ESTE EXEMPLAR COPRESPONDE PELA COMISSÃO JUI GADO 25: 0

# UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA COMISSÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

Leonardo Antonio Januario da Silva

# Obtenção e Caracterização de *Scaffolds* de Hidroxiapatita utilizando Amido de Milho como Agente Porogênico

Campinas, 2012.

69/2012.

Leonardo Antonio Januario da Silva

# Obtenção e Caracterização de *Scaffolds* de Hidroxiapatita utilizando Amido de Milho como Agente Porogênico

Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado da faculdade de Engenharia Mecânica da Universidade Estadual de Campinas, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica.

Área de Concentração: Materiais e Processos de Fabricação

Orientador: Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Cecília Amélia de Carvalho Zavaglia

Campinas 2012

### FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA E ARQUITETURA - BAE - UNICAMP

Si38o	Silva, Leonardo Antonio Januario da Obtenção e caracterização de scaffolds de hidroxiapatita utilizando amido de milho como agente porogênico / Leonardo Antonio Januario da Silva Campinas, SP: [s.n.], 2012.
	Orientador: Cecília Amélia de Carvalho Zavaglia. Dissertação de Mestrado - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica.
	1. Hidroxiapatita. 2. Amido de milho. 3. Alumina. 4. Titânio. I. Zavaglia, Cecília Amélia de Carvalho. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Mecânica. III. Título.

Título em Inglês: Obtainment and characterization of hydroxyapatite scaffolds using corn starch as porogenic agent
Palavras-chave em Inglês: Hydroxyapatite, Corn Starch, Alumina, Titanium Área de concentração: Materiais e Processo de Fabricação
Titulação: Mestre em Engenharia Mecânica
Banca examinadora: Vânia Caldas de Sousa, Maria Clara Filippini Ierardi
Data da defesa: 25-05-2012
Programa de Pós Graduação: Engenharia Mecânica

# UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA COMISSÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO ACADÊMICO

# Obtenção e Caracterização de *Scaffolds* de Hidroxiapatita utilizando Amido de Milho como Agente Porogênico

Autor: Leonardo Antonio Januario da Silva Orientadora: Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Cecília Amélia de Carvalho Zavaglia

A Banca Examinadora composta pelos membros abaixo aprovou esta Dissertação:

Profa. Dra. Cecília Amélia de Garvalho Zavaglia, Presidente Faculdade de Engenharia Mecânica – Universidades Estadual de Campinas

Profa. Dr. Vânia Caldas de Sousa Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRG

Profa. . Dra. Maria Clara Filippini Ierardi. Faculdade de Engenharia Mecânica – Universidades Estadual de Campinas

Campinas, 25 de Maio de 2012

Dedico a Deus por ter me possibilitado a vitória, a CAPES, LABIOMEC e BIOFABRIS pela bolsa concedida, aos amigos do LABIOMEC, a minha família e em especial meus pais e minha esposa que sempre me apoiaram.

Sou eternamente grato a todos.

## **Agradecimentos**

À Deus, por ter me possibilitado a vitória.

Agradeço a Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Cecília Amélia de Carvalho Zavaglia pela valiosa orientação, participação e incentivo na execução deste trabalho. A ela minha admiração e agradecimento.

Ao Dr. André Gustavo de Sousa Galdino, pela colaboração nos experimentos.

A todos do LABIOMEC, que se demonstraram mais do que decisivos colaboradores, mas como grandes amigos sempre prontos no auxílio nas horas de sufoco acadêmico e pessoal.

À todos os professores da FEM que contribuíram para a minha formação.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa concedida dentro do Programa Pró-Engenharias e ao Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia BIOFABRIS pelo apoio financeiro.

Aos meus familiares e amigos de infância que sempre acreditam na minha vitória.

E, em especial, aos meus pais que sempre me ajudaram e incentivaram a ir à busca de algo melhor e minha esposa e companheira que sempre esteve comigo nas decisões e me compreendeu nas horas difíceis.

Sou eternamente grato a todos.

Quando há esperança e um sonho projetado em Deus......Ele nos ensina a ter paciência para alcançá-lo e capacita-nos provendo caminhos livres de obstáculos, e tudo se concretiza com sucesso e muito louvor....

Se entregue a Deus e faça o possível, porque o impossível ele fará.....

### Resumo

As cerâmicas porosas à base de hidroxiapatita possuem grande potencial de aplicação na área de implantes ósseos, devido sua similaridade química com a fase mineral dos tecidos ósseos, porém possuem baixa resistência mecânica, o que causa limitações em suas aplicações. Este trabalho tem como objetivo avaliar as características estruturais de cerâmicas porosas obtidas através da adição de Hidroxiapatita (HA, sintetizada no laboratório e comercial), Amido de Milho (AM, comercial), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (3000SG ALCOA e 5SG ALCAN) e TiO<sub>2</sub> (VETEC), sinterizadas em diferentes temperaturas. Foram preparadas amostras de HA densa (100% HA), HA porosa (50%HA – 50% de AM e 70% HA – 30% de AM), com adição de 2,5%, 5% e 7,5% de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e 7,5% de TiO<sub>2</sub> na composição porosa com 30% de AM, como alternativa de comparação dos resultados. As amostras foram sinterizadas à 1250°C, 1300°C e 1350°C e caracterizadas por: FRX, DRX e MEV, distribuição granulométrica e densidade pelo princípio de Arquimedes. Concluiu-se que é possível obter amostras porosas utilizados não aumentaram a resistência mecânica das amostras conforme esperado, devido à temperatura de sinterização trabalhada ser bem inferior do que a temperatura de sinterização da alumina ao contrário das amostras com Titânia.

Palavras - chave: Hidroxiapatita, Amido de Milho, Alumina, Titânia, Cerâmicas Porosas

## Abstract

The porous ceramics based on hydroxyapatite have great potential for application in bone grafts due to its chemical similarity with the mineral phase of bone tissue, but have poor biomechanical properties, which cause limitations in its applications. This work aims to analyze the structural characteristics of porous ceramics obtained by addition of hydroxyapatite (HA, sintered in the laboratory and commercial), Corn Starch (CS, commercial) and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (3000SG ALCOA and 5SG ALCAN), sintered at different temperatures. Samples were made of dense HA (100% HA), HA porous (50%HA – 50%CS and 70% HA - 30% CS) and with addition of 2,5%, 5% and 7,5% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and 7,5% TiO<sub>2</sub> porous composition with 30% AM, as an alternative to compare the results. The samples were sintered at 1250°C, 1300°C and 1350°C and characterized by: XRF, XRD, SEM, particle size distribution and density by the Archimedes principle. It concluded that it is possible to obtain porous samples using starch as the agent porogênico and that the additions of alumina used in the percentages did not increase the mechanical resistance properties of samples as expected, due to the sintering temperature worked being much lower than the sintering temperature of alumina as opposed samples with titania.

Key-words: Hydroxyapatite, Corn Starch, Alumina, Titania, Porous Ceramic.

# Lista de llustrações

Figura 2.1	(a) Prensagem uniaxial e (b) esquematização da prensa isostática	23			
Figura 2.2	Estágios do mecanismo de sinterização	25			
Figura 2.3	Corpo de prova submetido a uma força axial	26			
Figura 2.4	Corpo de Prova submetido à compressão diametral até a fissura	27			
Figura 2.5	Esquema básico da engenharia tecidual	29			
Figura 3.1	Fluxograma simplificado das atividades realizadas em cada etapa	37			
Figura 3.2	Fluxograma do processo de obtenção da hidroxiapatita	37			
Figura 3.3	Representação do processo de sinterização dos corpos de prova	44			
Figura 4.1	Difratograma de raios-X da hidroxiapatita obtida pelo método de precipitação	49			
Figura 4.2	Difratograma de raios-X da hidroxiapatita comercial	49			
Figura 4.3	Difratograma de raios-X da Alumina 3000SG doada pela ALCOA	50			
Figura 4.4	Difratograma de raios-X da Alumina 5SG doada pela ALCAN	50			
Figura 4.5	Distribuição granulométrica da hidroxiapatita: a) precipitada e b) comercial				
Figura 4.6	Distribuição granulométrica da alumina: a) 3000SG – ALCOA e b) 5SG – ALCAN	53			
Figura 4.7	Distribuição Granulométrica do amido de milho	54			
Figura 4.8	Densidade a Verde das amostras da ETAPA I em temperatura ambiente (A) HA comer.(densa), B) precip.(densa), C) HA comer.(porosa) e D) HA precip.(porosa)				
Figura 4.9	Densidade a Verde das amostras da ETAPA II em temperatura ambiente (A) HA precip.(densa), B) precip.(porosa), C) 1°Comp, D) 2°Comp. e E) 3°Comp	57			
Figura 4.10	Densidade a Verde das amostras da ETAPA III em temperatura ambiente (A) HA comer.(densa), B) HA comer.(porosa), C) HA comer.(50/50) e D) HA comer.(7,5% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	57			
Figura 4.11	Densidade Aparente das amostras da ETAPA I em diferentes temperaturas de sinterização (A) HA comer.(densa), B) precip.(densa), C) HA comer.(porosa) e D) HA precip.(porosa)	59			
Figura 4.12	Densidade Aparente das amostras da ETAPA II em diferentes temperaturas de sinterização (A) HA precip.(densa), B) precip.(porosa), C) 1°Comp, D) 2°Comp. e E) 3°Comp				

Figura 4.13	<ul> <li>Densidade Aparente das amostras da ETAPA III em diferentes</li> <li>temperaturas de sinterização (A) HA comer.(densa), B) HA comer.(porosa), C) HA comer.(50/50) e D) HA comer.(7,5% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)</li> </ul>					
Figura 4.14	Porosidade Aparente das amostras da ETAPA I em diferentes temperaturas de sinterização (A) HA comer.(densa), B) precip.(densa), C) HA comer.(porosa) e D) HA precip.(porosa)					
Figura 4.15	Porosidade Aparente das amostras da ETAPA II em diferentes temperaturas de sinterização (A) HA precip.(densa), B) precip.(porosa), C) 1°Comp, D) 2°Comp. e E) 3°Comp					
Figura 4.16	Porosidade Aparente das amostras da ETAPA III em diferentes temperaturas de sinterização (A) HA comer.(densa), B) HA comer.(porosa), C) HA comer.(50/50) e D) HA comer.(7,5% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )					
Figura 4.17	Absorção de Água das amostras da ETAPA I em diferentes temperaturas de sinterização (A) HA comer.(densa), B) precip.(densa), C) HA comer.(porosa) e D) HA precip.(porosa)					
Figura 4.18	Absorção de Água das amostras da ETAPA II em diferentes temperaturas de sinterização (A) HA precip.(densa), B) precip.(porosa), C) 1°Comp, D) 2°Comp. e E) 3°Comp	66				
Figura 4.19	Absorção de Água das amostras da ETAPA III em diferentes temperaturas de sinterização (A) HA comer.(densa), B) HA comer.(porosa), C) HA comer.(50/50) e D) HA comer.(7,5% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	66				
Figura 4.20	Micrografias obtidas pelo MEV dos corpos de prova sinterizados à 1250°C; a) HA precip.(porosa), b) HA comer(porosa), c) HA comer(50/50), d) 2°Comp, e) 3°Comp e f) HA comer(7,5 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	68				
Figura 4.21	Micrografias obtidas pelo MEV dos corpos de prova sinterizados à 1300°C; a) HA precip.(porosa), b) HA comer(porosa), c) HA comer(50/50), d) 2°Comp, e) 3°Comp e f) HA comer(7,5 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	69				
Figura 4.22	Micrografias obtidas pelo MEV dos corpos de prova sinterizados à 1350°C; a) HA precip.(porosa), b) HA comer(porosa), c) HA comer(50/50), d) 2°Comp, e) 3°Comp e f) HA comer(7,5 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	70				
Figura 4.23	Micrografias obtidas pelo MEV e EDS do pó da amostra HA comer(7,5 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) sinterizado à 1250°C: a) imagem com aumento de 1000x e b) Pontos selecionados para a realização do ensaio de EDS	71				
Figura 4.24	Tensão de Compressão Uniaxial das amostras da ETAPA I em diferentes temperaturas de sinterização (A) HA comer.(densa), B) precip.(densa), C) HA comer.(porosa) e D) HA precip.(porosa)	73				
Figura 4.25	Tensão de Compressão Uniaxial das amostras da ETAPA II em diferentes temperaturas de sinterização (A) HA precip.(densa), B) precip.(porosa), C) 1°Comp, D) 2°Comp. e E) 3°Comp	74				
Figura 4.26	Tensão de Compressão Uniaxial das amostras da ETAPA III em diferentes temperaturas de sinterização (A) HA comer.(densa), B) HA comer.(porosa), C) HA comer.(50/50) e D) HA comer.(7,5% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	74				

