à superfície das partículas, diminui a superfície descoberta e aumenta o volume da solução, ocupando uma distância além das superfícies das partículas. Estas distâncias são conhecidas como espessura da camada de depleção e dependem do diâmetro da espécie depletante. A intensidade das forças de atração e repulsão entre as partículas pode ser modificada pela adição de dispersantes orgânicos ou inorgânicos que são adsorvidos na interface sólido/líquido, podendo gerar uma repulsão entre as cadeias poliméricas e, conseqüentemente, entre as partículas. Este fenômeno é o fator que determina, por exemplo, a ação dos coloides protetores. Repulsões desta natureza tendem a estabilizar um sistema, por efeito *estérico.* Quando os polímeros são polieletrólitos, a repulsão se toma extremamente efetiva, e neste caso é chamada *eletroestérica*. Na Figura 8 está exemplificada a atuação de diferentes mecanismos capazes de promover a estabilização para diferentes suspensões (OLIVEIRA et al, 2000).

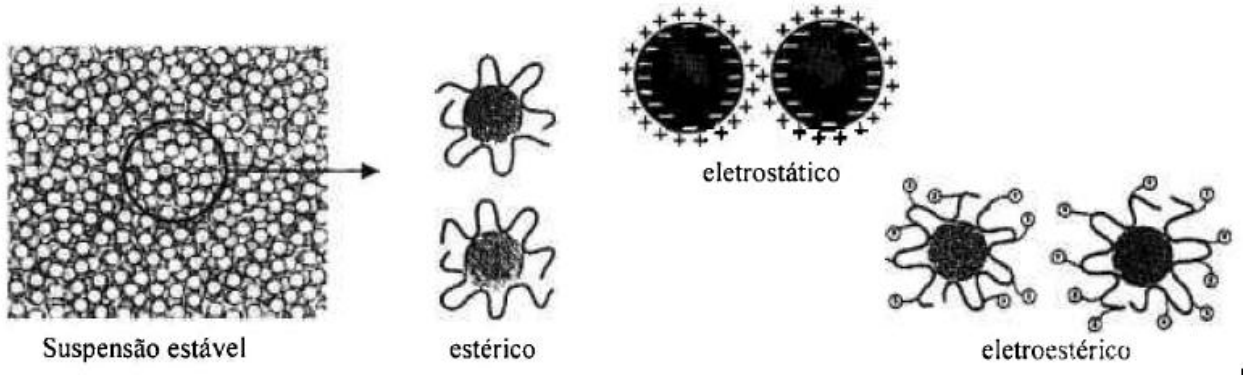


Figura 8 - Mecanismos de estabilização para suspensões.
Fonte: OLIVEIRA et al, (2000).

Polímeros ácidos à base de acrilatos, que são dissociados para formar polieletrólitos carregados negativamente, promovem a estabilidade via forças eletrostáticas para muitos sistemas contendo hidroxiapatita e outras cerâmicas.

A característica de adsorção destes polieletrólitos depende da carga superficial das partículas cerâmicas, do eletrólito e de seu tamanho na solução. Em alguns casos os polímeros adsorvidos não atuam como estabilizantes, podendo desestabilizar uma dispersão coloidal da seguinte maneira. As partículas e o polímero apresentam cargas opostas; neste caso, a adsorção pode resultar na neutralização das cargas da partícula, anulando a repulsão coulombiana. Nesta situação, uma pequena adição de polímero à dispersão pode provocar a sua coagulação, e a adição em excesso, provoca a redispersão. Polímero de grande peso molecular e grau de cobertura das partículas pequeno. Neste caso, uma mesma cadeia polimérica pode unir-se a duas ou mais partículas simultaneamente, formando flocos e desestabilizando a dispersão (OLIVEIRA et al., 2000).

Reologia é a ciência que estuda a deformação e o fluxo dos materiais, tratando das respostas das substâncias, provocadas pela ação de forças de deformação ou escoamento, de origens mecânicas, térmicas, elétricas ou magnéticas. A reologia é um dos fatores mais importantes na descrição do comportamento de fluxo de escoamento durante a preparação, moldagem e também na determinação das características estruturais do material em estudo.

Fatores reológicos são extremamente importantes na estabilidade de suspensões, auxiliando em muitas das questões que normalmente surgem quando não se atinge uma condição de estabilidade ou sistemas homogêneos e dispersos de boa qualidade.

Suspensões cerâmicas caracterizadas por um comportamento de fluxo instável são típicas de sistemas cerâmicos constituídos de partículas finas com mais de 30% em volume de sólidos. Características reológicas de dispersões instáveis estão relacionadas ao volume da fração de partículas; alcance e magnitude das forças de interação e pela estrutura dos agregados ou flocos (KELLER et al., 1997)

Técnicas de caracterização reológica de materiais cerâmicos podem ser baseadas em medidas de viscosidade para estudar o comportamento de fluxo dos materiais em longos intervalos de taxas e tensões de cisalhamento. Estas medidas têm sido usadas empiricamente para muitas propostas, prevendo a processabilidade e a qualidade do produto final, como densidade a verde e permeabilidade do material. Os tipos de comportamento reológico de suspensões concentradas são usualmente classificados entre aqueles que dependem da taxa (ou tensão de cisalhamento) e aqueles que dependem do tempo de cisalhamento ou de repouso. As

propriedades de fluxo das suspensões são normalmente representadas por curvas de tensão de cisalhamento (τ) em função da taxa de cisalhamento (γ), como pode ser visto na Figura 9 (OLIVEIRA et al, 2000).

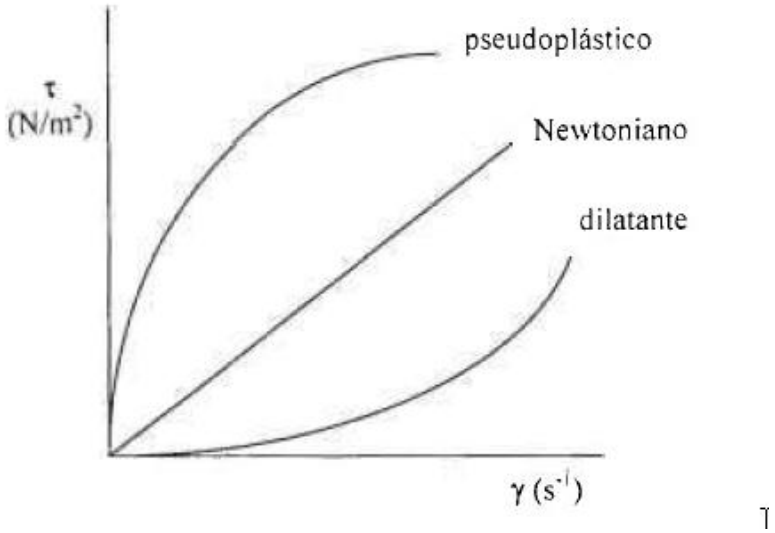


Figura 9 - Tipos de comportamentos apresentados pelos fluidos, independente do tempo
Fonte: OLIVEIRA et al, (2000).

• *Newtoniano:* apresenta uma relação linear entre a tensão e a taxa de cisalhamento. É o caso de suspensões ideais, diluídas, e de grande parte dos líquidos puros, nos quais a viscosidade é uma característica intrínseca que depende apenas da temperatura e, de forma menos significativa, da pressão.

• *Pseudoplasticidade:* a viscosidade aparente (τ/γ) do fluido diminui com o aumento da taxa e/ou da tensão de cisalhamento. Comportamento comumente observado em dispersões cerâmicas.

• *Dilatância:* comportamento caracterizado pelo aumento da viscosidade aparente do fluido à medida que se eleva a taxa e/ou tensão de cisalhamento, típico de suspensões altamente concentradas.

Estas estruturas são sensíveis ao cisalhamento, de maneira que podem ser destruídas sob tensão ou escoamento. Por outro lado, a recomposição destas estruturas é dependente do tempo, podendo ocorrer de maneira mais rápida ou lenta (OLIVEIRA et al., 2000).

Um sistema cujas estruturas se recompõem espontaneamente é chamado de tixotrópico. Nestes sistemas, a viscosidade é modificada pelo cisalhamento, de uma forma dependente do tempo. De fato, há certa ambigüidade no uso desta palavra, mas de maneira

geral, *tixotropia* pode ser definida como a redução da viscosidade aparente em função do tempo em suspensões submetidas a uma taxa ou tensão de cisalhamento constante, sendo uma propriedade essencial no uso de muitas substâncias, como por exemplo, tintas. O fenômeno análogo com efeito de espessamento sob cisalhamento, dependente do tempo, é chamado de *reopexia.* Normalmente, observado em suspensões contendo aglomerados fracos ou partículas assimétricas, nestes sistemas as forças de atração entre as partículas se acentuam com o tempo, aumentando a probabilidade de formação de aglomerados (SHAW, 1975).

No caso dos fosfatos de cálcio, a reatividade pode ser fortemente influenciada pelas propriedades de superfície, por exemplo, o *potencial zeta,* definido como sendo o potencial no plano de cisalhamento. Esta grandeza é extremamente importante porque está diretamente relacionada com a mobilidade das partículas, com a repulsão eletrostática entre elas e a estabilidade da suspensão, podendo ser determinada indiretamente por medidas de mobilidade eletroforética, a partir da velocidade em um campo elétrico, ou utilizando a técnica ESA *{Electrokinectics Sonic Amplitude)* (OLIVEIRA et al., 2000).

Em uma dispersão coloidal as partículas apresentam normalmente um potencial zeta diferente de zero, tendo um excesso de cargas positivas ou negativas. Em suspensões de fosfatos de cálcio, normalmente as partículas estão carregadas negativamente, mantendo-se dispersas pela atuação de um dispersante. Variações do potencial zeta em cerâmicas de fosfatos de cálcio podem fornecer informações importantes sobre as trocas iónicas entre a camada hidratada ao redor das partículas cerâmicas e o meio, ou de sua própria superfície durante a etapa de formação da ligação bioativa, momento que ocorre a precipitação de uma nova fase, a hidroxiapatita carbonatada (HCA). O potencial zeta também é utilizado na análise de adsorção de proteínas sobre HAp sintética, sendo uma ferramenta importante na caracterização da interação destes materiais com diferentes fármacos, especialmente quando atuam como sistemas de liberação controlada. Além de estudos de sedimentação e viscosidade, os resultados obtidos a partir de medidas eletroforéticas de partículas são os mais recomendados para seleção do melhor dispersante para um sistema de suspensão. Dessa maneira, as melhores condições de estabilidade para suspensões de fosfatos de cálcio, também podem ser determinadas por medidas eletroforéticas (BAO et al, 2002).

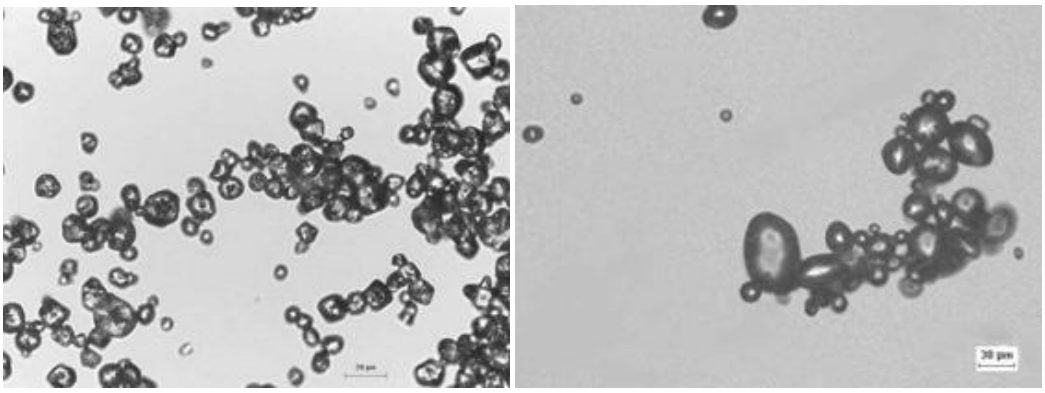
2.2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.2.1. Amidos

O amido de milho empregado foi o produzido pela "Unilever Bestfoods" Brasil LTDA e amido de batata produzido pela Yoki Alimentos S/A, apresentando respectivamente densidades de 1,52 g/cm^3 e 1,54 g/cm^3 (CAMPOS, 2001).