Figura 4.27	Tensão de Compressão diametral ou tração das amostras da ETAPA I em diferentes temperaturas de sinterização (A) HA comer.(densa), B) precip.(densa), C) HA comer.(porosa) e D) HA precip.(porosa)	76
Figura 4.28	Tensão de Compressão diametral ou tração das amostras da ETAPA II em diferentes temperaturas de sinterização (A) HA precip.(densa), B) precip.(porosa), C) 1°Comp, D) 2°Comp. e E) 3°Comp	77
Figura 4.29	Tensão de Compressão diametral ou tração das amostras da ETAPA III em diferentes temperaturas de sinterização (A) HA comer.(densa), B) HA comer.(porosa), C) HA comer.(50/50) e D) HA comer.(7,5% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	77
Figura 4.30	Distribuição granulométrica da titânia	79
Figura 4.31	Caracterizações físicas da alumina e titânia sinterizadas à 1350°C (A) RL- Retração Linear, B) PA-Porosidade Aparente, C) AA-Absorção de Água, D) DA-Densidade Aparente e E) DV-Densidade a Verde	80
Figura 4.32	Caracterizações mecânicas da alumina e titânia sinterizadas à 1350°C (A) Compressão uniaxial e B) Compressão diametral ou tração	81
Figura 4.33	Micrografia obtida pelo MEV do corpo de prova com inclusão de TiO <sub>2</sub> sinterizada à 1350°C	81

# Lista de Tabelas

Tabela 2.1	Aplicações clínicas dos biomateriais	9					
Tabela 2.2	Tipos de ligação ao tecido de próteses biocerâmicas	10					
Tabela 2.3	Tipos de fosfato de cálcio e sua fórmula química	12					
Tabela 2.4	Propriedades mecânicas da hidroxiapatita sinterizada 14						
Tabela 2.5	Propriedades mecânicas de alguns tecidos duros 14						
Tabela 2.6	Propriedades de biomateriais comerciais de alumina e o padrão da ISO- 6474						
Tabela 3.1	Composições e porcentagem em volume de pós das hidroxiapatita da Etapa I						
Tabela 3.2	Composições e porcentagem em volume de pós dos corpos de prova da Etapa II						
Tabela 3.3	Composições e porcentagem em volume de pós dos corpos de prova da Etapa III	41					
Tabela 4.1	Composição semi-quantitativos da hidroxiapatita precipitada e comercial, oriundos da análise fluorescência de raios X (FRX)	51					
Tabela 4.2	Composição semi-quantitativos da alumina 3000SG e 5SG oriundos da análise fluorescência de raios X (FRX)	52					
Tabela 4.3	Composição semi-quantitativos do amido de milho oriundos da análise fluorescência de raios X (FRX)	52					
Tabela 4.4	Distribuição Granulométrica dos tamanhos das partículas dos pós	55					
Tabela 4.5	Valores de densidade a verde (DV) dos corpos de prova (CP) em percentual da densidade teórica (%DT) dos compósitos realizados nas Etapas I, II e III	56					
Tabela 4.6	Valores de densidade aparente (DA) dos corpos de prova (CP) em percentual da densidade teórica (%DT) dos compósitos realizados nas Etapas I, II e III	59					
Tabela 4.7	Valores de porosidade aparente (PA) dos corpos de prova (CP) em percentual da densidade teórica (%DT) dos compósitos realizados nas Etapas I, II e III	62					
Tabela 4.8	Valores de absorção de água (AA) dos corpos de prova (CP) em percentual da densidade teórica (%DT) dos compósitos realizados nas Etapas I, II e III	65					
Tabela 4.9	Elementos químicos do resíduo analisado após sinterização	72					
Tabela 4.10	Valores de tensão de compressão uniaxial (oc) em [MPa]	73					

Tabela 4.11	Valores de tensão de compressão diametral ou tração (otc) em [MPa]	76
Tabela 4.12	Resultados Semi-quantitativos da titânia comercial, oriundos da fluorescência de raios X (FRX)	78
Tabela 4.13	Distribuição granulométrica dos Tamanhos das partículas do pó	79
Tabela 4.14	Comparação das caracterizações físicas da alumina com a titânia sinterizada à 1350°C	80
Tabela 4.15	Comparação das caracterizações mecânicas da alumina com a titânia sinterizada à 1350°C	81

# Lista de Abreviaturas e Siglas

### Letras Latinas

D e d	- diâmetro do corpo de prova	[mm]
Р	- Carga máxima	[N]
L	- Altura do corpo de prova	[mm]
XA e XB	- Porcentagem do material sólido A e B.	[%]
V	- Volume do corpo de prova	[cm <sup>3</sup> ]
m	- Massa do corpo de prova	[g]

#### 

### Letras Gregas

ρ	- Densidade do corpo de prova	[g/cm <sup>3</sup> ]
ρt	- Densidade teórica do material	[g/cm <sup>3</sup> ]
ρΙ	- Densidade da água	[g/cm <sup>3</sup> ]
θ	- Angulo de inclinação (Theta)	[°]
σc	- Tensão de compressão uniaxial	[Pa]
σtc	- Tensão à tração por compressão diamentral	[Pa]
π	- Pí	[3,1415]

### Abreviaturas

AA	- Absorção de Água
A.C.	- Antes de Cristo
AM	- Amido de Milho
СР	- Corpo de Prova
DA	- Densidade aparente
DT	- Densidade teórica
%DT	- Porcentagem da densidade teórica
DRX	- Difração de Raios X
DV	- Densidade a Verde

EDS	- Espectrometria de Energia Dispersa de Raios-X				
FRX	- Fluorescência de Raios X				
PA	- Porosidade Aparente				
MEV	- Microscopia Eletrônica de Varredura				
Ms	- Massa seca do corpo de prova				
Ми	- Massa úmida em água destilada do corpo de prova				
Mi	- Massa imersa em água destilada do corpo de prova				
Р	- Fósforo				
$Al_2O_3$	- Óxido de Alumínio (Alumina)				
Cr	- Cromo				
Co	- Cobalto				
$CO_2$	- Dióxido de Carbono				
Ca	- Cálcio				
CaO	- Óxido de Cálcio				
Cu	- Cobre				
TiO <sub>2</sub>	- Óxido de Titânia				
°C	- graus Celsius				
HA	- Hidroxiapatita				
$H_3PO_4$	- Ácido Fosfórico				
g	- gramas				
kgf	- quilograma-força				
min	- minutos				
mm	- milímetros				
μm	- micrômetro				
MPa	- Mega Pascal				
GPa	- Giga Pascal				
kV	- Kilovolt				
mA	- Miliampère				
S	- Segundos				

Siglas	
ASTM	- American Society for Testing and Materials
DEMA	- Departamento de Engenharia de Materiais
FEM	- Faculdade de Engenharia Mecânica
ISO	- International Standards Organization
JCDS	- Joint Committee on Powder Diffraction Standards
LABIOMEC	- Laboratório de Biomecânica
LRAC	- Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração
NBR	- Associação Brasileira de Normas Técnicas
UNICAMP	- Universidade Estadual de Campinas
•••••	••••••

			/			
$\mathbf{c}$		N /	•		1	`
~		NЛ	Δ	ĸ	1(	•
$\mathbf{U}$	J	1 V I	$\boldsymbol{\neg}$	ιι	1	,
-	-					

1	INTRODUÇÃO	1
1.1	Objetivos	4
2	REVISÃO DA LITERATURA	5
2.1	Tecido Ósseo	5
2.2	Biomateriais	6
2.2.1	Classificação dos Biomateriais	7
2.3	Biocerâmicas	10
2.4	Fosfatos de Cálcio	11
2.4.1	Hidroxiapatita	13
2.5	Alumina	15
2.6	Titânia	17
2.7	Amido	18
2.8	Compósitos	19
2.9	Processo de Fabricação de Cerâmicas Porosas	20
2.10	Conformação de pós cerâmicos por prensagem	22
2.11	Sinterização	23
2.12	Medidas da Resistência Mecânica	26
2.12.1	Resistência a compressão uniaxial e resistência à tração por compressão diametral	26
2.13	Engenharia Tecidual	28
2.13.1	Suporte Celular ( <i>Scaffolds</i> )	30
2.13.1.1	Propriedades mecânicas e Métodos de obtenção dos Scaffolds	32
3	MATERIAIS E MÉTODOS	35
3.1	Materiais utilizados	35
3.2	Procedimento Experimental	36
3.3	Obtenção de pó de Hidroxiapatita pelo método de precipitação em solução aquosa	37
3.4	Caracterização dos pós	38
3.4.1	Difração de Raios X	38
3.4.2	Fluorescência de Raios X	39
3.4.3	Distribuição Granulométrica e/ou Tamanho de Partículas	39
3.5	Preparação dos Compósitos	40

3.6	Conformação dos Corpos de prova
3.7	Caracterização Física dos Corpos de Prova a Verde
3.8	Sinterização dos Corpos de Prova
3.9	Caracterização dos Corpos de Prova Sinterizados
3.9.1	Caracterização Física
3.9.1.1	Densidade Aparente
3.9.1.2	Porosidade Aparente
3.9.1.3	Absorção de Água
3.9.2	Caracterização Microestrutural
3.9.2.1	Microscopia Eletrônica de Varredura
3.9.2.2	Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios.X
3.9.3	Caracterização Mecânica
3.9.3.1	Ensaios de resistência a compressão uniaxial e resistência à tração por compressão diametral
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES
4.1	Caracterização dos Pós
4.1.1	Análise Granulométrica
4.2	Caracterização Física dos Corpos de Prova
4.2.1	Densidade a Verde
4.2.2	Densidade Aparente dos Corpos de Prova Sinterizados
4.2.3	Porosidade Aparente
4.2.4	Absorção de Água
4.3	Caracterização Microestrutural dos Corpos de Prova
4.3.1	Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectrometria de Energia Dispersa de Raios-X
4.4	Caracterização Mecânica dos Corpos de Prova
4.4.1	Resistência a compressão uniaxial
4.4.2	Resistência à tração por compressão diametral
4.5	Efeito da adição de TiO <sub>2</sub> no lugar da Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
5	CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA PRÓXIMOS TRABALHOS
	Trabalhos Futuros

## 1 INTRODUÇÃO

A demanda por produtos e tecnologias providos tanto pelo Sistema Único de Saúde (SUS) como pelo Sistema de Saúde Suplementar é grande devido aos traumas decorrentes de acidentes de trânsito e violência (SOARES, 2010a), despertando pesquisadores a desenvolverem novos materiais ou biomateriais como implantes para melhorar a qualidade de vida dessas vítimas e favorecendo o avanço tecnológico na área.

As cerâmicas utilizadas como biomateriais são consideradas biocompatíveis e frágeis (VOLKMER, 2006), e devem atender ao requisito de biofuncionalidade (VALLET-REGÍ, *et al.*, 1997). Portanto, os pesquisadores possuem um grande desafio que é desenvolver novos biomateriais capazes de substituir órgãos danificados ou tecidos, aumentando a qualidade de vida das pessoas (RATNER, 1996).

A engenharia de tecidos foi desenvolvida de forma a substituir, reparar, reconstruir tecidos, órgãos perdidos ou danificados devido a acidentes ou doenças graves; através do desenvolvimento de novos materiais que são biocompatíveis, bioabsorvíveis, com porosidade entre outras características. Os *scaffolds*, que são tipos de redes tridimensionais porosas e usados para a regeneração de tecidos e funções, são fundamentais para a engenharia de tecidos. Os *scaffolds* têm a função de induzir a migração e crescimento celular, que foram colonizadas dentro de biorreatores e depois reimplantado no paciente, sendo naturais ou sintéticos (PARK, 1992; LANGER, 2000; LANZA, 2000).

A primeira biocerâmica que teve um uso intenso foi a alumina, por ser considerada bioinerte. Além da alumina, outras cerâmicas como a zircônia, o dióxido de titânio, os fosfatos de cálcio e as vitrocerâmicas de sílica/fosfato de cálcio, apresentam uso muito difundido atualmente (VOLKMER, 2006).

Um dos materiais mais utilizado para o crescimento ósseo é a hidroxiapatita, por ser uma biocerâmica à base de fosfato de cálcio, por possuir uma excelente biocompatibilidade em substituição óssea, devido à sua similaridade com o tecido ósseo, o que a torna um biomaterial para implantes de longa permanência (LE GEROS, 1990). Entretanto, as propriedades mecânicas comparadas com as biológicas de uma rede tridimensional (*scaffolds*) não foram alcançadas plenamente, ou seja, não há *Scaffolds* de biomateriais com resistência mecânica adequada para o

uso como implantes devido à necessidade de esforços exercidos pelo corpo humano (SOARES, 2010a).

A hidroxiapatita porosa possui grande potencial de aplicação em reconstituição, reparos e preenchimento de cavidades ósseas em danos decorrentes de processos inflamatórios, acidentes ou osteoporose (LIU, 1996, FABRI, 1995, RAVAGLIOLI, 1992, HENCH, 1998), permitindo uma maior área de contato entre o implante e o tecido hospedeiro, o que aumenta a resistência da interface e evita a mobilidade, diminuindo assim as chances de perda do mesmo (RAVAGLIOLI, 1992, HENCH, 1998), entretanto possui baixa resistência mecânica.