Os amidos utilizados não sofreram nenhuma modificação física ou química, permitindo assim, sua reprodutibilidade, evitando a presença de elementos tóxicos que pudessem comprometer a produção de blocos biocompatíveis.

Como o amido após a sinterização será eliminado dos blocos obtidos, é importante o estudo do tamanho e da forma dos grãos, sendo que estes dados estão diretamente ligados a porosidade final do material. A Figura 10 apresenta imagens obtidas por microscopia óptica dos grãos de amido de milho e de amido de batata.



(a) (b)

Figura 10 – Microscopia óptica dos amidos de milho (a) e batata (b) com ampliação de 200X.
Fonte: FERNANDES, (2008).

A tabela 3 apresenta os resultados obtidos da análise das imagens obtidas por microscopia óptica dos grãos de amido de milho e batata (FERNANDES, 2008).

Tabela 3 – Resultados das análises obtidas por microscopia óptica do amido de milho e amido de batata .

Amido de Milho	**Área Superficial (µm$^{2)}$**	**Razão de aspecto**	**Comprimento (µm)**
Média	66,747	1,259	9,718
Desvio Padrão	5,478	0,209	4,137
Amido de Batata	**Área Superficial (µm$^{2)}$**	**Razão de aspecto**	**Comprimento (µm)**
Média	219,91	1,318	16,519
Desvio Padrão	28,891	0,467	9,651

Fonte: FERNANDES, (2008).

Observa-se que os grãos de batata apresentam maior razão de aspecto (mais alongados) cerca de 54% maior; comprimento cerca de 38% maior em relação aos grãos de amido de milho. Indicando diferentes estruturas morfológicas para ambos os tipos de amido empregados (FERNANDES, 2008).

2.2.2. Defloculante

Foi utilizado o defloculante Disperlan LA (poliacrilato de amônio), fornecido pela Lamberti Brasil produtos químicos Ltda. É um material orgânico, cuja natureza química é de um polieletrólito sintético (polímeros pequenos que possuem partes hidrofílicas e hidrofóbicas quase indistintas). Apresenta pH entre 8 e 9 (20 °C), massa específica entre 1,13 e 1,18 g/cm^3 e dosagem indicada de 0,05 a 0,50% do material seco utilizado.

De acordo com o fabricante, suas principais características são:

_ redução do tempo de moagem;

_ controle da tixotropia;

_ não alteração de suas características a altas temperaturas;

_ devido à sua composição, não interfere nas propriedades elétricas do produto.

2.2.3. β-TCP

O β-TCP (β-fosfato tricálcio) utilizado foi fornecido pela empresa Procell Biologics, situada na cidade de São Carlos – SP, apresentando densidade de 3,16 g/cm^{3,} dado fornecido pelo fabricante. A Figura 11 apresenta difratograma do pó de β-TCP, onde se evidência os picos característicos do mesmo.

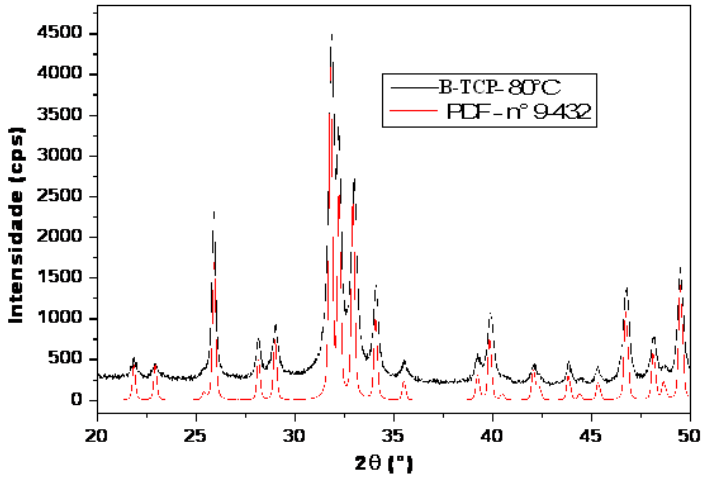


Figura 11 – Difratograma β-TCP.

2.2.4. Conformação das cerâmicas com amidos

1 – Definição das suspensões

Na conformação dos corpos cerâmicos à base de β-TCP e amidos foram estudados composições de volume igual a 3,0 cm^3, cujos percentuais de sólidos foram de 40% e 50% em volume. Desses foram utilizados teores de amido variando entre 10 e 40% em massa, tanto para o amido de milho e batata.

Com os valores da massa específica dos amidos e do β-TCP conhecidos, foram calculadas as massas utilizadas no processo de conformação das amostras, por meio das seguintes expressões:

$$V_S = \%S \cdot V_T \quad (1)$$

$$V_L = V_T - V_S \quad (2)$$

$$M_C = \%_C \cdot d_C \cdot V_S \quad (3)$$

Onde:

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

As tabelas 4 e 5 mostram os valores utilizados na preparação das barbotinas contendo amido de milho nas concentrações de sólidos 40 e 50% sólidos com volume total de 3,0 cm^3.

Tabela 4 – Valores utilizados na barbotina contendo diferentes % amido de milho 40% sólidos.

40% sólidos – Volume total 3,0 cm^3.

Teor Amido Milho (%)		massa (g)		
% Amido	Pó cerâmico	Amido	Pó cer	Água
10,0%	90,0%	0,183	3,413	1,800
20,0%	80,0%	0,366	3,034	1,800
30,0%	70,0%	0,549	2,654	1,800
40,0%	60,0%	0,732	2,275	1,800

Tabela 5 – Valores utilizados na barbotina contendo diferentes % amido de milho 50% sólidos.

50% sólidos – Volume total 3,0 cm^3.

Teor Amido Milho(%)		massa (g)		
Amido	Pó cerâmico	Amido	Pó cer	Água
10,0%	90,0%	0,229	4,266	1,500
20,0%	80,0%	0,457	3,792	1,500
30,0%	70,0%	0,686	3,318	1,500
40,0%	60,0%	0,914	2,844	1,500

As tabelas 6 e 7 mostram os valores utilizados na preparação das barbotinas contendo amido de batata nas concentrações de sólidos 40 e 50% sólidos com volume total de 3,0 cm^3.

Tabela 6 - Valores utilizados na barbotina contendo diferentes % amido de batata 40% sólidos.

40% sólidos – Volume total 3,0 cm^3.

Teor Amido Batata (%)		massa (g)		
Amido	Pó cerâmico	Amido	Pó cer	Água
10,0%	90,0%	0,185	3,413	1,800
20,0%	80,0%	0,370	3,034	1,800
30,0%	70,0%	0,555	2,654	1,800
40,0%	60,0%	0,740	2,275	1,800

Tabela 7 - Valores utilizados na barbotina contendo diferentes % amido de batata 50% sólidos.

50% sólidos – Volume total 3,0 cm^3.

Teor Amido Batata (%)		massa (g)		
Amido	Pó cerâmico	Amido	Pó cer	Água
10,0%	90,0%	0,231	4,266	1,500
20,0%	80,0%	0,463	3,792	1,500
30,0%	70,0%	0,694	3,318	1,500
40,0%	60,0%	0,925	2,844	1,500

2- Confecção dos corpos cerâmicos

Após a determinação das massas dos componentes a serem empregados na preparação das barbotinas, as mesmas eram misturadas a fim de se obter a suspensão final. Durante a mistura foi gotejada uma gota de defloculante em todas as suspensões. As suspensões eram vertidas em moldes impermeáveis cilíndricos de plástico, cujas dimensões eram 2 cm de diâmetro X 6 cm de altura e em seguida eram levadas para uma estufa modelo Nova Ética digital localizada no laboratório de Pós Graduação Unifal campus Poços de Caldas para que se desse início o processo de gelatinização.

O processo de gelatinização ocorria em duas temperaturas diferentes. Para o amido de milho a temperatura usada era de 65^{o}C e para o amido de batata de 75^{o}C. As barbotinas ficavam nessas temperaturas por 2 horas para que ocorresse a completa gelatinização e por fim, a solidificação do corpo cerâmico. Após essa etapa o sistema molde + corpo era destampado e após era realizado o processo de secagem.

3- Secagem

Os corpos cerâmicos após o processo de gelatinização eram submetidos ao processo de secagem que ocorreu em duas etapas, sendo elas:

1- Os moldes eram destampados, e colocados na estufa até uma temperatura de 110^{o}C, permanecendo nessa temperatura por 45 minutos. Durante o aquecimento do sistema (molde+corpo), a temperatura era aumentada gradualmente, sendo que a temperatura partia do ambiente e sofria um acréscimo de 15^{o}C até atingir 110^{o}C. A cada patamar de 15^{o}C a temperatura permanecia por 20 minutos, para desfavorecer a formação de vapor interno aos corpos, diminuindo a probabilidade de formação de trincas.

2- Após a realização da primeira etapa os corpos eram retirados da estufa e colocados fora da mesma a temperatura ambiente e ficando nesse estado por 24 horas para a completa secagem.

Ao terminar essas etapas da secagem os corpos eram retirados dos moldes e após eram queimados.

4 – Queima

Após a realização do processo de secagem, os corpos eram queimados à temperatura de 1100°C, a fim de que o material orgânico fosse eliminado e de que o corpo adquirisse a resistência mecânica para ser empregada para o enxerto ósseo. A queima foi realizada em dois estágios. O primeiro estágio a temperatura de 600°C por 2 horas com taxa de aquecimento de 3° C/min, etapa essa responsável pela eliminação do material orgânico, parte responsável pela formação da porosidade. O segundo patamar ocorreu a 1100°C permanecendo por 3 horas, atingindo essa temperatura com uma taxa de aquecimento de 10°C/min. A Figura 12 ilustra o esquema para queima dos corpos cerâmicos.

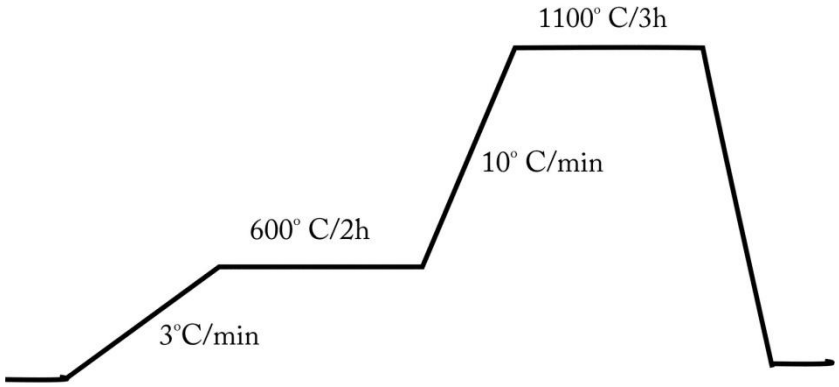


Figura 12 – Esquema de queima dos blocos cerâmicos verdes.

Os corpos após a queima a 1100°C não foram queimados a temperaturas maiores, pois o β-TCP se transforma em outras fases, conforme a Figura 13 (ELLIOT, 1994).

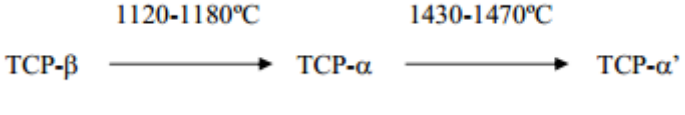


Figura 13 –Representação esquemática mudança fase estequiométrica β-TCP, α-TCP e α'-TCP.

Fonte: ELLIOT, (1994).

2.3. Técnicas de Caracterização

2.3.1. Porosidade Aparente

A norma ASTM C20-00 descreve o princípio de Arquimedes utilizado neste trabalho. Esse método é usado para avaliar e comparar materiais porosos ou geometria irregular que não são atacados pela água.