Inúmeros processos são atualmente utilizados para produzir cerâmicas porosas (SEPÚLVEDA, 1997, LIU, 1996). As técnicas mais simples se baseiam na incorporação de uma segunda fase orgânica na composição do material cerâmico, em proporções e tamanho controlados, que após sua eliminação deixam vazios de mesmo tamanho. Outros métodos mais elaborados envolvem a produção de sistemas aerogel, hidrogel ou sol-gel, que geram uma estrutura com poros de tamanho nanométrico. Cerâmicas contendo poros maiores, podem ser obtidas a partir da imersão de esponjas poliméricas em suspensões cerâmicas e a seguinte eliminação do substrato orgânico durante a queima. Pode ser feita, também, uma rápida polimerização após a imersão da esponja polimérica em uma suspensão cerâmica, o que aumenta a resistência mecânica a verde das peças (RAMAY, 2003). Da mesma maneira, macroporosidade pode ser produzida a partir da incorporação de bolhas de ar em suspensões cerâmicas formando-se espumas, seguida de solidificação (SEPÚLVEDA, 1997).

O processo *gelcasting* de espumas consiste na incorporação de uma fase gasosa dispersa dentro de uma suspensão cerâmica contendo tipicamente o pó cerâmico, água, defloculantes, ligantes e agentes de gelificação. A incorporação pode ser feita através de agitação da suspensão. Após a etapa de formação de espuma o material é geleificado pela polimerização *in situ* de monômeros orgânicos (YOUNG *et al.*, 1991). A rápida polimerização dos monômeros imediatamente após a formação da espuma impede o colapso desta, resultando, após secagem e sinterização em um material poroso, com paredes altamente densificadas, poros esféricos e uma relação entre resistência mecânica e porosidade superior à de cerâmicas porosas obtidas por outros processos.

A incorporação de uma segunda fase orgânica na composição do material cerâmico, em proporções e tamanho controlados, permite o controle do tamanho de poros pela eliminação posterior da fase orgânica, com a sinterização. Após a sinterização o corpo final apresenta poros com o mesmo tamanho das fases orgânicas inseridas na mistura.

O desenvolvimento de blocos porosos de hidroxiapatita é de grande utilização em ortopedia, traumatologia e odontologia. Existem diversos trabalhos publicados na área de biomateriais no Brasil, em especial sobre a obtenção e caracterização de hidroxiapatita na forma de pó. Apesar disso, a obtenção de materiais porosos requer tecnologias de processamento de pós e de caracterização de biomateriais que são disponíveis no país, o que pode permitir a obtenção de materiais com custos relativamente baixos e de elevada qualidade (VOLKMER, 2006).

O método de utilização do amido de milho como agente porogênico está sendo muito utilizado por pesquisadores por ser um material que necessita de uma baixa temperatura de queima para sua eliminação e possibilita a obtenção de poros arredondados e interconectados, além de ser um material de baixo custo e de fácil acesso.

Visando a obtenção de um *scaffold* de baixo custo, foi sintetizada a hidroxiapatita e comparada suas características com uma comercial, em seguida acrescentada a alumina, amido de milho e titânia em pequenas porcentagens para analisar suas influencias na resistência mecânica do corpo de prova.

#### 1.1 Objetivos

O objetivo principal deste trabalho foi obter a hidroxiapatita (HA, sintetizada no laboratório e comercial) porosa utilizando o amido de milho (AM, comercial) como agente porogênico e avaliar as características estruturais. Adicionar as porcentagens: 2,5%, 5% e 7,5% em volume de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (3000SG ALCOA e 5SG ALCAN) e 7,5% em volume de TiO<sub>2</sub> na composição porosa para avaliar a influência na resistência mecânica e como alternativa de comparação dos resultados, respectivamente, sinterizadas em 3 temperaturas diferentes: 1250°C, 1300°C e 1350°C. Através das caracterizações físicas, mecânicas e microestrutural selecionar a temperatura de sinterização e a composição mais adequada para se obter corpos cerâmicos com propriedades estruturais adequadas para o uso como implante médico.

Os objetivos específicos deste trabalho foram:

- Obter a HA através do método de precipitação, sintetizada no laboratório para compará-la com a comercial.

- Avaliar a possibilidade de obtenção de amostras porosas através da utilização do Amido de Milho (AM).

- Preparar as amostras: HA densa (100% HA), HA porosa (50% HA – 50% AM e 70% HA – 30% de AM), com adição de 2,5%, 5% e 7,5% de  $Al_2O_3$  e 7,5% de  $TiO_2$  na composição porosa com 30% de AM, como alternativa de comparação dos resultados.

- Analisar a microestrutura dos corpos de prova através das imagens obtidas pela MEV.

- Avaliar o percentual de densidade a verde e aparente, e porosidade aparente, e absorção de água através do principio de Arquimedes, para a identificação da composição ideal.

- Determinar o tamanho de partícula de cada material utilizado através da distribuição granulométrica.

- Analisar a resistência mecânica das amostras, através da avaliação da resistência a tração por compressão diametral e uniaxial.

4

# 2 REVISÃO DA LITERATURA

### 2.1 Tecido Ósseo

O tecido ósseo suporta forças e tensões que lhe são transmitidas pelos músculos esqueléticos. O osso é um dos tecidos mais resistentes e duros do organismo humano. Além das funções de suporte, proteção e locomoção, o osso também é um reservatório importante de minerais, com um papel ativo na regulação do equilíbrio orgânico (RODAN, 1992).

O osso possui uma matriz protéica que perfaz respectivamente 70% do volume e 30% do peso do osso; enquanto que a matriz inorgânica, que é formada principalmente pelo fosfato de cálcio, corresponde apenas a 35% do volume e 60% do peso do osso. Os complementos restantes são devidos a outros elementos, como o colágeno e principalmente a água. É conceito primário da física dos materiais que a estrutura de subsistência de qualquer substância, produto, objeto ou do corpo humano é a responsável pela sua resistência e sustentação. Logo, até pelo simples conhecimento da física básica, é possível entender de forma direta e simples, a razão do colágeno ósseo, estrutura de substentação de vários tecidos humanos, inclusive do osso, estabelecer relação direta entre sua deterioração e o risco de fratura.

Sendo o tecido ósseo altamente vascularizado, todo o esqueleto recebe a cada minuto 10% de todo o débito cardíaco, revelando a importância de uma eficaz perfusão sanguínea óssea, para oferecer nutrientes básicos essenciais para a adequada síntese de colágeno.

Apesar de ser o mais importante componente da matriz mesenquimal óssea, outras proteínas participam do processo de iniciação da mineralização óssea, que corresponde a ligação do componente mineral à matriz protéica. Na fase inicial ocorre um contato íntimo, estreito, da hidroxiapatita com as fibrilas do colágeno, se situando em locais específicos que são denominados de "buracos" que existem entre as fibrilas que compõem a tri hélice do colágeno. Essa disposição arquitetural sobre a matriz protéica básica resulta em um produto bilamelar, que é responsável pelas propriedades mecânicas do osso, sendo portanto capaz de resistir a todo tipo de estresse mecânico.

Por sua vez, o colágeno propicia a todos os tipos de tecidos conjuntivos a sua forma básica e no tecido ósseo é o principal responsável pela resistência à tração e resistência à fratura. No

entanto, os tipos, as concentrações e a organização do colágeno são variáveis em cada tecido. O colágeno tipo I forma as fibrilas de feixes transversais que podem ser observados na microscopia eletrônica em todos os tecidos conjuntivos.

O tecido ósseo pode ser classificado em esponjoso (trabecular) ou reticulado e o compacto (cortical) ou denso. Os dois apresentam o mesmo tipo de célula e de substância intercelular, diferindo entre si apenas na deposição de seus elementos e na quantidade de espaços medulares. Normalmente ocorrem juntos nos ossos (CELÍ, 2005).

No osso cortical, os canais vasculares são muito estreitos de forma que o osso cortical é macroscopicamente sólido. Por outro lado, no osso trabecular grosseiro ou esponjoso, esses canais são muito mais largos, variando de um milímetro a um centímetro ou mais de diâmetro. No osso trabecular fino, o componente vascular é também dominante, mas a textura é bem mais fina e este somente pode ser observado com um microscópio (KREIDER, *et al.*, 2009).

#### 2.2 Biomateriais

A utilização de biomateriais com a finalidade terapêutica se iniciou há milhares de anos e os materiais médicos usados pelos romanos, chineses e astecas eram o ouro em Odontologia; olhos de vidro e dentes de madeira eram materiais de uso comum; e ungüentos eram utilizados para "colar" a pele, como bandagens.

Após a 2ª Guerra Mundial, foi observado pelos médicos que os soldados feridos possuíam materiais de projéteis em seus corpos sofriam poucas reações. Assim, muitos materiais passaram a ser utilizados em técnicas de transferência de tecidos ou ainda como materiais para próteses e dispositivos médicos.

Segundo a Conferência do Instituto de Desenvolvimento de Consenso em Saúde, em 1982, *Biomaterial* seria qualquer substância (outra que não fármaco) ou combinação de substâncias, sintética ou natural de origem, que possa ser usada por um período de tempo, completa ou parcialmente como parte de um sistema que trate, aumente ou substitua qualquer tecido, órgão ou função do corpo.

A ciência dos biomateriais é multidisciplinar, agrupando profissionais como químicos, físicos, engenheiros e da área biomédica. Desde a década de 60, houve uma grande evolução de

6

materiais e dispositivos, devido principalmente à indústria aeroespacial, química e engenharia. As aplicações dos biomateriais são vastas, como em tecidos moles, ortopedia, odontologia e em defeitos ósseos; como substitutos de válvulas cardíacas e lentes intra-oculares; liberação controlada de fármacos (*drug delivery*); produtos de diagnóstico e dispositivos médicos; e ainda em engenharia de tecidos e órgãos (SOARES, 2010b).

As características mais importantes para selecionar um material para utilização médica são biocompatibilidade, ausência de efeitos nocivos ou tóxicos para o organismo e propriedades biomecânicas capazes de responderem às solicitações dinâmicas e estáticas a que estará sujeito durante a sua vida útil.

Um biomaterial foi inicialmente definido como sendo "um material não vivo, usado como dispositivo médico, projectado para interactuar com sistemas biológicos" (WILLIAMS, 1988). Como esta definição apresentava alguma controvérsia, pois a sua amplitude restringia-se apenas a materiais não vivo, na segunda Conferência sobre Consenso nas Definições em Biomateriais, realizado em *Chester* no ano de 1991, o termo biomaterial foi redefinido como sendo: "um material destinado a contactar com sistemas biológicos para avaliar, tratar, aumentar ou substituir qualquer tecido, órgão ou função do organismo" (WILLIAMS, 1992). Pode considerar-se também, de forma geral, que um biomaterial é um material que interage com os tecidos nos quais é implantado, mantendo a sua estrutura e propriedades, sem provocar alterações no meio fisiológico envolvente.

#### 2.2.1 Classificação dos Biomateriais

Levando-se em consideração a resposta biológica causada pelo biomaterial no tecido hospedeiro, podemos classificá-los em:

- *Biotolerados* moderadamente aceitos pelo tecido receptor e são geralmente envolvidos por tecido fibroso. Exemplos: aço inoxidável, ligas Cr-Co e polimetilmetacrilato (PMMA).
- Bioinertes não provocam reação de corpo estranho no organismo e estão em contato direto com o tecido receptor. A camada fibrosa formada entre o implante e o tecido hospedeiro é muito fina. Exemplos: titânio, zircônia e alumina.

- *Bioativos* há ligação direta aos tecidos vivos devido aos íons, por exemplo, o Ca<sup>+2</sup> e/ou PO<sub>4</sub><sup>-2</sup> presentes nos substitutos ósseos, que favorecem uma ligação química com o tecido ósseo. Exemplos: hidroxiapatita (HA) e biovidros.
- *Reabsorviveis* lentamente degradáveis e gradualmente substituídos pelos tecidos. Exemplos: fosfato tricálcio (TCP) e biovidros.

Outra classificação dos biomateriais é dada por (VALLET-REGÍ, et al., 1997):

- Biomédicos: a qual considera todos os materiais, biocompatíveis de origem artificial
- Biológicos: a qual considera todos os materiais, biocompatíveis, de origem natural.

Quanto aos materiais sintéticos utilizados, podem ser classificados em metálicos, cerâmicos, poliméricos e compósitos. A Tabela 2.1 relaciona algumas aplicações de biomateriais sintéticos (PARK, 1992, AOKI, 1988).

Mais recentemente, com o advento dos materiais de segunda e terceira geração, o conceito de biofuncionalidade passou a ser incluído nas discussões sobre o desenvolvimento e análise de novos biomateriais. Isto porque a biofuncionalidade se refere às propriedades físicas e mecânicas que permitem que um biomaterial desempenhe a função planejada. Não basta ser biocompatível. Precisa também ser biofuncional.

Há uma grande diversidade de biomateriais, os quais se diferenciam em função de aspectos como a forma de aplicação do produto, a forma de contato e tempo de permanência no organismo e o material utilizado para fabricação, os quais, por sua vez, determinam a complexidade de desenvolvimento de um novo produto (SOARES, 2010b).