Segundo o princípio de Arquimedes, uma força dirigida de baixo para cima denominada empuxo ($\overrightarrow{E}$) ocorre quando determinado corpo de massa (m) é submerso total ou parcialmente num fluído de densidade (ρ) a intensidade do empuxo é igual ao peso da massa de fluido deslocada pelo corpo (quando tanto o corpo quanto o fluído estiverem em equilíbrio estático).

A equação 4 demonstra o Empuxo ($\vec{E}$) que depende somente de seu volume (V) submerso e da densidade (ρ) do fluido que o envolve.

$$\vec{E} = \rho.V.\vec{g} \quad (4)$$

Sendo $\vec{g}$ sendo a aceleração da gravidade local.

A equação 5 mostra a força peso efetiva ou peso imerso ($\overrightarrow{Pi}$) "experimentada" por um corpo submerso sendo a diferença de seu peso seco ($\overrightarrow{Ps}$) pelo empuxo ($\vec{E}$). O $\overrightarrow{Pi}$ pode ser positivo indicando que o corpo irá submergir ou negativo quando irá flutuar.

$$\overrightarrow{Pi} = \overrightarrow{Ps} + \vec{E} \quad (5)$$

Como $\vec{P} = m.\vec{g}$, substituindo os termos e considerando apenas os módulos dos vetores envolvidos, tem-se:

$$m_i.g = m_s.g - \rho.g.V \quad (6)$$

Como g é um termo comum, podemos cancelá-lo e considerando $\rho = 1 g/cm^3$, tem-se que:

$$V = m_s - m_i \quad (7)$$

Se o corpo em questão apresentar alguma porosidade, as equações 5, 6 e 7, deverão levar em consideração a diferença de peso oriundo dos poro. Isso é obtido pela ebulição do corpo no líquido para que o ar dos poros seja substituído pela água. Uma pesagem úmida ($\vec{P}_u$) desse corpo irá fornecer, então, o peso seco do corpo mais o peso da água ($\vec{P}_{água}$) contida nos poros, como mostra a equação 8:

$$\vec{P}u = \vec{P}s + \vec{P}_{água} \quad (8)$$

Substituindo o peso seco pelo peso úmido na equação 6 e considerando apenas os módulos dos vetores envolvidos, tem-se:

$$m_i g = m_u g - \rho g V \quad (9)$$

E o volume do corpo será dado pela equação 10:

$$V = m_u - m_i \quad (10)$$

Foram realizadas as seguintes medidas das amostras:

- Massa Imersa (m_i): Coloca-se a amostra submersa em água destilada e ferve por 2 horas dentro de um recipiente sem contato com as paredes. Após a fervura com a amostra sempre dentro da água esfria, em temperatura ambiente por 24 horas, é medida a massa imersa através de um suporte imerso em uma vasilha com água destilada, sobre uma balança analítica.

- Massa Úmida (m_u): Para determinar a massa úmida a amostra tem sua superfície levemente enxugada por meio de um pano umedecido, e pesando em seguida.

- Massa Seca (m_s): Após essas etapas, seca-se a amostra em estufa a 110ºC por 1 hora e , após 15 minutos de repouso em um dessecador, determina-se sua massa.

As medidas foram determinadas utilizando balança analítica e considerando a densidade da água destilada em 1,0 g/cm^3. A equação 11 mostra a expressão utilizada para a determinação da porosidade aparente.

$$P_{ap} = \frac{(mu - ms)}{(mu - mi)} \text{ x } 100 \quad (11)$$

2.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Foram realizados análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) de alta definição, na UNESP Araraquara equipamento JEOL JSM 7500-F Field Emission Scanning Electron Microscope (Figura 14), com o objetivo de caracterização dos poros presentes nos corpos cerâmicos queimados. Os blocos cerâmicos de beta-TCP não foram submetidos a nenhum tipo de lixamento ou desgaste, com o intuito de analisar poros superficiais.



Figura 14 – Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) alta definição.

2.3.3. pH

As análises de variação de ph foram realizadas no laboratório de pós-graduação da UNIFAL campus Poços de Caldas com equipamento pHmetro digital, modelo mPA-210 número de série 17452/1011, produzida pela Tecnopon equipamentos especiais, com o objetivo de se estudar o comportamento da barbotina, com relação a estabilidade. Foram realizadas 4 medidas do pH em função da quantidade de defloculante empregada, observando assim o comportamento da barbotina principalmente em torno do ponto isoelétrico do β-TCP.

O comportamento reológico das suspensões são influenciadas pelo pH. O desenvolvimento de cargas na superfície dos óxidos depende do pH da suspensão, e a densidade de carga é determinada por um balanço entre sítios positivos e negativos existentes na superfície. A quantidade de defloculante utilizado atua diretamente no pH da suspensão. A viscosidade das suspensões de β-TCP diminui à medida que se ajusta o pH das suspensões para valores maiores ou menores que o pH do ponto isoelétrico (pie) ou seja, valores para os quais existe uma equivalência entre as cargas posistivas e negativas na dispersão. Isso ocorre devido à repulsão entre as partículas causada pelo aumento da densidade de cargas em suas superfícies (PANDOLFELLI, 2000).

2.3.4. Líquido Penetrante

O ensaio por Líquidos Penetrantes é considerado um dos melhores métodos de teste para a detecção de descontinuidades abertas à superfície em diferentes matérias, tais como: Metais Ferrosos e Não-Ferrosos, Ligas Metálicas, Cerâmicas, Vidros, alguns tipos de Plásticos ou materiais organo-sintéticos.

Este método está baseado no fenômeno da capilaridade que é o poder de penetração de um líquido em locais extremamente pequenos devido a suas características físico-químicas como a tensão superficial. O poder de penetração é uma característica bastante importante uma vez que a sensibilidade do ensaio é enormemente dependente do mesmo.

Utilizou-se líquido na cor vermelho que foi gotejado na parte superior do bloco e após alguns segundos observa-se a penetrância do líquido e consequente tingimento na cor vermelha da região.

As vantagens são o baixo custo, facilidade na aplicação, alta sensibilidade e possibilidade de detecção de poros interconectados. O processo de ensaios por líquidos penetrantes possui como grandes vantagens:

- ✓ A possibilidade de aplicação do ensaio em quaisquer tipos de materiais.
- ✓ A facilidade de aplicação, pela simplicidade do processo e a excelente sensibilidade na detecção de descontinuidades superficiais.

- ✓ A facilidade de utilização do ensaio em peças de grandes dimensões, em locais de difícil acesso, em instalações industriais, em manutenções preventivas de complexos industriais e em toda e quaisquer aplicações em campo.
- ✓ Possibilidade de detecção de poros interconectados decorrente a observação do movimento de capilaridade do líquido penetrante.

Algumas das desvantagens do processo são:

- ✓ As limitações de aplicação do processo em superfícies com extrema rugosidade ou micro porosidade.
- ✓ O tempo de desenvolvimento do ciclo total do processo, normalmente mais longo, quando comparados outras técnicas de ensaio.
- ✓ A complexidade geométrica das peças, é um fator limitador de aplicação do ensaio; pode não haver possibilidade de acesso aos locais a serem ensaiados.
- ✓ A dificuldade de documentação e registro dos resultados do ensaio.

2.4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

2.4.1. pH

As figuras 15, 16, 17 e 18 ilustram os valores de pH pela massa de defloculante com as barbotinas contendo 10, 20, 30 e 40% de amido de miho nas concentrações de 40 e 50% sólidos em volume e 10, 20, 30 e 40% de amido de batata nas concentrações de 40 e 50% sólidos em volume.

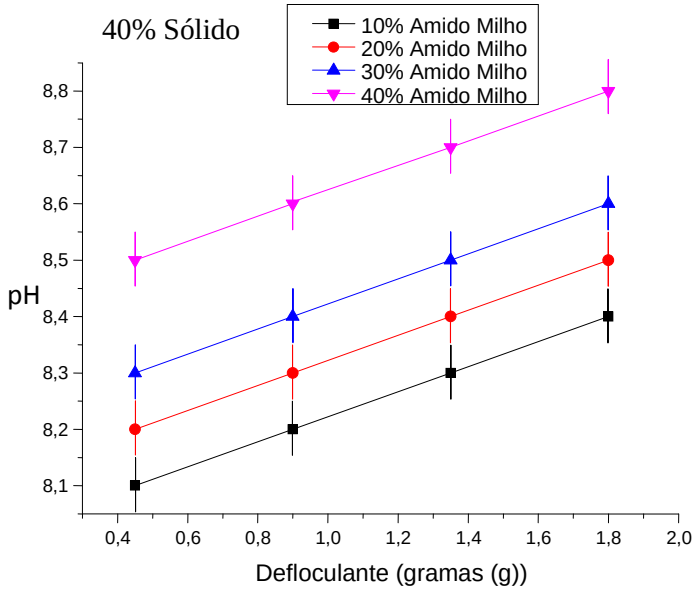


Figura 15 – Representação esquemática do comportamento do pH em função da massa defloculante empregada, para teores de amido variando entre 10, 20, 30 e 40% em massa de amido milho, para um teor de sólido fixo em 40% em volume.

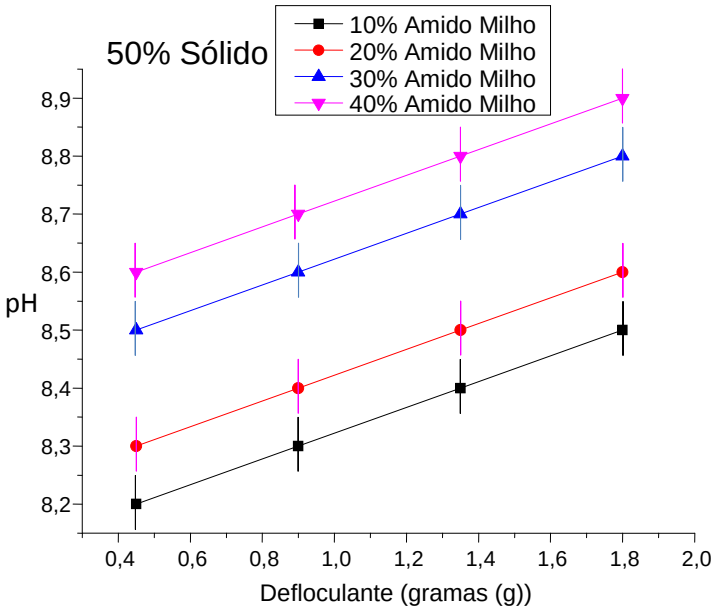


Figura 16 – Representação esquemática do comportamento do pH em função da massa defloculante empregada, para teores de amido variando entre 10, 20, 30 e 40% em massa de amido milho, para um teor de sólido fixo em 50% em volume.

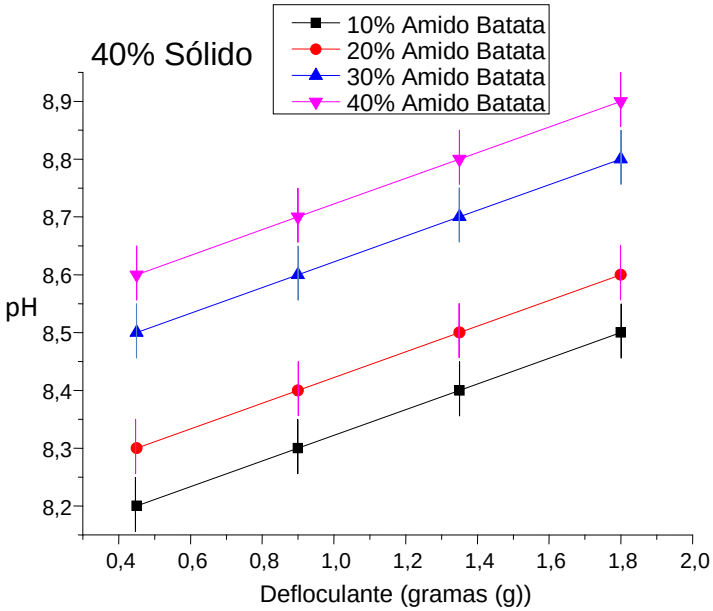


Figura 17 – Representação esquemática do comportamento do pH em função da massa defloculante empregada, para teores de amido variando entre 10, 20, 30 e 40% em massa de amido batata, para um teor de sólido fixo em 40% em volume.