Biomaterial	Vantagens	Desvantagens	Aplicações
PolímerosPolietilenoPTFEPoliésterPoliuretanoPMMASilicona	Elasticidade, fácil fabricação, baixa densidade	Baixa resistência mecânica, degradação dependente do tempo	Suturas, artérias, veias; maxilofacial (nariz, orelha, maxilar, mandíbula, dente); cimento, tendão artificial; oftalmologia.
Metais e ligas Aço inoxidável Liga de titânio Liga de cobalto- cromo	Alta resistência à tração, alta resistência a desgaste, energia de deformação alta	Baixa biocompatitibilidade corrosão em meio fisiológico, perda das propriedades mecânicas com tecidos conectivos moles, alta densidade	Fixação ortopédica (parafusos, pinos, placas, fios, hastes); implantes dentários
Cerâmicas e vidros Alumina Zircônia Carbono Fosfatos de cálcio Porcelana Vidros bioativos	Boa biocompatibilidade, resistência à corrosão, inércia, alta resistência à compressão	Baixa resistência à tração, baixa resistência mecânica, baixa elasticidade, alta densidade	Ossos, juntas, dentes, válvulas, tendões, vasos sangüíneos e traquéias artificiais
Compósitos Fibra de carbono- resina termofixa Fibra de carbono- termoplástico Carbono-carbono Fosfato de cálcio- colágeno	Boa biocompatibilidade, inércia, resistência à corrosão, alta resistência à tração	Material de complexa fabricação	Válvula cardíaca artificial (carbono ou grafite pirolítico), implantes de juntas de joelho (fibra de carbono reforçada com polietileno de alta densidade)

Tabela 2.1 - Aplicações clínicas dos biomateriais (PARK,1992, AOKI, 1988).

#### 2.3 Biocerâmicas

A década de 70 marcou o início do uso mais intenso de materiais cerâmicos com propriedades que possibilitam a sua classificação como biocerâmicas. A primeira biocerâmica com uso muito difundido neste período foi a alumina densa ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) (HULBERT, 1970), que se apresenta como bioinerte. Este material, devido a sua boa biocompatibilidade e elevada resistência mecânica, vem sendo usado com freqüência até hoje em próteses ortopédicas que substituam ossos ou parte deles que são submetidos, na sua atividade funcional, a esforços elevados. Exemplos típicos do emprego de alumina são as próteses para a substituição da cabeça do fêmur que faz a articulação com o ilíaco, além de ser utilizada no acetábulo e a substituição de dentes por dentes artificiais implantáveis (BOCH, *et al.*, 2007).

Alguns exemplos de materiais biocerâmicos: alumina, zircônia, titânia, fosfatos de cálcio, vidros ou vitrocerâmicos, carbonos pirolíticos, entre outros.

Na Tabela 2.2 estão relacionados os tipos de implantes biocerâmicos de acordo seu comportamento fisiológico e o mecanismo de fixação destes implantes no tecido ósseo. Em biocerâmicas biologicamente quase inertes (tipo 1 na Tabela 2.2) e densas, ocorre a formação de uma cápsula fibrosa em volta do implante de espessura variável, não havendo formação de ligação químicas ou biológicas entre o tecido e o implante. (HENCH e WILSON, 1993).

Tipo de Implante	Tipo de Ligação	Exemplo
(1) Quase inerte	Ancoragem mecânica (Fixação morfológica)	Alumina (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) Zircônia (ZrO <sub>2</sub> )
(2) Poroso	Crescimento de tecido dentro dos poros (Fixação biológica)	Hidroxiapatita (HA) Revestimento de HA em metais porosos
(3) Bioativo	Ligação interfacial com os tecidos (Fixação bioativa)	Vidros bioativos Vitrocerâmicas bioativas HA
(4) Absorvível	Substituição com tecidos	Fosfato Tricálcico Vidros bioativos

Tabela 2.2 - Tipos de ligação ao tecido de próteses biocerâmicas (HENCH e WILSON, 1993).

O uso das biocerâmicas tem se estendido desde o emprego isolado do material até outras formas de utilização, como por exemplo, no revestimento de próteses metálicas ou na associação com materiais poliméricos, tais como o colágeno (KAWACHI, *et. al.*, 2000).

As biocerâmicas estão disponíveis como microesferas, camadas ou coberturas finas em implantes metálicos, redes porosas, compostos com componentes políméricos e com grandes superfícies bem polidas. Elas satisfazem necessidades tão diversas quanto baixos coeficientes de atrito para o contato deslizante de próteses de juntas, superfícies de válvulas de coração que evitam coagulação do sangue e materiais que estimulem o crescimento ósseo.

A biocerâmica abrange uma área muito grande de aplicações médicas utilizando-se alta tecnologia para melhorar a qualidade de vida. É uma área da ciência de materiais que ainda precisa ser melhor compreendida para que novos materiais e aplicações possam ser introduzidos (KRIEGER, 2003).

As cerâmicas de fosfato de cálcio se destacam nas pesquisas sobre os biomateriais de reconstituição óssea, por apresentarem boas características de biocompatibilidade, bioatividade e contribuírem com os processos de osseoindução, osseointegração do tecido e da formação do tecido ósseo (DE LIMA, 2008). Porém possuem uma ordem de solubilidade, de modo que apenas alguns compostos de fosfato de cálcio podem ser utilizados como biomateriais, porque a solubilidade e a velocidade de hidrólise da reação aumentam com o decréscimo da relação Ca/P (RATNER, 1996).

### 2.4 Fosfatos de Cálcio

Existe uma série de cerâmicas de Fosfato de Cálcio considerada biocompatível. Desta, a maioria é reabsorvível e dissolve quando exposta a ambientes fisiológicos.

Uma forma conveniente de classificar os vários fosfatos de cálcio é através de sua razão molar Ca/P. Vários fosfatos de cálcio que possuem razão variando de 0,5 a 2,0 podem ser sintetizados por precipitação a partir de soluções contendo íons cálcio e fosfato, sob condições alcalinas ou ácidas. Estes fosfatos podem ser transformados em cerâmicas biocompatíveis e osteocondutoras (isto é, com capacidade para fazer com que o crescimento ósseo ocorra sobre a superfície e através dos poros do material). (KAWACHI, *et al.*, 2000).

A Tabela 2.3 traz a relação Ca/P, a fórmula química, a composição e abreviação de alguns dos principais fosfatos de cálcio, em ordem se solubilidade. Relações Ca/P muito baixas levam a uma solubilidade muito elevada, fazendo com que o fosfato de cálcio degrade sem que haja a formação de tecido, impossibilitando seu uso como biomaterial.

Ca/P	Fórmula química	Composto	Abreviação	
2,0	$Ca_4O(PO_4)_2$	Fosfato Tetracálcico	TTCP	
1,67	Ca <sub>10</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> (OH) <sub>2</sub>	Hidroxiapatita	HA	
1,50	$Ca_3(PO_4)_2$	Fosfato Tricálcico ( $\alpha$ , $\beta$ , g)	ТСР	
1,43	$Ca_{10}H(PO_4)(PO_4)_6$	Whitlockite		
1,33	$Ca_8H_2(PO_4)_6.5H_2O$	Fosfato Octacálcico	OCP	
1,0	CaHPO <sub>4</sub> .2H <sub>2</sub> O	Fosfato Bicálcico	DCPD	
		Dihidratado (Brushita)		
1,0	CaHPO <sub>4</sub>	Fosfato Bicálcico	DCP	
		(Monetita)		
1.0	CapPaOr	Pirofosfato de Cálcio	СРР	
1,0		$(\alpha, \beta, g)$	Crr	
1.0	$C_{2}P_{2}O_{7}2H_{2}O_{7}$	Pirofosfato de Cálcio	CPPD	
1,0	Cu21 207.21120	Dihidratado.		
0,7	$Ca_7(P_5O_{16})_2$	Fosfato Heptacálcico	НСР	
0.67	Co.H.P.O.	Fosfato Dihidrógeno	ТДНР	
0,07		Tetracálcico		
0.5	$C_{2}(H_{2}PO_{4})_{2}H_{2}O_{2}$	Fosfato Monocálcico	МСРМ	
0,5		Monohidratada		
0,5	Ca(PO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Meta Fosfato de Cálcio	CMP	

 Tabela 2.3 - Tipos de fosfato de cálcio e sua fórmula química (RATNER, 1996)

Ao contrário dos outros fosfatos de cálcio, a hidroxiapatita não degrada sob condições fisiológicas. É termodinamicamente estável em pH fisiológico e participa ativamente na ligação óssea, formando ligações químicas fortes com os ossos em volta. Esta propriedade tem sido

explorada para recuperação óssea rápida após traumas mais significativos ou cirurgia (KRIEGER, 2003).

#### 2.4.1 Hidroxiapatita

A hidroxiapatita (HA) é o principal constituinte inorgânico dos tecidos calcificados como ossos e dentes. Suas características químicas e estruturais fazem com que ela possa ser usada na área médica como material biocompatível, na área farmacêutica como adsorvente de drogas além de ser amplamente aplicada na área química como catalisador e antipoluente. (SILVA, *et al.*, 2009)

A hidroxiapatita sintética é uma cerâmica bastante biocompatível devido à sua grande similaridade química à fase mineral dos tecidos ósseos, favorecendo o crescimento ósseo para os locais em que ela se encontra (osteocondutor), estabelecendo ligações entre a hidroxiapatita e o tecido ósseo (bioativo), permitindo a proliferação de fibroblastos, osteoblastos e outras células ósseas, sendo que as células não distinguem entre a hidroxiapatita e a superfície óssea, o que indica a grande similaridade química superficial. A superfície da hidroxiapatita permite a interação de ligações do tipo dipólo, fazendo que moléculas de água e, também, proteínas e colágeno sejam adsorvidos na superfície induzindo, assim, a regeneração tecidual (SANTOS, 2002).

Ela também possui a capacidade de trocar íons com o meio fisiológico, levando ao equilíbrio entre implante e osso (VOLKMER, *et al.*, 2007).

É um material cerâmico, radiopaco, biocompatível, podendo ser classificado como uma cerâmica policristalina, pelo fato de ser composta por cristais de fosfato de cálcio. Dentre os materiais sintéticos, a hidroxiapatita apresenta-se com grande semelhança à porção mineral do tecido ósseo, sendo constituída por íons cálcio e fosfato. É encontrada em blocos ou grânulos, com a estrutura de seus cristais porosa, permitindo que por esses poros se formem arcabouços para crescimento de tecido ósseo. (GABRIELLI, *et al.*,1999).

A hidroxiapatita natural, óssea, tem composição não-estequiométrica e tem uma relação Ca/P menor que 1,67, e contém íons de carbonato, sódio, magnésio, entre outros. E também, grande parte das HA sintética contém substitutos no fosfato ou no grupo hidroxílico, variando a estequiometria ideal e da relação Ca/P (KUTZ, 2002). A hidroxiapatita natural, encontrada na parte mineral dos ossos, é a hidroxiapatita deficiente em cálcio (CDHA), com uma relação Ca/P de 1,5 e fórmula química Ca<sub>9</sub>(HPO<sub>4</sub>)(PO<sub>4</sub>)<sub>5</sub>OH.

Há um grande interesse científico no estudo de hidroxiapatitas altamente porosa e densa. Ambas exibem excelente biocompatibilidade depois da implantação. A aplicação do material poroso, entretanto é restrita a regiões onde o esqueleto não esteja sendo solicitado mecanicamente, ou ainda como preenchimento de cavidades ósseas, pois apresenta baixa resistência mecânica. Já a densa é compatível com os tecidos ósseos e exibe pequena ou nenhuma biodegradação depois de um período de 6 meses após a implantação. Este comportamento é esperado pelo fato da hidroxiapatita ser o principal constituinte mineral de todos os tecidos duros (GOMIDE, 2005). As Tabelas 2.4 e 2.5 mostram as propriedades mecânicas da hidroxiapatita sinterizada e alguns tecidos duros, respectivamente.

Temperatura de Sinterização	Resistência à Compressão (MPa)	Resistência a Flexão (MPa)	Resistência a Torção (MPa)	Módulo de Elasticidade (GPa)
1150°C	$308 \pm 46$	61 ± 8	$50 \pm 7$	$44,3 \pm 3,5$
1200°C	$415 \pm 46$	$104 \pm 11$	$62 \pm 5$	$80,0 \pm 6,4$
1250°C	$465 \pm 58$	$106 \pm 10$	$75 \pm 4$	85,1 ± 6,1
1300°C	$509 \pm 57$	$113 \pm 12$	$76 \pm 5$	87,8 ± 6,0

Tabela 2.4 - Propriedades mecânicas da hidroxiapatita sinterizada (AOKI, 1991).

 Tabela 2.5 - Propriedades mecânicas de alguns tecidos duros (AOKI, 1991)

Material	Resistência à Compressão (MPa)	Resistência à Flexão (MPa)	Módulo de Elasticidade (GPa)
Osso Cortical	88,3 - 163,8	88,9 - 113,8	3,88 - 11,7
Dentina	295	51,7	18,2
Esmalte Dentário	384	10,3	82,4

Porém a tenacidade à fratura e dureza da hidroxiapatita são baixas, não podendo ser empregada em alguns casos. Sendo assim, é necessário acrescentar outro material cerâmico com características mecânicas complementares, como a alumina e a titânia, por possuírem maior resistência mecânica (GOMIDE, 2005).

#### 2.5 Alumina

Dentre os pós cerâmicos comercialmente disponíveis e que possuem partículas com tamanho submicrométrico, a alumina pode ser considerada uma das cerâmicas quimicamente mais puras (PIERRI, 2005).

O óxido de alumínio  $(Al_2O_3)$  é um composto químico de alumínio e oxigênio, também conhecido como alumina. É o principal componente da bauxita, minério de alumínio. Industrialmente, a bauxita é purificada em óxido de alumínio através do processo de Bayer. Esse processo consiste no aquecimento da bauxita com NaOH a 1200°C, remoção dos aluminatos formados com água, precipitação Al(OH)<sub>3</sub> através da ação do CO<sub>2</sub> e, finalmente, o Al(OH)<sub>3</sub> formado é filtrado, seco e limpo (CONSTANTINO, 2002).

A alumina possui alta refratariedade, alta dureza, condutividade térmica superior a maioria dos óxidos cerâmicos, alta resistência ao ataque químico, alta resistência mecânica a altas e baixas temperaturas e alta rigidez dielétrica, seu ponto de fusão é extremamente alto (2050°C). A Tabela 2.6 apresenta algumas propriedades da alumina, como um material cerâmico comercial para implante, bem como os padrões da *International Standards Organization* ISO-6474 para implantes de alta pureza e base da alumina. Os implantes de alta pureza atingem ou excedem os padrões da ISO por apresentarem excelente resistência à fadiga, estática e dinâmica e resistirem ao crescimento subcrítico de trinca e falha por impacto (GOMIDE, 2005).

Propriedades	Unidade	Implantes cerâmicos de alumina comerciais	ISO-6474
$Al_2O_3$	%	>99,7	>99,5
$SiO + Na_2O$	%	<0,02	<0,1
Densidade	G/cm <sup>3</sup>	≥3,97	≥3,94
Porosidade	%	<0,1	-
Tamanho médio de grão	μm	3,6	4,5
Resistência à flexão	MPa	<500	<450
Resistência à compressão	MPa	4100	-
Acabamento superficial	μm	0,02	-
Módulo de elasticidade	GPa	380	-
Tenacidade à fratura K <sub>1C</sub>	MPa. $m^{1/2}$	4-6	-
Coeficiente de expansão térmica	<i>X</i> ,10 <sup>-6</sup> /°C	8	-
Condutividade térmica	<i>W/m</i> °K	30	-
Dureza	GPa	22	-

**Tabela 2.6** - Propriedades de biomateriais comerciais de alumina e o padrão ISO-6474.

Como biomaterial ela é um material altamente inerte e resistente à maioria dos ambientes corrosivos, incluindo o ambiente altamente dinâmico que é o corpo humano. Sob condições fisiológicas é praticamente inerte, causando pouca ou nenhuma resposta dos tecidos em volta e mantendo-se essencialmente inalterado. No entanto, o corpo a reconhece como material estranho e procura isolá-lo formando uma fina camada de tecido fibroso não aderente em volta do implante onde necessário (KRIEGER, 2003).

Ela é adequada como biomaterial por possuir como principais características e suas vantagens, um alto grau de inércia química sob condições fisiológicas, alta resistência a fadiga, habilidade de ser polida com alto acabamento superficial, dureza excelente. Devido esses fatores ela possui como vantagem o uso em superfícies em próteses de substituição de juntas, como cabeças femurais para substituições de quadris e placas de uso em substituições de joelhos (KRIEGER, 2003).

Alumina porosa também pode ser utilizada para repor largas sessões de osso que tenham sido removidas devido a enfermidades como o Câncer. Podendo, possuir o formato de anéis concêntricos em volta de um pino metálico, inseridos acima do centro do osso remanescente. A natureza porosa destes implantes permite que o osso cresça dentro dos poros, efetivamente, a alumina estimula nova formação de ossos (KRIEGER, 2003).

#### 2.6 Titânia

O titânio (Ti) é o nono elemento mais abundante da Terra; é um elemento que possui uma forte afinidade por oxigênio, fazendo com que a maior parte ocorra na forma de óxido. Assim, esse elemento químico forma compostos com estados de oxidação +2, +3, +4, sendo o estado +2 correspondente à perda de dois elétrons 4s e os estados de oxidação mais altos correspondem à perda de um ou dois elétrons 3d (lembrando que essencialmente nos estados de oxidação mais altos, os elétrons não são completamente perdidos, mas compartilhados com átomos mais eletronegativos. Essa perda de elétrons dá origem ao óxido de titânio, ou titânia, que é um sólido branco utilizado como pigmento opacificante em tintas, papéis, tecidos, plásticos e outros materiais (CHIANG, *et al.*, 1997).

O óxido de titânio ocorre naturalmente em diversos minerais, um dos quais encontra-se o rutilo que possui um índice de refração maior que o diamante, mas é muito macio para ser usado como pedra preciosa. Essa característica permite que se obtenha granulometrias muito finas no processo de moagem. Além disso, não é um produto tóxico, é bastante estável e barato (BRAUN, *et al.*, 1992). Também pode ser encontrado na forma anatase e brookita. Essas estruturas são diferentes entre si, e consistem de cátions Ti4+ no centro de um octaedro de oxigênio. Na estrutura rutilo, que tem simetria tetragonal, a estrutura é construída através de ligação octaédrica. Na estrutura anatase, o arranjo dos ânions e cátions é similar e o cristal é novamente tetragonal, porém cada octaedro é distorcido e divide quatro arestas com outro octaedro. Na brookita, a estrutura é bem mais complicada, onde o octaedro divide tanto as arestas quanto as quinas. Dessa forma, a tendência rutilo-anatase-brookita é de sempre diminuir simetria (CARTER e NORTON, 2007).

A grande maioria dos implantes à base de titânio comercialmente puro apresenta sobre a sua superfície, uma camada de titânia estável formada espontaneamente, dificultando sua
interação com o tecido vivo. Um implante necessita de uma estrutura superficial micromorfológica (rugosidade e porosidade), não só para assegurar a ancoragem mecânica do osso na superfície, mas também para ativar a osseointegração. Assim sendo, muitas pesquisas buscaram essa superfície estrutural depositando uma camada de titânia, muito mais reativa; é a partir daí que surge o interesse em descobrir as propriedades desse material para fins biológicos quando combinado a hidroxiapatita podendo vir a formar um biomaterial com propriedades intermediárias.

#### 2.7 Amido

O amido é um polissacarídeo que, dentro das inúmeras aplicações, apresenta propriedades favoráveis decorrentes da segurança fisiológica, biodegradabilidade e que, pela própria abundância, já possui um papel comercial importante. É obtido de sementes de milho, trigo, arroz, de tubérculos e raízes, particularmente de batata, batata-doce e mandioca. Os amidos naturais e os modificados têm várias aplicações tanto em produtos alimentares como em agentes adesivos, ligantes e formadores de filmes, além de atuarem como gelificantes, espessantes, retentores de umidade e retardadores da retrogradação de alguns alimentos (WEBER, 2009).

O amido de milho contém entre 25-28% de amilose, enquanto o de mandioca possui apenas 17%. Algumas variedades de milho, cevada e arroz, referidas pelo termo ceroso ("*waxy*") são constituídas totalmente por amilopectina, enquanto outros amidos possuem teores de amilose acima de 50% e são denominados de *high*-amilose.

O amido de milho normal se caracteriza pela formação de um gel consistente, é bastante utilizado em sopas desidratadas e molhos que requerem viscosidade a quente. Já, para produtos que necessitam de armazenamento sob refrigeração, esse amido não é muito indicado devido à sinérese (exsudação de água), consequência do fenômeno de retrogradação (WEBER, 2009).

A principal conseqüência do tipo de tratamento calor/umidade para produtos amiláceos é a gelatinização dos grânulos de amido. Além da gelatinização, as macromoléculas do amido podem sofrer degradação, devido aos tratamentos térmicos e mecânicos empregados. Os grânulos de amido, quando aquecidos em presença de água acima de uma determinada temperatura, formam uma suspensão viscosa. A temperatura na qual ocorre tal modificação é denominada de temperatura de gelatinização do amido. A gelatinização é definida como o colapso da ordenação granular, durante a qual ocorrem mudanças irreversíveis nas propriedades, como o inchamento dos grânulos, a fusão cristalina, a perda da birrefringência, o rompimento dos grânulos com a liberação da amilose e o aumento da viscosidade da suspensão (SILVA, 2004).

A conformação de materiais porosos com amido está fundamentada nas propriedades de formação de gel em água, tornando possível seu uso como agente conformador e formador de poros. Esta técnica permite um bom controle da porosidade do produto final, pois os poros terão o formato inicial dos grãos de amido, considerando sua expansão no meio aquoso.

Os amidos, como é o caso da farinha de mandioca e de milho, são em geral muito baratos e compostos por partículas grosseiras que podem gerar poros grandes. Alguns trabalhos na literatura reportam o uso de amidos com a finalidade de se obter hidroxiapatita porosa (SILVA, 2002, RODRIGUES-LORENZO, 2002 e YANG, 2005).

#### 2.8 Compósitos

Os compósitos são materiais projetados de modo a conjugar características desejáveis de dois ou mais materiais, podendo ser sua matriz polimérica, metálica ou cerâmica. O mesmo vale para o reforço, que pode estar na forma de dispersão de partículas, fibras, bastonetes, lâminas ou plaquetas.

Um exemplo comum de compósitos de materiais cerâmicos é o concreto, neste caso, tanto a matriz como o reforço são materiais cerâmicos. No concreto, a matriz é cimento Portland e o reforço é constituído de 60 a 80% em volume de um agregado fino (areia) e de um agregado grosso (pedregulho), podendo ainda ser reforçado com barras de aço (PADILHA, 2000).

Os materiais que podem compor um material compósito podem ser classificados em dois tipos: matriz e reforço.

- *O material matriz* é o que confere estrutura ao material compósito, estando presente como material principal transmitindo esforços, preenchendo os espaços vazios que ficam entre os materiais reforços e mantendo-os em suas posições relativas,

- *Os materiais reforços* são os que realçam propriedades mecânicas, eletromagnéticas ou químicas do material compósito como um todo.

Pode ainda surgir uma sinergia ou cooperação entre o material matriz e o material reforço resultando em um material compósito com propriedades não existentes nos materiais quando estando separados (RODRIGUES, 2008).

Para a obtenção de biomateriais compósitos, os compósitos são sintetizados tendo como objetivo principal a criação de um biomaterial que possua propriedades que os componentes isolados não possuem individualmente, e que sejam superiores às que adviriam da simples adição das propriedades de cada um dos componentes. Ambos os componentes dos biomateriais compósitos devem ser biocompatíveis. Estes materiais permitem prever uma nova dimensão no desenvolvimento de novos produtos para utilização biomédica (AFONSO, 1998).

#### 2.9 Processo de Fabricação de Cerâmicas Porosas

O interesse nessa classe de materiais vem aumentando à medida que novos processos vão sendo desenvolvidos e as aplicações decorrentes representam oportunidades tecnológicas e econômicas substanciais. O uso desse tipo de cerâmica é associado principalmente às suas propriedades específicas, como baixa densidade, grande área superficial, baixa condutividade térmica e/ou alta permeabilidade (SILVEIRA, 2007).

As cerâmicas porosas possuem um elevado potencial para serem usadas em diversas aplicações importantes, tais como: filtros para metais fundidos, suporte de catalisadores, membranas, isolantes térmicos, materiais para proteção contra fogo, queimadores de gás, materiais biocerâmicos, entre outros. Combinando adequadamente as matérias-primas e as técnicas de processamento, é possível obter cerâmicas porosas com elevados valores de resistência mecânica, resistência ao ataque químico, elevada refratariedade e elevada uniformidade estrutural. São estas propriedades que as tornam apropriadas para uma variedade de aplicações, nas quais as tensões térmicas e mecânicas não permitem o uso de materiais metálicos ou poliméricos (LEMOS, 2001).

Existem diferentes técnicas para a obtenção de cerâmicas porosas. Dentre eles estão: método da esponja polimérica, *"templating"*, "forming" (utilização de um agente espumante), aditivos orgânicos fugitivos, entre outros. O problema geral destas técnicas é como controlar o

processamento e as propriedades finais em termos de estrutura porosa e dimensões do componente (LEMOS, 2000).

O método da esponja polimérica consiste na introdução da pasta cerâmica numa esponja. Após secagem, a esponja é removida por uma operação de queima e o material é sinterizado, resultando em um material com porosidade aberta. Outra técnica comum é o método espumante, cujo agente espumante é adicionado na suspensão cerâmica. Por agitação, é produzida uma espuma a qual, após remoção da fase líquida, constrói uma estrutura de poro e consiste essencialmente em poros fechados (GALDINO, 2011).