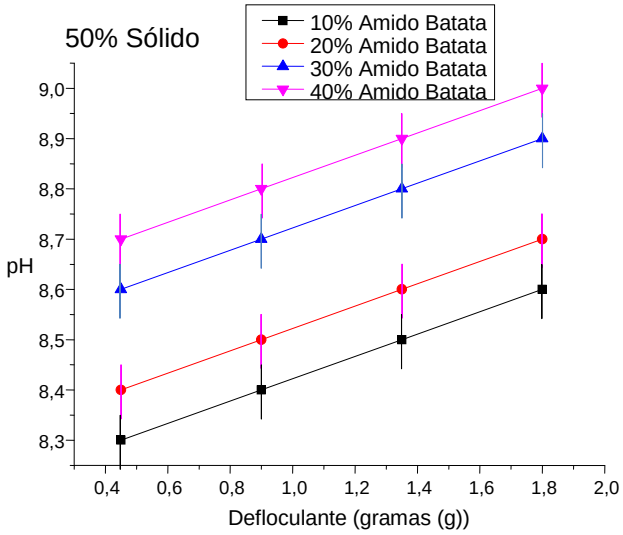


Figura 18 - Representação esquemática do comportamento do pH em função da massa defloculante empregada, para teores de amido variando entre 10, 20, 30 e 40% em massa de amido batata, para um teor de sólido fixo em 50% em volume.

De acordo com Ribeiro et al, (2007), o ponto isoelétrico do β-TCP é 8,6, sendo que abaixo deste valor de pH existe predominância de cargas negativas e acima deste valor ocorre predominância de cargas positivas.

Com os valores de pH obtidos observa-se que as concentrações de 10% amido de milho e batata nas concentrações de 40% e 50% sólidos apresentam pH abaixo do ponto isoelétrico do β-TCP (pH 8,6), mantendo assim cargas negativas. Nas concentrações de 40% amido de milho e batata com 40% e 50% sólidos os valores de pH situam-se próximos e acima do ponto isoelétrico (pH 8,6), ocorrendo predominância de cargas positivas.

O uso do defloculante apresenta grande importância na variação do pH e consequente variação das cargas elétricas da barbotina, o que resulta em controle na tixotropia.

A literatura relata que a presença de carga negativa na superfície de biomateriais pode proporcionar melhores resultados frente aos eventos celulares da reparação, quando comparados a materiais com superfície positiva. A carga superfícial tem influência direta na interação material/célula e pode defínir a adesão, capacidade de proliferação e diferenciação, determinando a falha ou sucesso de um implante (AMARAL et. al, 2002).

2.4.2. Porosidade Aparente

Os resultados de porosidade aparente das amostras são apresentados nos gráficos da Figura 19 com relação de 40% sólido nas seguintes concentrações 10%, 20%, 30% e 40% de amido de milho e com relação de 50% sólido nas seguintes concentrações 10%, 20%, 30% e 40% de amido de milho.

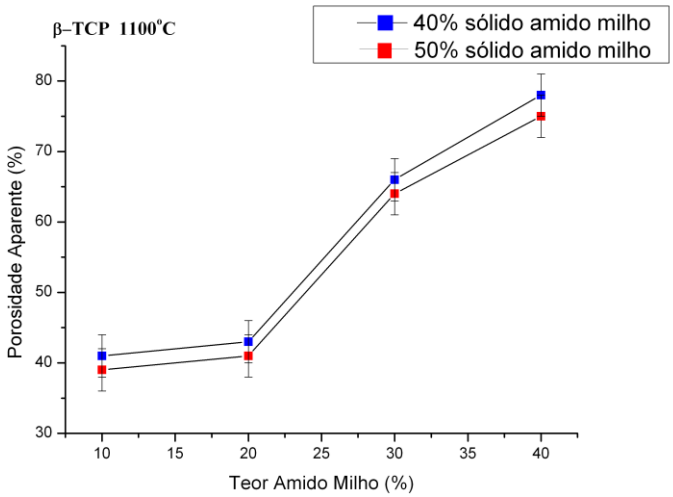


Figura 19 – Representação do comportamento da porosidade aparente do β-TCP em função do teor de amido de milho variando entre 10 e 40% em massa, para teores de sólidos de 40 e 50% em volume.

De acordo com o gráfico da Figura 19, observa-se que o aumento no teor da porcentagem do amido de milho ocasiona um aumento na porosidade das peças cerâmicas obtidas, observando um aumento acentuado nas concentrações de 30% e 40% de amido de milho, com 60% e 78% de porosidade respectivamente. Na porcentagem de sólido 40% de amido de milho percebe-se que a porosidade acentuada (78%) proporcionou uma facilidade no esfarelamento do bloco obtido, sendo que nas outras concentrações 10, 20 e 30%, os blocos apresentaram com uma resistência maior permitindo sua manipulação com segurança. O aumento na concentração de sólido para 50% não mudou significativamente a porosidade aparente dos blocos quando comparados aos blocos na concentração de 40% sólido.

De um modo geral este aumento da porosidade aparente deve-se ao fato da eliminação do material orgânico dos corpos durante o processo de queima. Os amidos além de servir como agente conformador é o principal responsável pela formação dos poros.

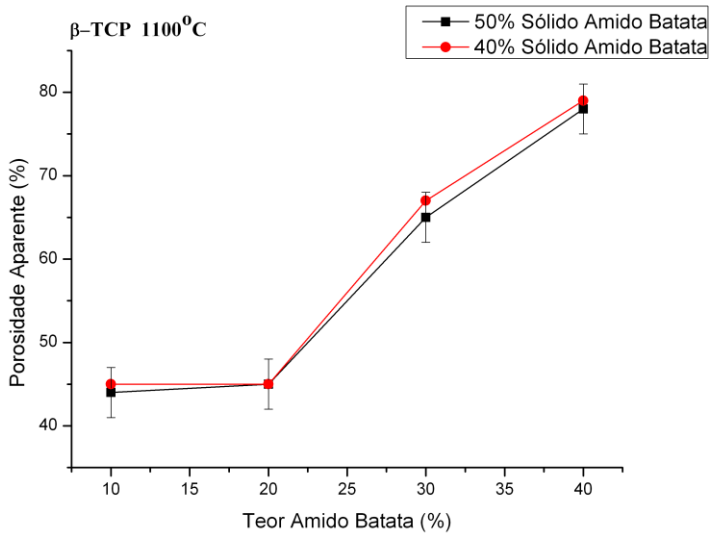


Figura 20 – Representação do comportamento da porosidade aparente do β-TCP em função do teor de amido de batata variando entre 10 e 40% em massa, para teores de sólidos de 40 e 50% em volume.

A Figura 20 ilustra o comportamento do aumento do teor na porcentagem de amido de batata e aumento na porosidade aparente. A variação entre 40% sólido e 50% sólido não provocou variações significativas na porosidade. Quando comparados porosidade aparente entre amido de batata e amido de milho, nota-se um pequeno aumento (pouco significativo) na porosidade aparente dos blocos de amido de batata. Este pequeno aumento pode-se justificar decorrente os grãos de amido batata serem maiores que grãos de amido de milho, e durante a queima estes grãos são eliminados ficando os poros na local.

2.4.3. Líquido Penetrante

A técnica de caracterização líquido penetrante, consiste em colocar um líquido de cor vermelho e observar sua penetrância baseado no fenômeno da capilaridade que é o poder de penetração de um líquido em locais com porosidades devido a suas características físico-químicas como a tensão superficial. O poder de penetração é uma característica bastante importante pois detecta a interconectividade existente entre os poros presentes nos blocos sinterizados. A Figura 21 demonstra o bloco β-TCP sobre papel absorvente cor branca. O líquido vermelho é gotejado (2 gotas) na parte superior do bloco.



Figura 21 – Bloco β-TCP ensaio líquido penetrante.

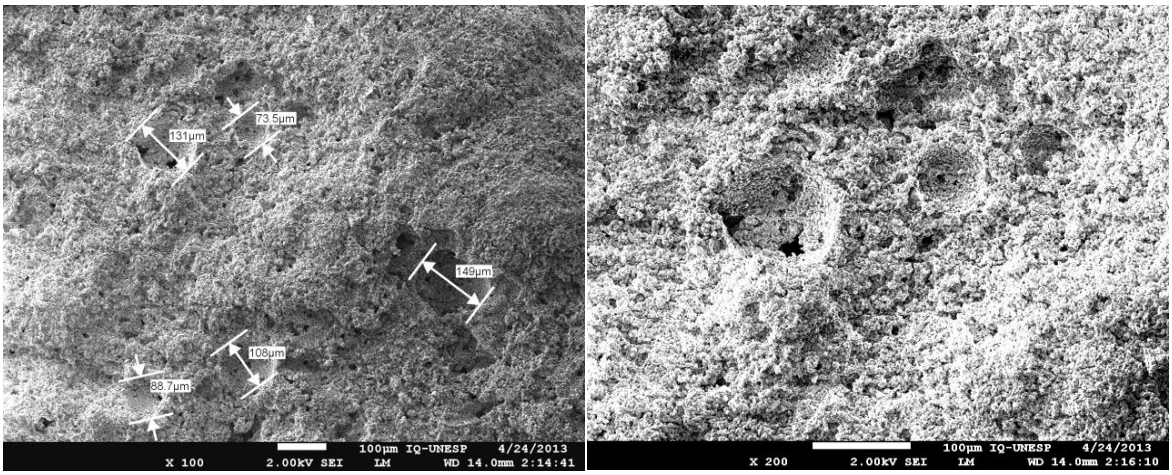
Após o gotejamento do líquido na parte superior do bloco β-TCP, observa-se a penetração do líquido de cor vermelho pelo interior do bloco e marcação do papel absorvente cor branca que encontra-se abaixo do bloco β-TCP. Ao dividir o bloco em duas partes observa-se o tingimento interno na cor do líquido vermelho utilizado, o que comprova a interconectividade da porosidade existente no referido bloco (figura 22). A interconetividade dos poros é uma característica muito importante para biomateriais utilizados como enxertos ósseos, pois permitem a infiltração e penetração das células formadoras ósseas (osteoblastos), proporcionando assim a neoformação óssea e consequentemente a reabsorção do biomaterial enxertado.



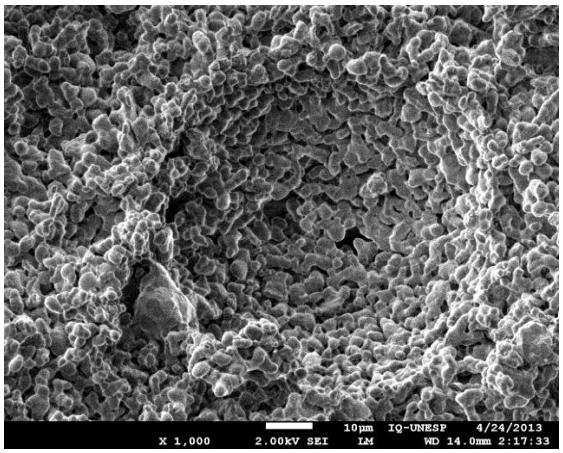
Figura 22 – Penetração líquido vermelho no interior do bloco β-TCP.

2.4.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Através da microscopia eletrônica de varredura (MEV) observou-se a distribuição e tamanhos de poros presentes na superfície dos blocos cerâmicos obtidos nas diferentes concentrações de teor de milho e batata na concentração de 40 e 50% sólidos.