Um dos primeiros métodos desenvolvidos, e que ainda hoje é largamente usado, consiste na incorporação de produtos orgânicos dentro dos corpos cerâmicos, os quais são removidos durante a queima, deixando poros cujo tamanho está relacionado com o tamanho das partículas dos agentes orgânicos. Cada método tem as suas vantagens e usos potenciais.

Há dois tipos de poros: abertos e fechados (VAN VLACK, 1973). Os poros abertos, também chamados de poros interligados, são aqueles que têm contato com a superfície externa do material, sendo bastante útil na fabricação dos filtros cerâmicos. Na fabricação de materiais isolantes é importante ter um grande número de poros fechados, ou seja, poros isolados. Esses poros isolados possuem em seu interior ar que constitui o poder isolante do material. Na técnica de preparação de cerâmicas porosas pela incorporação de produtos orgânicos ao corpo cerâmico, a formação dos poros vai depender da maneira como o material orgânico ficou situado ao corpo, ou seja, podemos ter poros abertos e poros fechados.

A obtenção de materiais porosos utilizando o amido como agente porogênico 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 (LEMOS, 2000). Esta técnica permite um bom controle da porosidade final do produto, pois terá o formato inicial dos grãos de amido já considerando sua expansão no meio aquoso.

A aplicação biológica da cerâmica surgiu devido às complicações causadas pelos implantes metálicos utilizados na substituição de tecidos ósseos. Apesar de possuírem elevada tenacidade e resistência mecânica, os metais liberam íons no processo corrosivo. Nos últimos anos, a

fabricação de suportes de regeneração óssea feitos de cerâmica está sendo utilizado como alternativa para substituir tecidos.

#### 2.10 Conformação de pós cerâmicos por prensagem

A prensagem é a operação de conformação baseada na compactação de um pó contido no interior de uma matriz rígida ou de um molde flexível, através da aplicação de pressão. A operação compreende três etapas ou fases: (1) preenchimento da cavidade do molde, (2) compactação da massa e (3) extração da peça. Este é o procedimento de conformação mais utilizado pela indústria cerâmica devido à sua elevada produtividade, facilidade de automação e capacidade de produzir peças de tamanhos e formas variadas, sem contração de secagem e com baixa tolerância dimensional. Distinguem-se duas modalidades de prensagem: a prensagem uniaxial e a prensagem isostática (GAO, 1999).

Na primeira, a compactação do pó se realiza em uma matriz rígida, por aplicação de pressão na direção axial, através de punções rígidos. Se a espessura da peça que se deseja obter é pequena e sua geometria é simples, a carga pode ser aplicada em apenas um sentido (ação simples), conforme pode ser visto na Figura 2.1(a). Por outro lado, para conseguir peças de geometria complexa, com uniformidade de compactação, é indispensável que a prensagem seja feita nos dois sentidos (dupla ação), ou então que se empregue um molde complexo com múltiplos punções.

O atrito entre as partículas do pó e também o atrito entre elas e a superfície do molde impedem que a pressão, aplicada a uma ou mais das superfícies da peça, seja integralmente transmitida e de forma uniforme a todas as regiões da peça, o que provoca a existência de gradientes de densidade nos corpos conformados. Na prensagem isostática, a compactação do pó se dá no interior de um molde flexível, sobre o qual atua um fluído pressurizado, conforme ilustra a Figura 2.1(b). Este procedimento assegura uma distribuição homogênea da pressão sobre a superfície do molde. Essa técnica é empregada na fabricação de peças de formas complexas, que apresentem relevos em duas ou mais direções, ou em peças onde uma das dimensões é muito maior que as demais, como no caso de tubos e barras (OH, 2000).



*Figura 2.1* - (a) Prensagem uniaxial e (b) esquematização da prensa isostática (*apute*, OH, 2000).

Para a obtenção dos corpos de prova dos compósitos submetidos aos ensaios físicos e mecânicos, utilizou-se o método de compactação por prensagem uniaxial (ação simples), uma vez que o objetivo é obter corpos de prova com baixa densidade e porosidade interconectada para o uso como implante médico.

#### 2.11 Sinterização

A sinterização é uma técnica há muito tempo conhecida pelo homem e utilizada desde os primórdios da civilização. Acredita-se que os primeiros produtos sinterizados tenham sido tijolos aquecidos em buracos abertos no solo para aumentar sua resistência mecânica. Também há relatos da utilização desse processo pelos incas para a sinterização de jóias de ouro/platina e pelos egípcios para a sinterização de metais e cerâmicas por volta do ano 3000 A.C.(GAO, 1999).

A sinterização pode ser descrita como um processo no qual um pó compactado de um sólido cristalino ou não-cristalino é tratado termicamente para formar um sólido único e coerente.

Do ponto de vista da metalurgia do pó define-se sinterização como o processo pelo qual agregados de pós-compactados ou não, são transformados em corpos sólidos por mecanismos de transporte atômico difusionais a temperaturas abaixo do ponto de fusão do constituinte principal, normalmente a temperatura especificada de sinterização é da ordem 2/3 a 3/4 da temperatura de fusão da liga considerada. Durante o processo ocorre a redução de energia livre do sistema

através da diminuição da superfície específica do material. Resulta daí a formação de contornos de grãos e crescimento de pescoço entre partículas, levando o sistema à densificação e consequentemente à contração volumétrica (LOBERTO, *et al*, 2009).

Muito embora objeto de inúmeros experimentos científicos, não existe ainda uma teoria universalmente aceita para explicar o mecanismo de sinterização, pois este mecanismo depende das características físicas do material e das condições de processamento. No entanto, com o conhecimento atual pode-se distinguir seis estágios distintos e não necessariamente sequenciais que ocorrem durante a sinterização:

- Soldagem inicial das partículas;
- Crescimento de pescoços e diminuição da área superficial;
- Arredondamento dos poros;
- Fechamento dos canais que interligam os poros;
- Contração dos poros e densificação;
- Coalescimento e crescimento dos poros.

Na fase inicial as ligações se desenvolvem principalmente pela difusão atômica entre grãos adjacentes, formando-se a região do pescoço. Com a elevação da temperatura, aumentam as superfícies de ligação, observando-se o crescimento do pescoço e não se observa ainda a deformação da peça. Em seguida inicia-se a etapa de fechamento dos poros intercomunicantes e simultaneamente o arredondamento dos poros, provocando deformações que podem ser de contração ou expansão da peça. Este estágio é particularmente importante na fabricação de cerâmicas porosas, cuja estrutura deve ter porosidade aberta e controlada.

Com o aumento da temperatura, ocorre a contração dos poros, acompanhada da diminuição do volume da peça e aumento das suas propriedades mecânicas; este estágio praticamente determina as propriedades do sinterizado. Finalmente, no último estágio da sinterização ocorrerá o coalescimento e crescimento dos poros remanescentes. Este estágio consiste na contração e eliminação dos poros pequenos e isolados e no crescimento dos poros maiores, contribuindo para a redução da energia livre do sistema. É importante mencionar que nos estágios intermediário e final da sinterização, ocorre o crescimento de grãos, a Figura 2.2 ilustra os estágios do mecanismo de sinterização (LOBERTO, *et al*, 2009).



Para controlar o crescimento de grãos durante a sinterização e também melhorar as propriedades mecânicas de materiais cerâmicos que se deseja sinterizar, há a adição de fases inertes (no sentido de não ser solúvel nem reagir com o composto da fase principal), tais como, partículas de alumina na matriz de hidroxiapatita. A alumina tem servido de modelo para investigações e entendimento dos processos de densificação, embora não seja tão simples o reconhecimento da complexidade deste fenômeno.

Portanto, o amido de milho tem um papel fundamental em controlar o crescimento de grão que poderia diminuir a porosidade do material a ser trabalhado, e dar-se o formato de um material com estrutura porosa e também utilizou-se a alumina como meio de aditivo para melhorar as propriedade mecânicas da hidroxiapatita, uma vez que ela possui baixa resistência mecânica e sendo assim possui algumas limitação ao seu uso como implante médico.

Diferentes variáveis influenciam de forma significativa a sinterização, tais como: temperatura, tempo, características do pó a ser sinterizado, densidade a verde, atmosfera de queima e aditivos (NOGUEIRA, 1992). Em resumo a sinterização é um processo relativamente simples que, no entanto exige controle rigoroso das variáveis que podem afetar a formação da liga. A variável mais importante do processo é a temperatura, pois o grau de ligação das partículas aumenta consideravelmente com pequenos aumentos da temperatura de sinterização (LOBERTO, *et al*, 2009).

A sinterização com aplicação de pressão externa é um método que apresenta custo elevado e limitação de formato de peças, tornando muitas vezes inviável para determinados produtos. Desta forma, neste trabalho utilizou-se sinterização sem pressão no estado sólido, uma vez que o objetivo é obter corpos de prova com baixa densidade e porosidade interconectadas para o uso como implante médico visando o baixo custo de sua produção.

#### 2.12 Medidas da Resistência Mecânica

Existem vários tipos de ensaio para avaliar a resistência mecânica em materiais cerâmicos como: flexão a três pontos, flexão a quatro pontos, compressão uniaxial, tração uniaxial, dureza, microdureza, etc. As medidas dos valores de resistência mecânica são dependentes do tipo de teste empregado, da distribuição de defeitos no volume do material e da distribuição de tensão no corpo de prova.

Será apresentado o ensaio que foi usado nesse trabalho.

#### 2.12.1 Resistência a compressão uniaxial e resistência à tração por compressão diametral

Pode-se dizer que a compressão é um esforço axial, que tende a provocar uma deformação e/ou fratura do corpo submetido a este esforço. Nos ensaios de compressão, os corpos de prova são submetidos a uma força axial para dentro, distribuída de modo uniforme em toda a seção transversal do corpo de prova, conforme Figura 2.3.



*Figura 2.3* – Corpo de prova submetido a uma força axial.

O ensaio de compressão pode ser executado na maquina universal de ensaios, com a adaptação de duas placas lisas – uma fixa e outra móvel. É entre elas que o corpo de prova é apoiado e mantido firme durante a compressão.

A deformação linear obtida pela medida da distância entre as placas que comprimem o corpo versus a carga e compressão consiste na resposta desse tipo de ensaio, basicamente utilizado nas indústrias de construção civil e de materiais cerâmicos.

É muito utilizado também pelos projetistas para especificar um material que possua boa resistência à compressão, que não se deforme facilmente e que assegure boa precisão dimensional quando solicitado por esforços de compressão (GOMIDE, 2005).

O método de ensaio de determinação da resistência à tração por compressão diametral, conhecido mundialmente como *Brasilian Test*, desenvolvido pelo brasileiro Fernando Lobo Carneiro Barboza em 1968, e consiste na aplicação de um carregamento de compressão em amostras cilíndricas; o carregamento é aplicado em planos paralelos, diametralmente opostos. Esta configuração de carga gera um plano de tensões de tração, razoavelmente uniforme no plano perpendicular ao da aplicação da carga. Os cálculos de resistência à tração por compressão diametral foram feitos segundo a norma da ABNT- NBR 7222/94.

São utilizados corpos-de-prova cilíndricos com relação comprimento/diâmetro entre 1 e 2, isto é, o diâmetro é o dobro da altura. A Figura 2.4 ilustra o comportamento do corpo de prova durante o ensaio de compressão (SILVA, 2011).



Figura 2.4 – Corpo de Prova submetido à compressão diametral até a fissura.

A resistência à tração por compressão diametral é calculada pela Equação 2.1.

$$\sigma_t = \frac{2P}{\pi DL} \tag{2.1}$$

Onde:

 $\sigma t$  = resistência à tração por compressão diametral, expressa em MPa;

P = carga máxima obtida no ensaio (kN);

D = diâmetro do corpo-de-prova (mm);

L = altura do corpo-de-prova (mm).

#### 2.13 Engenharia tecidual

Avanços na área de biologia molecular e celular têm contribuído para o desenvolvimento de técnicas de reparação ou, até mesmo de regeneração de órgãos e tecidos injuriados por doenças, traumas e deformidades congênitas. Langer e Vacanti (1993) foram os pioneiros a descrever o conceito de engenharia tecidual como sendo um campo interdisciplinar que aplica princípios da engenharia, biologia e ciências clínicas para o desenvolvimento de substitutos biológicos que possam manter, restaurar, ou melhorar a função de órgãos e tecidos. Essa nova ciência está alicerçada sobre três pilares: células, matrizes biocompatíveis e moléculas bioativas responsáveis pelos sinais morfogênicos (CASAGRANDE, 2008).

Desta forma, além do uso dos biomateriais, sintéticos ou naturais, a própria estrutura celular e seu desenvolvimento sobre o material, acabam sendo tratados como materiais passíveis de construção. Na engenharia tecidual, o biomaterial é utilizado como estrutura tridimensional com características e propriedades capazes de guiar e controlar a proliferação celular dentro do tecido a ser reparado.

Existem duas linhas principais por onde a engenharia tecidual pode ser aplicada para a regeneração de órgãos e tecidos vivos: na primeira, e mais importante, conforme Figura 2.5, há a coleta de material celular de um indivíduo, que é dissociado em células especificas do tecido ou órgão em questão, em seguida cultivadas sobre um suporte biológico ou sintético, para então serem implantadas neste mesmo paciente. Em outra linha, o suporte celular é apenas introduzido no paciente, sem uma cultura celular implantada previamente, desta forma, essa estrutura

implantada necessita conter fatores de indução e proliferação para gerar atração e adesão celular para o tecido em questão ser reparado com eficiência (KAIGLER, 2001).



Figura 2.5 - Esquema básico da engenharia tecidual (KAIGLER, 2001).

O princípio metodológico mais utilizado, para se fazer engenharia de tecidos, envolve as seguintes etapas:

1<sup>a</sup>) Etapa: A construção de arcabouços tridimensionais, biocompatíveis, porosos e biodegradáveis, chamados também de "*Scaffolds*". Entre os arcabouços mais usados, tem - se:

✓ os polímeros sintéticos bioreabsorvíveis (PLLA, PGA e PLGA);

✓ os polímeros naturais (colágeno e derivados do ácido hialurônico); e,

 $\checkmark$  os cerâmicos (hidroxiapatita,  $\beta$ -fosfato tricálcico, biovidros, etc.)

2ª) Etapa: O cultivo de células em ambiente laboratorial próprio. Há dois tipos de células cultivadas: as células maduras e diferenciadas (condrócitos ou osteócitos isolados de uma área doadora, exemplo: condilo femural; e as células tronco mesenquimais indiferenciadas adultas (origem: medula óssea, tecido gorduroso e sangue).

3<sup>a</sup>) Etapa: Adição de fatores de crescimento à matriz. Os fatores mais usados são as BMPs (proteínas morfo-genéticas) que podem ser de origem animal, como as BMPs bovinas, ou de origem recombinada (tecnologia do DNA recombinante).

4<sup>a</sup>) Etapa: Implantação do arcabouço no local da lesão. Este arcabouço pode ser implantado de várias formas: (CARVALHO, 2002)

✓ Implantado sozinho.

✓ Implantado juntamente com as células cultivadas fora do paciente (semeadas sobre o arcabouço).

Implantado associado com fatores de crescimento (proteína morfo-genéticas do osso)
 BMPs, fator de crescimento derivado de plaquetas (PDGF) e outros.

Por fim, deve-se acrescentar, existem limitações impostas pelos processos de fabricação em relação à incorporação de fatores de crescimento e moléculas bioativas. Alguns processos de fabricação expõem os peptídeos a condições termodinâmicas (temperatura e pressão) ou químicas (solventes) que podem comprometer a estabilidade e atividade biológica dos mesmos (CARVALHO, 2002).

#### 2.13.1 Suporte celular (*Scaffolds*)

A engenharia tecidual abre possibilidades para pacientes que necessitam com urgência de substituição ou reparação de tecidos e órgãos. Suas tecnologias vêm avançando cada vez mais devido ao índice de acidentes, procura para transplantes de órgãos e sistemas biológicos em funcionamento para a reconstrução facial, estética e corretiva, entre outras.

Na engenharia tecidual o uso de suportes porosos tridimensionais também conhecidos como *scaffolds*, tem como principal objetivo de mimetizar todos os aspectos e propriedades do tecido e estrutura base para que ocorram adesão e proliferação celular, e logo, crescimento e reconstrução do tecido lesado tendo como base o biomaterial / *scaffolds* (MURPHY, 2000).

Os *scaffold*s, na engenharia tecidual, são destinados a serem colonizados por células e devem fornecer condições químicas e físicas necessárias para garantir o crescimento adequado do tecido. Para serem adequadamente aplicados, os *scaffold*s devem cumprir uma série de requisitos (WILLIAMS, 1976):

• Devem ter uma estrutura microscópica e macroscópica reprodutível com uma alta proporção de superfície/volume adequada para adesão celular.

• O material do *scaffold* deve ser biocompatível. Os *scaffolds* devem desempenhar sua função com uma resposta adequada do hospedeiro e não devem levar às respostas negativas (GRIFFITH, 2002).

• Devem ter uma porosidade adequada, incluindo a magnitude da porosidade, distribuição de tamanho dos poros e interconectividade. Isso permitirá o crescimento celular e vascularização além de promover o transporte metabólico.

• Devem dispor de propriedades mecânicas e de apoio para resistir às forças fisiológicas no local de implantação e flexibilidade semelhante aos tecidos circundantes. Idealmente, devem suportar a carga mecânica sobre o tecido lesado enquanto se regenera.

• O material deve ser biodegradável. Produtos de degradação não devem ser tóxicos e deve ser facilmente removidos do local de implantação no corpo.

• A taxa de degradação deve ser ajustada para corresponder ao tipo de regeneração de modo que desapareça completamente uma vez que o tecido seja reparado.

A forma e a composição dos *scaffolds* determinam a capacidade das células penetrarem em sua estrutura. O tamanho, a interconectividade e a superfície das paredes dos poros ajudam durante o processo de proliferação e diferenciação celular, assim como o fornecimento de nutrientes e eliminação de resíduos. Em um nível microscópico, a textura da superfície e porosidade do material, afetarão a adsorção de proteínas locais e adesão celular (WAKE, *et. al.*, 1994). Assim, uma caracterização adequada em cada nível da forma do *scaffold* é fundamental para entender seu comportamento como suporte na engenharia de tecido.

Os suportes porosos implantados em tecidos ósseos apresentam discordâncias em relação ao diâmetro ideal da porosidade para que ocorram crescimento e regeneração tecidual. Alguns autores falam em variações de diâmetro entre 300-400  $\mu$ m (HARRIS, 1998 e MIKOS, 1993), outros dão intervalos ainda mais amplos, na ordem de 200-400  $\mu$ m (CHOONG, 2004). Assim, o diâmetro ideal dos poros é algo a ser elucidado. Existe a suposição de que quando apresentados poros inferiores a 100  $\mu$ m, não se permite uma vascularização no suporte e, quando superior a 500  $\mu$ m, não se fornece uma mimetização da estrutura óssea, fazendo com que a superfície não seja adequada para a adesão e proliferação celular.

#### 2.13.1.1 Propriedades mecânicas e Métodos de obtenção dos Scaffolds

Uma vez que o osso está continuamente sob solicitação, as propriedades mecânicas do *scaffold* devem ser similares ao do osso onde este será implantado, de forma que a mobilização do local lesionado possa ocorrer o mais cedo possível (AGRAWAL, 2001 e LEONG, 2003).

Na opinião de Logeart-Avramoglou *et al.*(2007), a alta resistência mecânica não deve ser encarada como uma prioridade, uma vez que *"a função principal do scaffold é estimular o crescimento do tecido ósseo em seu interior e não prover suporte para a solicitação mecânica"*. Segundo o autor, quando necessária, a estabilidade mecânica pode ser alcançada, na maioria dos casos, através de dispositivos ortopédicos apropriados como pinos internos e intramedulares, ou então fixadores externos.

Adicionalmente, Tamai *et al.* (2002), reportaram que resistência à compressão de *scaffolds* de HA aumenta significativamente (por exemplo, de ~ 10 para ~30 MPa) devido ao crescimento do tecido ósseo *in vivo*. Desta forma, tem sido especulado também que a obtenção de um *scaffold* com uma resistência mecânica semelhante à do osso não deve ser necessária, pois a formação do tecido ósseo in vivo no interior deste criaria um biocompósito, aumentando significamente a resistência do *scaffold* com o tempo (JONES, 2003).

Um *scaffold*, contudo, deve possuir ao menos uma resistência mecânica e tenacidade à fratura suficiente para permitir que este seja adequadamente manuseado. De acordo com Chen *et al.* (2006), uma resistência mecânica entre 0,3 - 0,4 MPa é suficiente para um manuseio satisfatório do *scaffold*.

Os *scaffolds* podem ser fabricados a partir de inúmeros tipos de materiais, incluindo metais, polímeros, cerâmicas, ou ainda, compósitos destes. Os aços inoxidáveis e as ligas de titânio são os materiais que usualmente consistem a base dos implantes metálicos usados para regeneração óssea. Estes são geralmente constituídos de duas camadas, sendo a parte interna de metal sólido, enquanto que partículas de titânio formam um recobrimento superficial poroso. A espessura da camada porosa pode variar de poucos nanômetros até centenas de mícrons, dependendo da técnica de fabricação (JONES, 2006).

Exemplos de *scaffolds* metálicos completamente porosos são as malhas de titânio com porosidade de 86% e tamanho médio de poros de aproximadamente 250 µm, que foram utilizadas em testes *in vivo* na reparação de defeitos craniais (VAN DEN DOLDER, 2003 e SIKKAVITSAS, 2003). A maior vantagem dos metais em relação aos outros tipos de materiais é a sua excelente resistência mecânica. Todavia, os metais possuem como principal desvantagem o fato de serem quase inertes, ou seja, não são capazes de se ligar ao tecido ósseo ou promover sua regeneração. Além disso, há riscos de toxidez relacionados à acumulação de íons metálicos (RUBIN, 1997).

A técnica da adição e eliminação de agentes porogênicos, usualmente consiste na preparação de um compósito bifásico contendo uma matriz contínua de partículas cerâmicas precursoras e uma fase de sacríficio dispersa homogeneamente na matriz, que é posteriormente extraída para gerar poros na microestrutura.

Camilo (2006) obteve *scaffolds* de alumina infiltrados com hidroxiapatita e bioglass através desta técnica. Inicialmente a autora preparou uma barbotina contendo alumina e partículas de sacarose dispersas. Após a secagem da barbotina, o pó obtido foi prensado isostaticamente na forma de pastilhas. As pastilhas foram imersas em água para a remoção da sacarose e posteriormente sinterizadas a altas temperaturas (~1400°C). *Scaffolds* com aproximadamente 70% de porosidade e resistência mecânica relativamente alta foram obtidos. Utilizando procedimento similar, Monaretti (2005) obteve *scaffolds* de alumina utilizando o naftaleno como agente porogênico ao invés da sacarose.

Tancred *et al* (2004) descreveram um novo processo de obtenção de *scaffolds*, onde uma barbotina composta de hidroxiapatita (HA) e fosfato de tricálcio (TCP) é depositada em um molde negativo de cera. Após a secagem, a cera é removida e o *scaffold* cerâmico é queimado. Este método permitiu a obtenção reprodutiva de estruturas com porosidade similar ao do osso trabecular.

Segundo Studart *et al.* (2006), a remoção dos agentes porogênicos no caso do método da adição e eliminação de agentes porogênicos, não leva à formação de estruturas celulares "ocas", como no caso da técnica de réplica (método da esponja). Desta forma a resistência mecânica de estruturas porosas obtidas por esta técnica é consideravelmente maior do que aquela alcançada pela técnica de réplica. Este método é muito versátil, uma vez que uma infinidade de agentes porogênicos pode ser utilizada.

Idealmente os agentes porogênicos devem possuir baixo coeficiente de expansão térmica, ser facilmente removíveis, não gerar gases tóxicos e não deixar resíduos que possam afetar negativamente a bioatividade do material (CROVACE, 2009).

Crovace 2009 mostra que o uso do amido de milho como agente porogênico representa a condição ideal de remoção durante a sinterização do *scaffold*, ou seja, pode ser removido à 296°C, anteriormente à eliminação do PVB. O *scaffold* obtido apresentou uma rede de canais altamente interconectados. Todavia, estes canais apresentaram abertura média em torno de 100  $\mu$ m, considerado um pouco abaixo do ideal para garantir a vascularização do *scaffold*. Isto pode ser explicado pelo fato deste amido fundir parcialmente e retraír durante a etapa de queima, promovendo a fluência na estrutura do *scaffold* e na reacomodação das partículas de Biosilicato.

## **3 MATERIAIS E MÉTODOS**

Este trabalho teve como objetivo produzir compósitos de hidroxiapatita porosos utilizando amido de milho como agente porogênico e utilizar a alumina por ser um material cerâmico com alta resistência mecânica para avaliar o reforço em sua estrutura e possibilitar o uso como implante médico. Para atingir este objetivo foram pesquisados processos adequados para a produção da hidroxiapatita porosa, levando em consideração os resultados obtidos por outros pesquisadores do grupo e foi utilizado o TiO<sub>2</sub> como alternativa para explicar os resultados.

O método de utilização do amido de milho como agente porogênico está sendo muito utilizado por pesquisadores por ser um material que necessita de uma baixa temperatura de queima para sua eliminação e possibilita a obtenção de poros arredondados e interconectados, além de ser um material de baixo custo e de fácil acesso.

Visando a obtenção de um *scaffold* de baixo custo, foi sintetizada a hidroxiapatita e comparada suas características com uma comercial, em seguida acrescentada a alumina, amido de milho e titânia em pequenas porcentagens para analisar suas influencias na resistência mecânica do corpo de prova.

#### 3.1 Materiais utilizados

A hidroxiapatita comercial utilizada neste trabalho para efeito de comparação foi gentilmente cedida pela empresa Inside Materiais Avançados Ltda., localizada em Belo Horizonte, MG. Para verificar qual o tipo de alumina seria ideal para o projeto, utilizou-se 2 tipos com tamanhos de partículas diferentes e como alternativa para explicar os resultados foi utilizado a titânia.