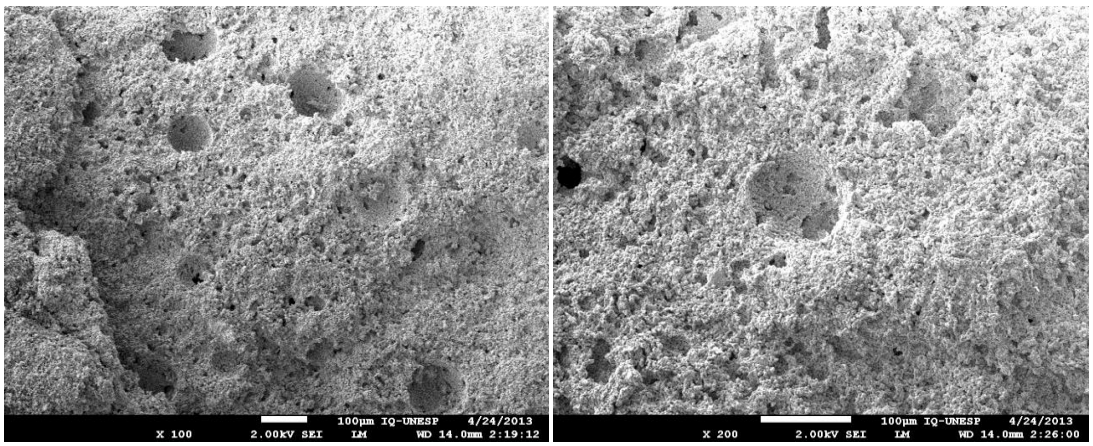


(a) (b)



(c)

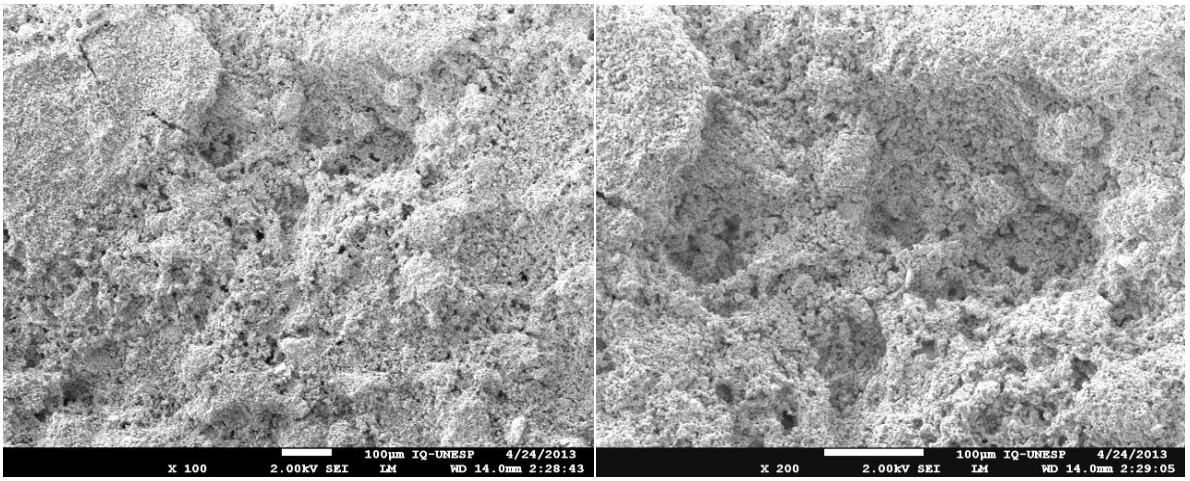
Figura 23 – Imageamento da amostra com 10% de amido de milho 50% sólido. (a) aumento100X, (b) aumento 200X, (c) aumento 1000X.



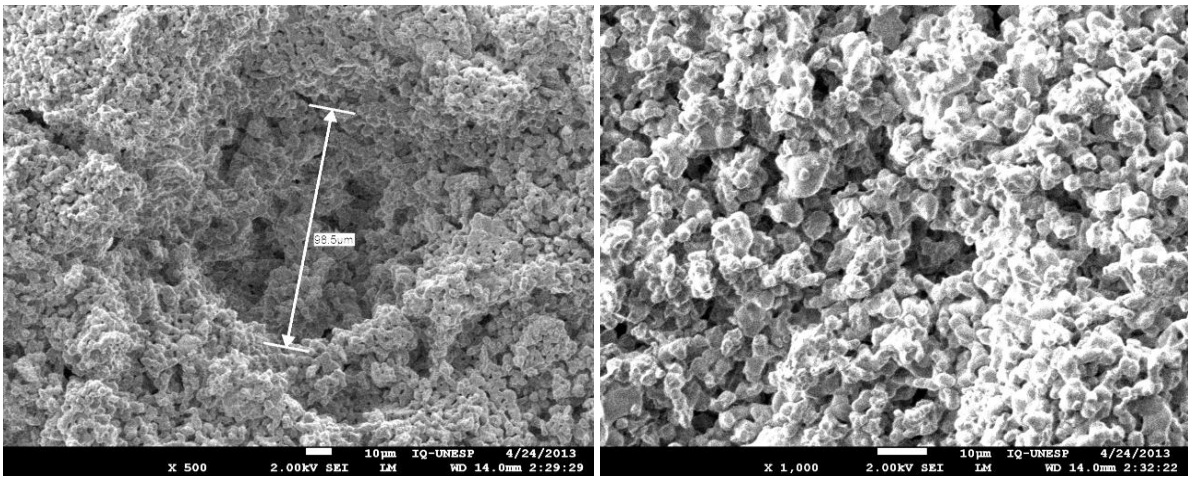
(a) (b)

Figura 24 – Imageamento da amostra com 10% de amido de milho 40% sólido. (a) aumento 100X, (b) aumento 200X.

A Figura 23 e 24, ilustram imagem do bloco com 10% amido de milho 50% sólido e 10% amido de milho 40% sólido, respectivamente. Observa-se a formação de poros com diâmetros superiores a 100µm bem definidos decorrente a eliminação do amido de milho. Estes poros apresentam formato esférico verificados nas figuras 27 (b) e 28 (b), com aumento de 200X. Vale ressaltar a importância da presença de poros interconectados com diâmetros em torno de 100µm, o que possibilita a penetração das células formadoras ósseas facilitando assim a neoformação óssea. Os blocos de 40 e 50% sólido e 10% amido de milho apresentaram boa resistência a manipulação, o que possibilitaria a enxertia em defeitos ósseos funcionando como arcabouço para neoformação óssea. Observando tamanhos e quantidades de poros, alterando a concentração sólido de 40 para 50% sólido, não nota-se diferenças visuais.

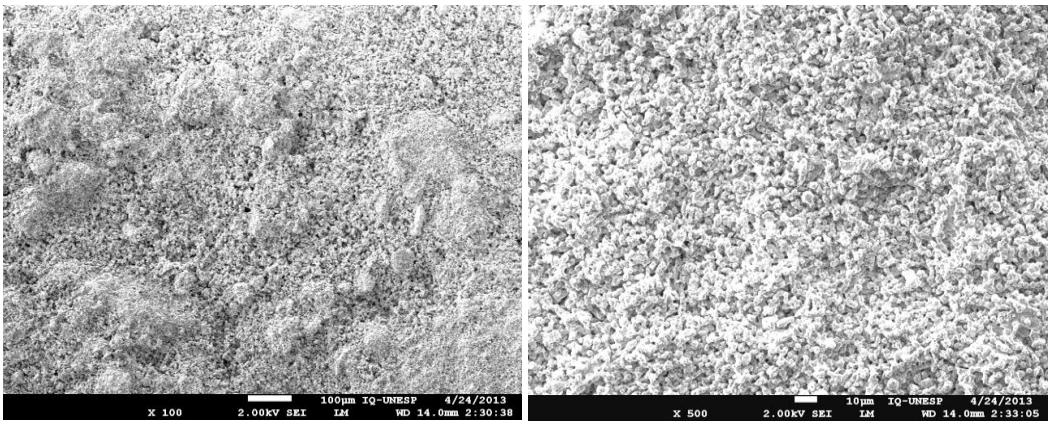


(a) (b)

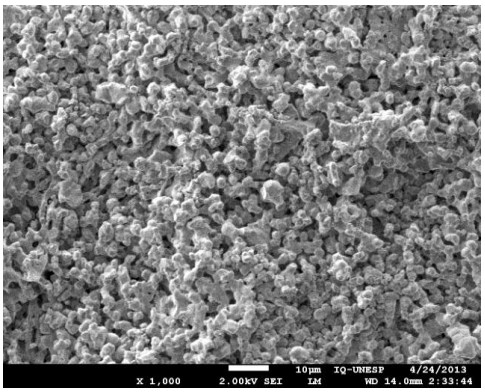


(c) (d)

Figura 25 – Imageamento da amostra com 20% de amido de milho 50% sólido. (a) aumento 100X, (b) aumento 200X, (c) aumento 500X, (d) aumento 1000X.



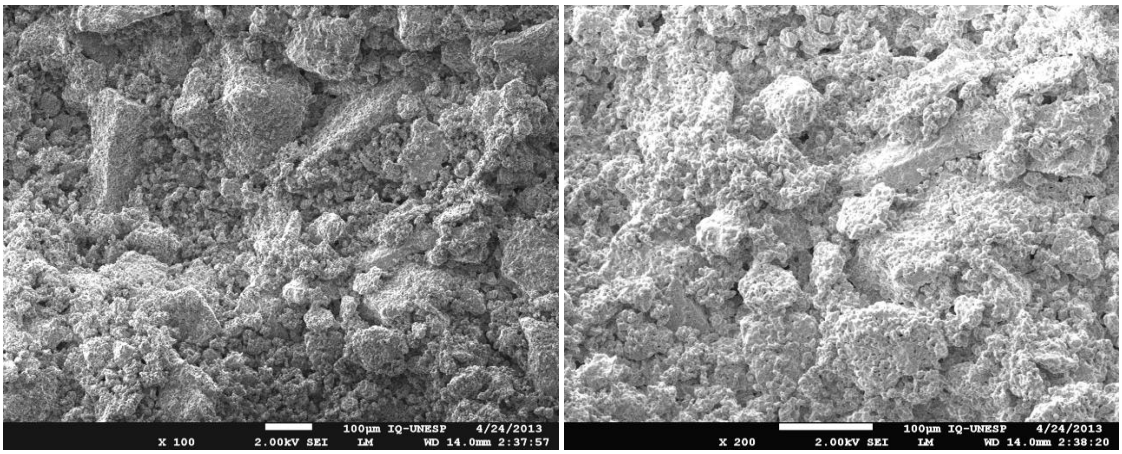
(a) (b)



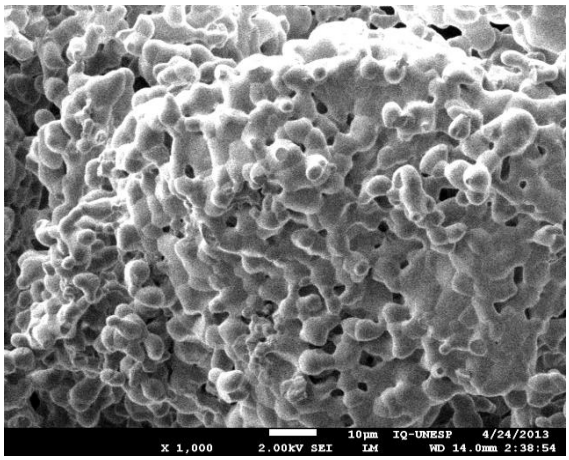
(c)

Figura 26 – Imageamento da amostra com 20% de amido milho 40% sólido. (a) aumento 100X, (b) aumento 500X, (c) aumento 1000X.

Nas Figuras 25 e 26 foram analisados o bloco com 20% amido milho 50% sólido e 40% sólido, respectivamente. Na Figura 25 (a) com aumento 100X, observa-se a superfície porosa com poros maiores bem definidos decorrente a eliminação grãos de amido de milho. Com aumento de 200X e 500X (Figura 25 (b) e figura 25 (c) respectivamente) observa-se em detalhe poros maiores com tamanhos próximos 100µm e poros menores presentes entre material cerâmico, possibilitando penetração e neoformação óssea.

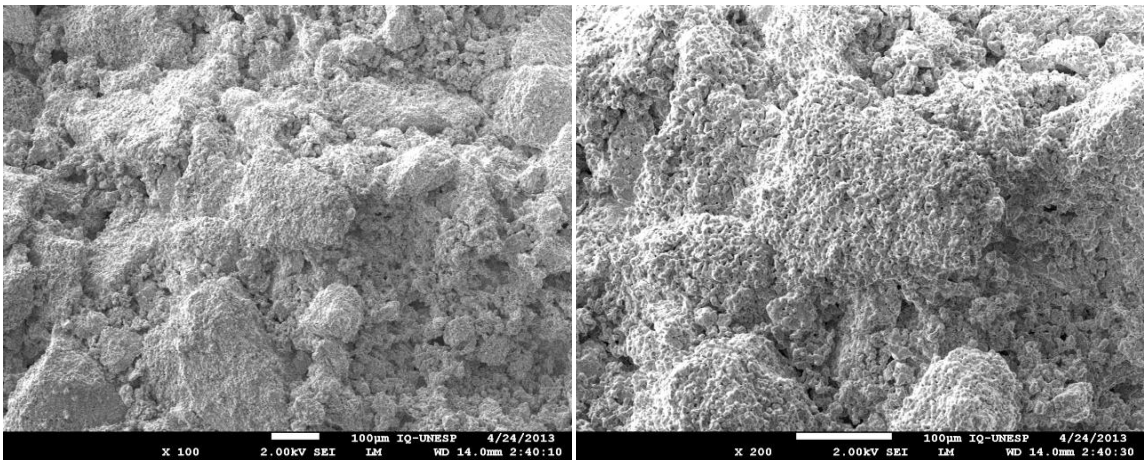


(a) (b)

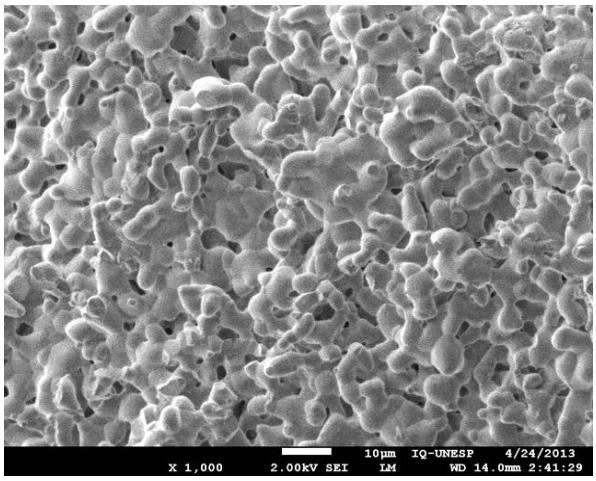


(c)

Figura 27 – Imageamento da amostra com 40% de amido de milho 50% sólido. (a) aumento 100X, (b) aumento 200X, (c) aumento 1000X.



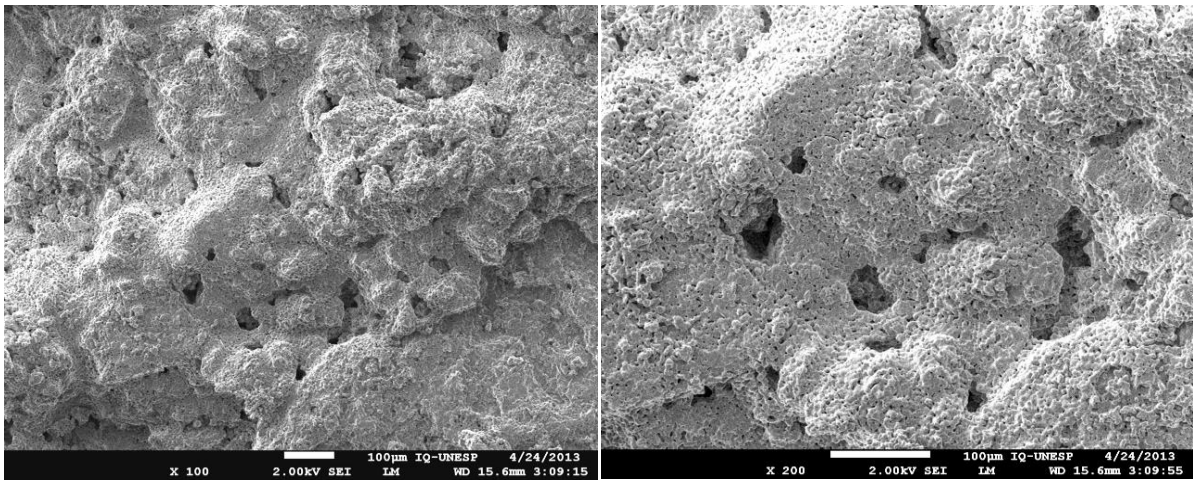
(a) (b)



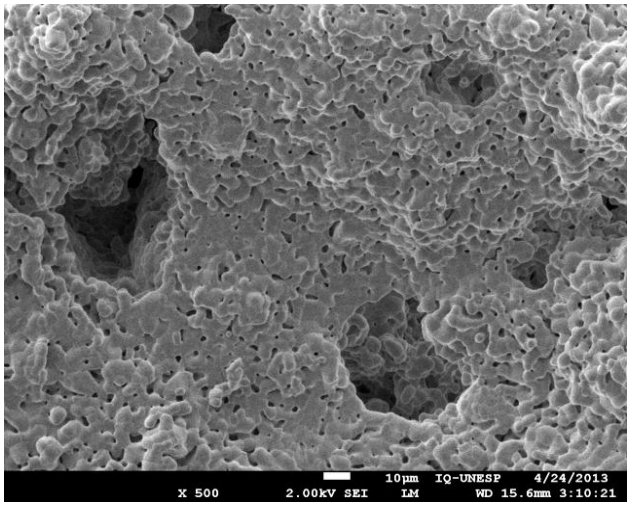
(c)

Figura 28 – Imageamento da amostra com 40% amido milho 40% sólido. (a) aumento 100X, (b) aumento 200X, (c) aumento 1000X.

Nas Figuras 27 e 28 foram analisados blocos com 40% amido de milho 50 e 40% sólidos, respectivamente. No aumento de 100X (figuras 27 (a) e 28 (a)) observa-se superfície do material cerâmico poroso, com maior quantidade de poros, porém poros menores, não bem definidos como encontrados nos blocos de 10% e 20% amido de milho. Os blocos de 40% amido de milho 50 e 40% sólido apresentaram baixa resistência à manipulação decorrente a alta porosidade (maior quantidade de poros, porém poros menores), o que provocaria uma dificuldade em manter a estrutura do bloco intacta, a mesma dificuldade também foram encontradas em blocos de 30% amido de milho 50 e 40% sólido.

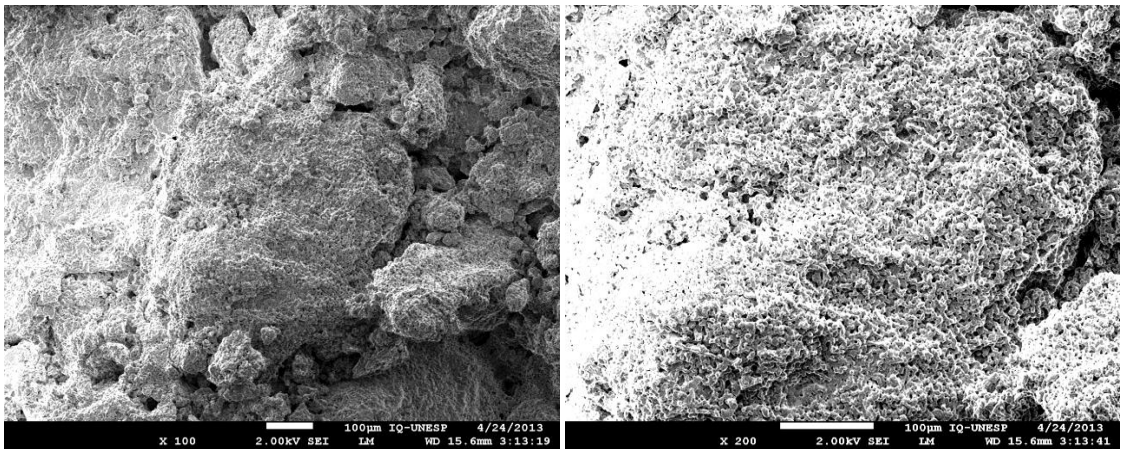


(a) (b)

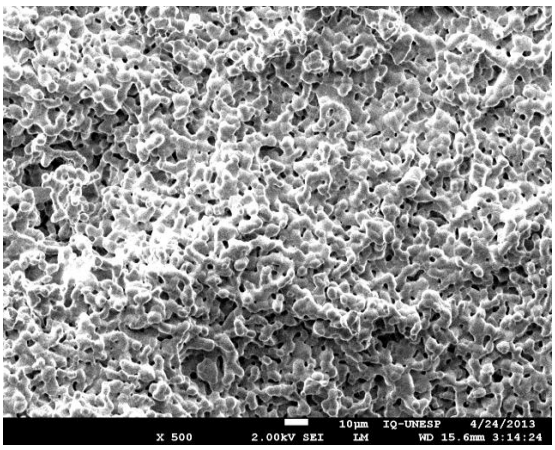


(c)

Figura 29 – Imageamento da amostra com 10% amido batata 50% sólido. (a) aumento 100X, (b) aumento 200X, (c) aumento 500X.



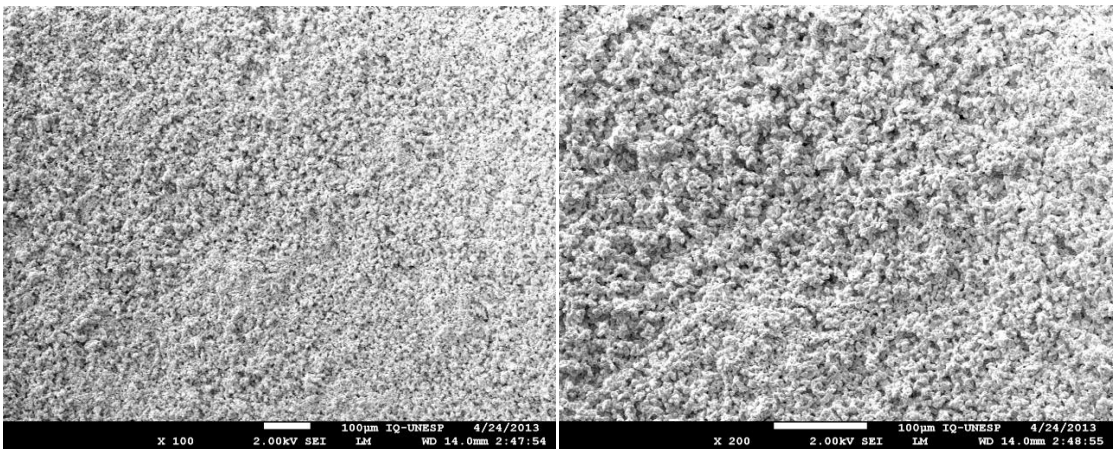
(a) (b)



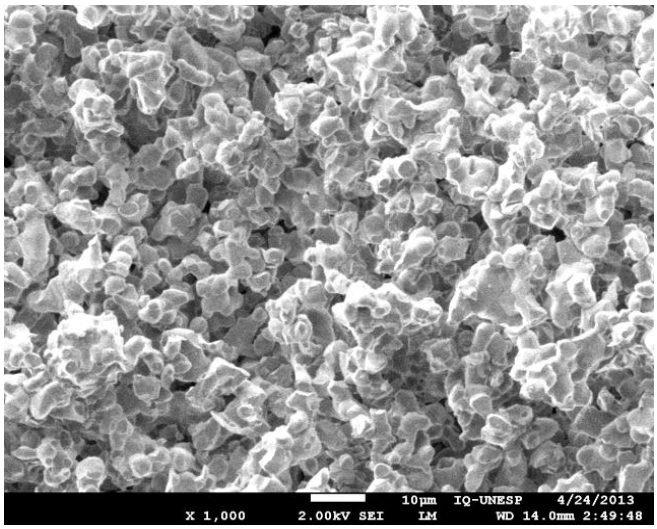
(c)

Figura 30 – Imageamento da amostra com 10% amido batata 40% sólido. (a) aumento 100X, (b) aumento 200X, (c) aumento 500X.

Nas Figuras 29 e 30 analisaram-se blocos com 10% amido de batata 50 e 40% sólido, respectivamente. No aumento de 100X (figuras 29 (a) e 30 (a)) observa-se superfície do material cerâmico poroso com poros maiores bem definidos. No aumento de 200X (figuras 29 (b) e 30 (b)) e 500X (figuras 29 (c) e 30 (c)) observa-se superfície com poros maiores apresentando diâmetros em torno de 60µm. Para formação óssea o ideal são poros entre 100µm e 200µm, o que poderia prejudicar a penetração das células formadoras ósseas e consequentemente a neoformação óssea. Os blocos de 10% batata apresentaram boa resistência a manipulação e presença de pequenos poros dispersos na matriz cerâmica de β-TCP. Quando comparados os blocos de 10% amido de milho e 10% amido de batata verifica-se que os blocos de amido de milho apresentaram poros maiores e bem definidos em relação aos blocos de amido e batata, apesar dos blocos 10% teor amido apresentarem porcentagem de porosidade aparente aproximados.

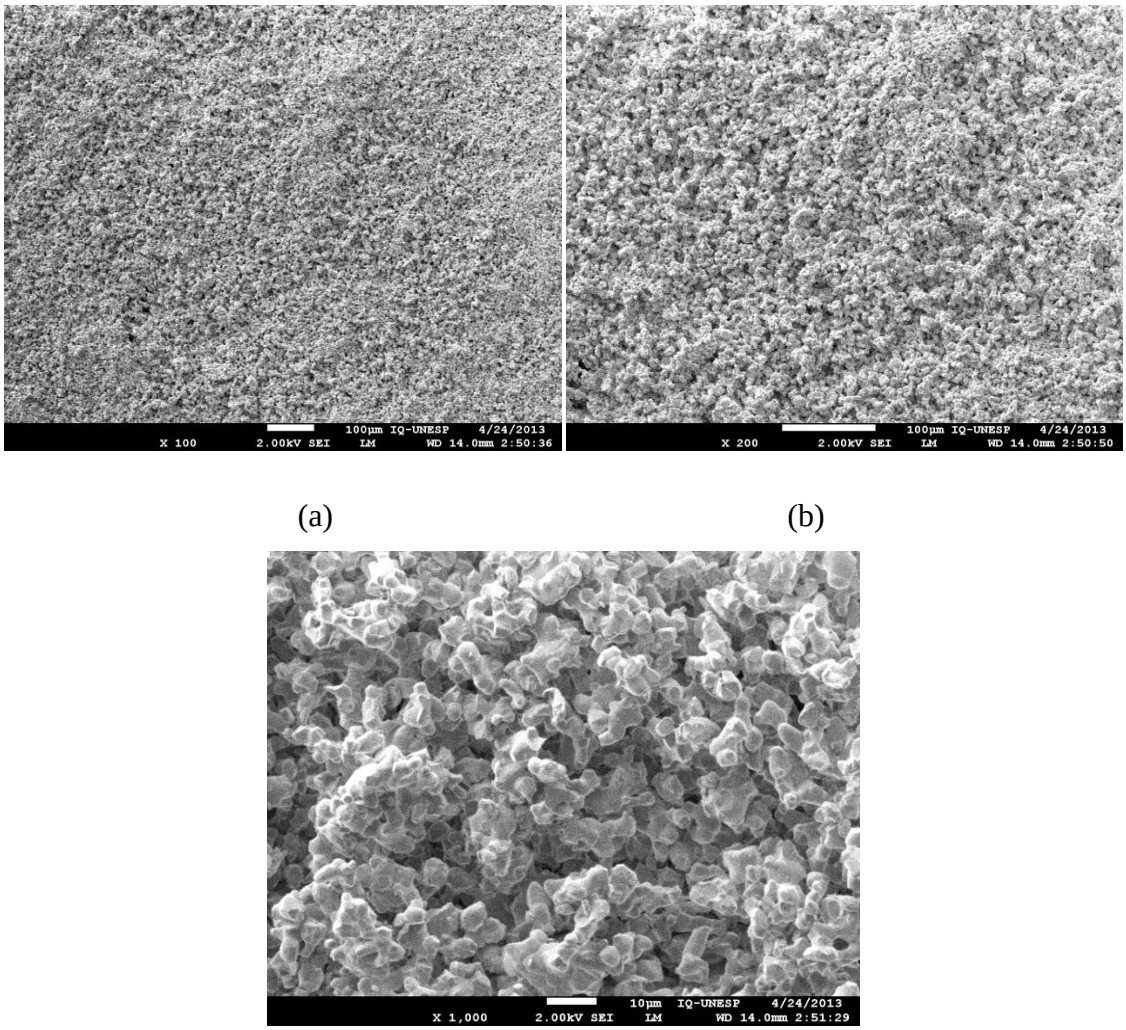


(a) (b)



(c)

Figura 31 – Imageamento da amostra com 40% de amido de batata 50% sólido. (a) aumento 100X, (b) aumento 200X, (c) aumento 1000X.



(a) (b)

(c)

Figura 32 – Imageamento da amostra com 40% amido batata 40% sólido. (a) aumento 100X, (b) aumento 200X, (c) aumento 1000X.

Conforme Figuras 31 e 32, analisando a superfície dos blocos cerâmicos de β-TCP na concentração de 40% de amido de batata na concentração de 50 e 40% de sólidos, respectivamente observa-se uma grande quantidade de poros distribuídos com pequenos diâmetros, poros com aproximadamente 10µm de diâmetro. Ressaltando que os poros formados na estrutura dos blocos cerâmicos obtidos são decorrentes à eliminação dos grãos de amido de batata durante a queima. Na concentração de 40% batata, os blocos apresentaram uma pequena resistência a manipulação, uma maior porosidade, porém com poros pequenos (em torno de 10µm) o que poderia prejudicar nos processos de osseointegração em implantes ósseos.

3. CONCLUSÕES

Por meio da técnica de conformação por consolidação com amido obteve-se blocos de β-TCP de diferentes porosidades interconectados o que possibilitaria sua aplicabilidade em enxertos ósseos.

Não foram observadas diferenças na porosidade quando comparados blocos com concentração de 40 e 50% sólidos. Para blocos com teor de 10% amido de milho e batata e 20% amido de milho e batata, os blocos apresentaram boa resistência a manipulação, com poros de diâmetro em torno de 100μm, o que possibilitaria a formação óssea em implantes ósseos. Nos blocos com teor de 30 e 40% de amido de milho e batata, os blocos obtidos apresentavam pequena resistência à manipulação decorrente a alta porosidade, porém com poros pequenos (em torno de 10μm e 60μm) o que poderia prejudicar formação óssea.

O uso do defloculante Disperlan LA, proporcionou um aumento gradativo do pH, sendo que as suspensões de 10 e 20% amido de milho e batata (40 e 50% sólido) apresentaram valores de pH mais distantes do ponto isoelétrico do β-TCP (8,6), enquanto as suspensões de 30 e 40% amido de milho e batata (40 e 50% sólidos) apresentaram pH próximos do ponto isoelétrico, sendo necessário um aumento na quantidade de defloculante para melhora no controle de tixotropia.

A técnica de conformação com amido apresentou ser eficiente em produzir blocos de biomateriais β-TCP, uma técnica simples e baixo custo decorrente a simplicidade de materiais envolvidos.

4- SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Realizar testes de viscosidade e potencial zeta nas barbotinas de diferentes concentrações de teor de amido, identificando melhor uso do defloculante nas suspensões.
- Caracterizar com picnometria de gás e porosimetria de mercúrio nos blocos de diferentes concentrações de teor de amido de milho e batata, obtendo dados mais precisos em relação à porosidade
- Realizar estudos *in vivo* das cerâmicas obtidas identificando as diferenças de regeneração óssea comparando interferência dos poros e neoformação óssea.

REFERÊNCIAS

AABOE, M., PINHOLT, E. M., HJORTING-HANSEN, E. **Healing of experimental created defects: a review.** J Oral Maxilofac Surg. 1995.

ALBREKTSOON, T., JOHASSON, C. **Osteoinduction, Osteoconduction, and osteointegration.** Eur Spine, 2001.

AMARAL, M.; LOPES, M.A.; SANTOS, J.D.; SILVA, R.S. **Wettability and surface charge of Si3N4 bioglass composites in contact with simulated physilogical liquids**. Biomateriais, n. 23, p. 4123-4129, 2002.

ARTZI, Z., WEINREB, M., GIVOL, N., ROHRER, M.D., NEMCOVSKY, C.E., PRASAD, H.S., TAL, H. **Biomaterial resorption rate and healingsite morphology of inorganic bovine bone and beta-tricalcium phosphate in the canine: a 24-month longitudinal histologic study and morphometric analysis**. Int J Oral MaxillofacIm plants. 2004 May-Jun;19(3):357-68.

BAO, Y., SENOS, A. M.R., ALMEIDA, M. GAUCKLER, L. J. **Rheological behavior of aqueous suspensions of hydroxyapatite (HAp)**. J. of Mat. Sc.: Mat. in Med., v. 13, n. 7, p. 639-643, 2002.

BOBBIO, F. O., BOBBIO, P. A. **Introdução à química de alimentos**. 5. Ed. São Paulo: Livraria Varela, 1989. p.11, 51-55

BOBBIO, F. O.; BOBBIO, P. A. **Proteínas e aminoácidos. In: Introdução à química de alimentos.** 2. ed. São Paulo: Livraria Varela, 1989. p. 71-108.

BUCHOLZ, R. W.; CARLTON, A.; HOLMES, R. **Interporous hydroxyapatiteas a bone graft substitute in tibial plateau fractures**. Clin Orthop Rel Res 1989;240:53-62.1989.

BURG, K.J. et al. **Biomaterial developments for bone tissue engineering.** Biomaterials, v.21, n.23, 2347-2359, 2000

BUSER, D et al. **Evaluation of filling materials in membrane-protected bone defects. A comparative histomorphometric study in the mandible of miniature pigs.** Clinical Oral Implants Research. Copenhagen, 1998.

CAIRO, C. A. A. **Otimização de parâmetros de prensagem isostática para minimização de defeitos de compactação de corpos cerâmicos**. Dissertação Mestrado – Universidade Federal de São Carlos, 1990.

CALLISTER, W. D. **Estruturas e propriedades das cerâmicas. In: Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. 5. ed. São Paulo: LTC, 2002. p. 265-287. 2002.

CAMPOS, E. de. **Obtenção e análise de cerâmicas conformadas com amidos comerciais**. 2001. 170 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá. 2001.

CAMPOS, E. Et al. **Análise comparativa de cerâmicas produzidas por conformação com amidos comerciais, prensagem e colagem**. 45º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2001.

CRUZ, T. G. **Técnicas de microscopia óptica e processamento digital de imagens na caracterização microestrutural de cerâmicas porosas conformadas por consolidação com amido.** Dissertação de Mestrado. UNESP-Guaratinguetá. 2003.

DOS SANTOS E. A., FARINA M., SOARES G. A., **Specific proliferation rates o human osteoblasts on calcium phosphate surfaces with variable concentrations of TCP,** Materials Science and Engeneering. v.27, p.61-66, 2007.

EANES, E. D. **Program Crystal Growth Caracteristics**. vol. 3, p. 3-15, 1980.

E´GUES, M. A. M**. Compósito de colágeno com silicato e hidroxiapatita como material para endodontia**. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação Interunidades em Bioengenharia; Escola de Engenharia de São Carlos, Faculdade de Medicina de Ribeirão Preto, Instituto de Química de São Carlos, USP. São Carlos, 2005.

ELLIOT, J. C. **Studies in Inorganic Chemistry vol.18: Structure and Chemistry of the Apatites and other Calcium Orthophosphates.** Elsevier Science B. V.. Amsterdam, 1994.

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

FEUERSTEIN, O.; MAYER, I., DEUTSCH, D. **Physico-chemical changes of human enamel irradiated with ArF excimer laser**. Lasers Surg Med. 2005.

FOX, E.M. **Coxo-femoral luxations in dogs**. The Compendium European Edition, v.13, p.153-162, 1991.

FULMER, M. T.; MARTIN, R. I.; BROWN, P. W. **Formation of Calcium deficient Hidroxyapatite at near-physiological temperature**. Journal of Materials Science: Materials in Medicine, v. 3, p. 299-305, 1992.

GAROFALO, G. S. **Autogenous, allogenetic and xenogenetic grafts for maxillary sinus elevation: literature review, current status and prospects**. Minerva Stomatol. V. 56, p. 373-392, 2007.

GAUTHIER, O.; GOYENVALLE, E.; BOULER, J. M.; GUICHEUS, J.; PILET, P.; WEISS, P.; DACULSI, G**. Macroporous biphasic calcium phosphate ceramics versus injectable bone substitute: a comparative study 3 and 8 weeks after implantation in rabbit bone** J. Mat. Sei: Materials in medicine, v. 12, p. 385-90, 2001.

GONDA, Y. K., OKUDA, T., SHIBATA, Y , KAMITAKAHARA, M. **Osteoconductivity of hydrothermally synthesized beta-tricalcium phosphate composed of rod-shaped particles under mechanical unloading.** Key Engineering Materials. 2009; 396-398pp.253 – 256.

HENCH, L.L. **Biomaterials: a forecast for the future.** Biomaterials, amsterdan, 1998.

HENCH, L.L.; WILSON, J. **An Introduction to Bioceramics.** Singapore: World Scientific Publisch Co. Ptde. Ltd., 1993.

HIJON N., CABAÑAS M. V., IZQUIERDO- BARBA I., GARCIA M.A., VALLETREGÍ M., **Nanocrystalline bioactive apatite coatings**, Solid State Sciences, v. 8, p. 685-691, 2006.

HONIG, J. F.; MERTEN, H. A.; WILTFANG, J. **Significance of the periosteum in onlay craniofacial augmentation**. J Craniofac Surg. 1998;9(3):260-6.

IUPAC. **Recommendations for the Characterization of Porous Solids.** J. Haber, Pure and Appl. Chem., vol.66, n. 8. Great Britain, 1994.

KARAGEORGIOU, V.; KAPLAN, D. **Porosity of 3D biomaterial scaffolds and osteogenesis**. Biomaterials, v. 26, p. 5474–5491, 2005.

KAWACHI, E. Y., BERTRAN, C. A., REIS, R. R., ALVES, O. L. **Biocerâmicas: tendências e perspectivas de uma área interdisciplinar**. Química Nova, 2000.

KELLER, M., ULBRICH, R., HABER, **Rheological characterization of slips.** The Am.Ceram. Soc. Bull. 3, v. 76, p. 87-91, 1997.

KINGERY, W.D.; BOWEN, H.K.; UHLMANN, D.R**. Introduction to Ceramics**, 2a ed., Ed John Wiley & Sons, Inc., 1976.

KUHNE et al. **Bone formation in corali hidroxiapatite: effects of pore size studied in rabbits.** Acta Orthopaedic. V. 65. 1994.

LANGE, F. F. **Powder processing science and technology and increased reability.** Journal of American Ceramic Society. Easton. 1979.

LANGE, T.A., ZERWEKH, J.E., PEEK, R.D., MOONEY, V., HARRISON, B.H. **Granular tricalcium phosphate in large cancellous defects**.Ann Clin Lab Sci. 1986 Nov-Dec;16(6):467-72.

LEMOS, A. F; FERREIRA, J. M. F., Mat. Sci Eng. v. 11, p. 35, 2000.

LEWIS, J.A. Colloidal **Processing of Ceramics**. J Am. Ceram. Soc. 83, p. 2341-2359, 2000.

LIU Y. L., SCHOENARS J., GROOT K., WIJN J. R., SCHEPERS E., **Bone Healing in Porous Implants; A Histological and Histometrical Comparative Study on sheep**. Journal of Materials: Materials in Medicine. 2000.

LYCKFELDT, O.; FERREIRA, J. M. **Processing of porous ceramics by "Starch Consolidation"**. Journal of European Ceramic Society, Oxford, v. 18, p. 131-140, 1998.

MASTER, D. H. **Implants. Bone and bone substitutes.** Calif Dent Assoc J. 1988.

MARX, R.E., SAUNDERS, T. R. **Reconstruction and rehabilition of cancer patients.** Rec preprosthetic and maxillofac surg Philadelphia. 1986

MAVROPOULOS, E. **A hidroxiapatita como removedora de chumbo**. Dissertação (Mestrado). Fundação Oswaldo Cruz. Escola Nacional de Saúde Pública e Toxicologia. Rio de Janeiro, 1999.

MAVROPOULUS, A.M. ET AL. **Studies on the Mechanisms of Lead Immobilization by Hydroxyapatite. Environmental Science and Technology .**v.36, p. 1630-1635, 2002.

MENEZES, E. W., et al. **Starch availability in brazilian foods. ¨in vivo¨ and ¨in vitro¨Assays**. Nutrition Research, v.8, p. 125-1436, 1996.

MESQUITA, R. M. **Desenvolvimento de cerâmicas porosas à base de Nitreto de Silício.** Dissertação Ciências de Tecnologia Nuclear – USP. São Paulo. 2009.

NEVES, J. B. Capítulo 7: Enxertos Ósseos. In: **Implantodontia Oral**. Primeira edição. Belo Horizonte: Traccio, 2001.

OH, S.H. et al. **In vitro and in vivo characteristics of PCL scaffolds with pore size gradient fabricated by a centrifugation method.** Biomaterials, Amsterdan, 2007.

OLIVEIRA, E. E. M. **Estudo de sinterização e análise microestrutural de aluminacarbetode boro (Al2O3 – B4C)**. Dissertação (Mestrado na Área de Concentração em Tecnologia Nuclear) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – Universidade de São Paulo, São Paulo. 1995.

OLIVEIRA, I. R., STUDART, A. R., PILEGGI, R. G., PANDOLFELLI, V. C. **Dispersão e empacotamento de partículas – princípios e aplicações em processamento cerâmico**. 1 ed. Fazendo Arte Editorial. São Paulo. 2000.

ORTEGA, F. S.; PAIVA, A. E. M.; RODRIGUES, J. A.; PANDOLFELLY, V. C. **Propriedades mecânicas de espumas cerâmicas produzidas via ¨geocasting¨.** Cerâmica, vol. 49, p. 1-5. 2003

OKAZAKI, A.; KOSHINO, T.; SAITO, T.; TAKAGI, T. **Osseous tissue reaction around hydroxyapatite block implanted into proximal metaphysis of tibia of rat with collagen-induced arthritis.** Biomaterials.21(5). P.483-487, 2000.

PANDOLFELLI, V. C. et al. **Dispersão e empacotamento de partículas: princípios e aplicações com processamento cerâmico**. São Paulo: Fazendo Arte Editorial, 2000, p. 9 - 12.

PEREIRA, A. P. D. , **Densificação de corpos cerâmicos à base de alumina via tecnologia de moldagem por géis**, Dissertação para obtenção do titulo de mestre, IME,1996.

PIORINO, F. N. **Sobre as variáveis que afetam a avaliação do módulo de ruptura em ensaios de flexão**. Dissertação de Mestrado – Universidade Federal de São Carlos. 1990.

PODAROPOULOS, L., VEIS, A.A., PAPADIMITRIOU, S., ALEXANDRIDIS, C., KALYVAS, D. **Bone regeneration using beta-tricalcium phosphate in a calcium sulfate matrix**. J Oral Implantol. 2009;35(1):28-36.

PRADO DA SILVA, M. H. **Recobrimento de titânio com hidroxiapatita: Desenvolvimento do processo de deposição eletrolítica e caracterização biológica in vitro.** Tese (Doutorado em Ciências em Engenharia Metalúrgica e de Materiais), Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, 1999.

RAMAY H. R.; ZHANG M. **Preparation of porous hydroxyapatite scaffols by combination of gel casting an polymer sponge methods**, Biomaterials, 3293-3302, 2003.

READ, H. **O significado da Arte.** Ed. Ulissea. Portugal, 1968.

RIBEIRO, Christiane, BRESSIANI, José Carlos, BRESSIANI, Ana Helena. **A study of the consolidation method with albumin to obtain porous B-TCP ceramics.** Materials Research., v.lO, p.01/887 - 04, 2007.

RICHERSON, D. W., **Modern Ceramic Engineering. Properties, Processing and Use in Design.** Segunda Edição. Editora Marcel Dekker. 1992.

RÖDEL, J.; KOUNGA, A.B.N.; WEISSENBERGER-EIBL, M.; KOCH D.; BIERWISCH, A.; ROSSNER, W.; HOFFMANN, M.J.; DNAZER, R.; SCHNEIDER, G. **Development of a road map for advanced ceramics**: 2010-2025. J. Eur. Ceram. Soc., 2008.

ROSA, F. P.; MARCANTONIO JÚNIOR, E.; PIZZAIA, M. A. **Avaliação histológica de três diferentes tipos de hidroxiapatitas, implantadas em arco zigomático de rato**. Rev. Odontol. UNESP, v. 27, n. 2, p. 495-508, 1998.

ROSA A. L.; SHAREEF, M. Y.; VAN NOORT, R. **Efeito das condições de preparação e sinterização sobre a porosidade da hidroxiapatita**. Pesqui Odontol Bras, v. 14, n. 3, p. 273-277, 2000.

SANTOS, F. P. **Desenvolvimento de cerâmicas de dióxido de titânio para utilização com biomateriais.** Tese de Doutorado. UNESP – Guaratinguetá. 2002

SHAW, D. J. **Introdução à química dos colóides e de superfícies.** São Paulo: Edgard Blucher. 1975.

SILVA, A. G. P., JÚNIOR, C. A. **Teoria de sintetização por fase sólida; uma análise crítica de sua aplicação.** Cerâmica. V. 44, 289. P. 171-176, 1998.

SILVA, A. G. P., ALVES JÚNIOR, C. A. **Sinterização rápida: sua aplicação, análise e relação com as técnicas inovadoras de sinterização**. Cerâmica. V.44, 290. P. 225- 232, 1998.

SMITH, W.F. **Princípios de ciência e engenharia dos materiais.** Mc Graw-Hill de Portugal Ltda., 3ª Edição, 1998.

SOMCHAI, P. 1992. **Ph.D. Dissertation**, Queen Mary and Westfield College, University of London, 1992.

TENHUISEN, K.; BROWN, P. W. **Formation of calcium-deficient hydroxyapatite from tricalcium phosphate**. ß/owi/Zma/s. v. 19, p. 2209-17, 1998.

VAN VLACK, L. H. Produtos cerâmicos: conformação. In: **Propriedades dos materiais cerâmicos**. São Paulo: Edgard Blucher. p. 211-241, 1973.

WHITE, E.; SHORS, E.C. **Reconstructive implant surgery and implant prosthodontics I. Biomaterial aspects of Interpore-200 porous hydroxyapatite**. *Dent. Clin. North Am.*, v.30, p.49-67, 1986.

YAN, M. F. **Solid-state sintering**. Ceremic Powder Science, American Ceramic Society. V. 21. P. 635-669, 1987.

YANG, S. et al. **The design of scaffolds for use in tissue engineering.** Tissue Engineering. New Rochelle. 2002.