A hidroxiapatita precipitada e os corpos de prova foram produzidos no laboratório do LABIOMEC e para sua obtenção utilizou-se os seguintes materiais, reagentes e instrumentos:

- Alumina [Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>]: (CT- 3000SG ALCOA),
- Alumina [Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>]: (5SG ALCAN),
- Ácido Fosfórico [H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>] (Lafan, Brasil -Lote 8004),
- Óxido de Cálcio P.A. [CaO] (Vetex, Brasil Lote 0600726),

- Óxido de Titânio [TiO<sub>2</sub>]: (VETEC, Brasil)
- Amido de Milho (Comercial),
- agitadores magnéticos,
- água destilada,
- almofariz de ágata,
- beckers de vidro,
- termômetro,
- peneira mash 80,
- moinho de bolas e bolas de alumina,
- molde de aço,
- cadinhos de alumina.

#### **3.2** Procedimento experimental

Para se atingir os objetivos propostos, o trabalho foi dividido em três etapas principais, conforme Figura 3.1, que apresenta o fluxograma simplificado das atividades realizadas, mantendo constante a utilização de 30% de inclusão de amido de milho como agente porogênico e uma etapa a parte utilizando a titânia como alternativa para explicar os resultados.

A primeira etapa constitui na obtenção e comparação entre as caracterizações da hidroxiapatita sintetizada no laboratório com a comercial, visando um baixo custo, uma vez que a sintetizada é feita por um método simples e econômico. A segunda etapa é caracterizada pela adição da alumina 3000SG em 3 porcentagens: 2,5%, 5% e 7,5% na hidroxiapatita precipitada e mantendo a porcentagem de 30% de amido. A terceira etapa utilizou-se outros tipos de composições compostos por: hidroxiapatita comercial, 50% de amido e a alumina 5SG com um tamanho maior de partícula para analisar a sua influência como mecanismo de reforço e, por ultimo, não menos importante, a etapa a parte com a utilização de 7,5% de adição de TiO<sub>2</sub> na HA comercial com 50% de amido sinterizada à 1350°C, como alternativa para explicar os resultados.



Figura 3.1 – Fluxograma simplificado das atividades realizadas em cada etapa.

### 3.3 Obtenção do pó de Hidroxiapatita pelo método de Precipitação em solução aquosa

A hidroxiapatita utilizada neste trabalho foi obtida através do método de precipitação em solução aquosa, conforme indicado no fluxograma da Figura 3.2.



Figura 3.2 - Fluxograma do processo de obtenção da hidroxiapatita.

Essa precipitação ocorre pela mistura de CaO (Vetec, Brasil) e  $H_3PO_4$  (Lafan, Brasil) em uma concentração de 0,5 mol/L. Inicialmente, a solução foi aquecida e estabilizada a 90°C e posteriormente, adicionado ácido fosfórico lentamente à solução com agitação constante durante 1 hora, permitindo que ocorresse uma precipitação. Esse precipitado ficou em repouso durante 24 horas para que ocorresse uma melhor sedimentação, depois foi filtrado, secado em estufa e calcinado a 800°C por 2 horas (RIGO, 1995), desaglomerado com uma peneira da marca *Tyler-Mash* 80, que é equivalente a 0,177  $\mu$ m e submetido aos ensaios de caracterização.

#### 3.4 Caracterização dos Pós

Os materiais cerâmicos (pós) utilizados neste trabalho foram caracterizados usando difração de raios X (DRX) para observar qualitativamente a pureza da fase cristalina, fluorescência de raios X (FRX) para verificar a presença de impurezas e verificar os resultados da hidroxiapatita em relação à taxa Ca/P pela quantificação dos elementos Ca, P e O e o método de difração por laser para avaliar a distribuição granulométrica dos pós e/ou determinar o tamanho das partículas.

#### 3.4.1 Difração de Raios X

Foram realizadas as analises de difração de raios X (DRX) para observar qualitativamente a pureza da fase cristalina, utilizando o equipamento do DEMA-FEM-UNICAMP, marca Rigaku – Japan, modelo DMAX 2200, com radiação de Cu-K $\alpha$ , filtro de Ni, operando com tensão de 20 kV e corrente de 40 mA. Com passo de varredura de 0,05° e tempo de integração de 2s, variando o 20 de 10 a 40° para a hidroxiapatita devido a seu pico principal, ou seja, com maior intensidade

estar entre 32° e de 10 a 75° para a alumina devido a seu pico principal estar entre 58°, para identificação das fases.

Para a comprovação das analises realizadas, foi preciso utilizar a comparação com o arquivo do JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*), onde estão catalogadas mais de 30.000 substâncias inorgânicas e é possível verificar a formação dos produtos analisados.

Os padrões e condições de medidas, utilizados para a determinação das fases formadas foram: Hidroxiapatita (JCPDS 09-0432); Alumina (JCPDS 46-1212), Alfa-Fosfato Tricálcico (JCPDS 09-0348), Beta- Fosfato Tricálcico (JCPDS 09-0169) e Aluminato de Cálcio (JCPDS 11-0357).

#### 3.4.2 Fluorescência de Raios X

A análise de fluorescência de raios X (FRX) é uma técnica de análise qualitativa e quantitativa da composição química de amostras. Consiste na exposição de amostras sólidas ou liquidas a um feixe de radiação para a excitação e detecção da radiação fluorescente resultante da interação da radiação com o material da amostra (RODRIGUES, 2008).

Neste trabalho a análise de fluorescência de raios X foi realizada com o equipamento da marca Rigaku – Japan, modelo RIX 3100, do Laboratório do DEMA-FEM-UNICAMP. Foi realizada a quantificação em porcentagem dos elementos químicos presentes nas amostras, apresentando resultados da análise semi-quantitativa, entretanto, obtendo resultados sobre as cerâmicas, em relação à taxa Ca/P pela quantificação dos elementos Ca, P e O e a quantidade de pureza da Alumina conforme ISO-6474.

#### 3.4.3 Distribuição Granulométrica e/ou Tamanho de Partículas

Para determinar o tamanho das partículas, foi utilizado o método de difração por laser. Essa técnica tem como princípio a utilização do espalhamento de luz (laser,  $\lambda = 488$ nm) para determinar o tamanho das partículas, pelo seu volume. Por exemplo, se 11% da distribuição está no tamanho entre 6,9 - 7,75 µm significa que o volume total de todas as partículas com diâmetro nessa variação representa 11% do volume total de todas as partículas na distribuição. Esse

método é utilizado para partículas com diâmetros entre 0,5µm até 350µm. Foram realizadas 10 leituras para a mesma amostra.

O espalhamento dinâmico de luz permite avaliar a distribuição granulométrica do pó. Essa caracterização é importante porque o tamanho das partículas precursoras dos pós influencia diretamente na porosidade e na resistência mecânica final da amostra.

A distribuição granulométrica foi determinada pelo aparelho Mastersizer S da Malvern, modelo S-MAM 5005, utilizando o policrialato de amônia (DARVAN) como meio de dispersante e para que as partículas permacessem dispersas em solução foi utilizado ultra-som por 10 minutos antes da realização da análise em meio aquoso. Este ensaio foi realizado no Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração (LRAC), que pertence à Faculdade de Engenharia Química, Unicamp.

#### 3.5 Preparação dos Compósitos

Para a obtenção dos compósitos das Etapas I, II e III conforme indicado na Figura 3.1, foram preparadas suspensões das hidroxiapatitas para a Etapa I, conforme a Tabela 3.1, onde foi dado o nome de HA precip. e HA comer., para as amostras feitas com a hidroxiapatita precipitada e comercial, respectivamente,

Amostras	Porcentagem em volume de pós (%)
HA comer.(densa)	100% de HA comercial
HA precip (densa)	100% de HA precipitada
HA comer.(porosa)	70% de HA comercial e 30% de Amido de milho
HA precip (porosa)	70% de HA precipitada e 30% de Amido de milho

Tabela 3.1 – Composições e porcentagem em volume de pós das hidroxiapatitas da Etapa I.

Para a Etapa II foram preparados suspensões da hidroxiapatita precipitada com a alumina 3000SG, conforme a Tabela 3.2.

Nome das Amostras	Porcentagem em volume de pós (%)
HA precip.(densa)	100% de HA
HA precip.(porosa)	70% de HA e 30% de AM
1°Comp.	2,5% de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 67,5% de HA e 30% de AM
2°Comp.	5% de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 65% de HA e 30% de AM
3°Comp.	7,5% de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 62,5% de HA e 30% de AM

Tabela 3.2 – Composições e porcentagem em volume de pós dos corpos de prova da Etapa II.

E para a Etapa III foram preparados suspensões da hidroxiapatita comercial com a alumina 5SG, conforme a Tabela 3.3.

Tabela 3.3 – Composições e porcentagem em volume de pós dos corpos de prova da Etapa III.

Nome das Amostras	Porcentagem em volume de pós (%)
HA comer.(densa)	100% de HA comercial
HA comer.(porosa)	70% de HA comercial e 30% de Amido de milho
HA comer. (50/50)	50% de HA comercial e 50% de Amido de milho
HA comer. $(7,5 \text{ Al}_2\text{O}_3)$	50% de AM, 42,5% de HA e 7,5% de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

*Observação:* Nesta etapa foi feito outra composição com 50% de amido para analisar a porosidade final, a resistência mecânica e utilizada somente 7,5% de adição de alumina 5SG para efeito de comparação com a alumina 3000SG, para analisar qual o tamanho de partícula seria ideal para usá-la como mecanismo de reforço e obter um implante médico.

As etapas para a obtenção dos compósitos foram:

a) Mistura dos pós conforme porcentagem através de um moinho de bolas, do DEMA-FEM-UNICAMP, sendo utilizado um frasco de polipropileno (Nalgene) e bolas de alumina de 10 mm de diâmetro (relação bolas:material 4:1) por aproximadamente 4 horas.

 b) Após homogeneização, as composições foram passadas em uma peneira de malha 80 mesh (TROMBINI, 2006).

Os compósitos de HA densa (100% HA), HA porosa (50% HA + 50% de AM) e HA porosa (70% HA + 30% de AM) foram preparados para comparação com os resultados dos outros compósitos e avaliar a possibilidade de obtenção de amostras porosas utilizando o amido de

milho comercial como agente porogênico e analisar a influência da porcentagem em volume de pós de alumina, na resistência mecânica da hidroxiapatita porosa. Tirando como base os trabalhos realizados pelo grupo do LABIOMEC, como o da dissertação da aluna Viviane Silva Gomide (2005), que realizou ensaios com corpos de prova densos de HA + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, acrescidos com alumina acima de 30 %.

#### 3.6 Conformação dos Corpos de Prova

Para conformação dos Corpos de Prova, utilizou-se uma prensa de marca SCHULZ modelo PHS 30 toneladas do DEMA-FEM-UNICAMP, utilizada para uma prensagem uniaxial usando uma pressão de aproximadamente 30 MPa.

Realizou-se a conformação de 25 corpos de prova (CP) de cada composição para as temperaturas de sinterização de: 1250°C, 1300°C e 1350°C, totalizando em 125 corpos de prova para cada temperatura de sinterização, para os seguintes ensaios e suas dimensões:

- Na forma de pastilha com 12 mm de diâmetro e 6 mm de altura, para medidas de densidade à verde e aparente, porosidade aparente, absorção de água, compressão diametral (tração), análise microestrutural.

- Na forma de pino com 5 mm de diâmetro e 10 mm de altura para o ensaio de compressão uniaxial, conforme NBR 5739 / 1994, que determina que os corpos de prova cilíndricos de concreto devem possuir altura equivalente ao dobro de seu diâmetro, para este tipo de ensaio. Seguindo este princípio, adotou-se para os corpos de provas aqui estudados uma altura equivalente ao dobro de seu diâmetro, sendo necessário a utilização de 10 corpos de prova de cada composição e temperatura de sinterização, totalizando em 50 corpos de prova.

#### 3.7 Caracterização Física dos Corpos de Prova a Verde

Os corpos de prova após compactação são considerados corpos de prova a verde, foram separados para cada temperatura de sinterização e caracterizados através de medidas de densidade a verde determinada geometricamente através das medidas das suas dimensões e massa, utilizando-se um paquímetro digital com precisão de  $\pm$  0,005mm e uma balança digital

com precisão de  $\pm$  0,001g, respectivamente. A densidade a verde foi calculada segundo a Equação 3.1:

$$\rho = \frac{m}{v} \tag{3.1}$$

Onde:

m = massa do corpo de prova [g];

v = volume do corpo de prova [cm<sup>3</sup>].

 $\rho$  = densidade a verde [g/cm<sup>3</sup>]

No entanto, devido às grandes diferenças de densidade real, da parte sólida, entre as amostras de diferentes composições, é mais conveniente, para efeito de comparação, que a densidade a verde seja dada então em g/cm<sup>3</sup> e expressa em termos de porcentagem da densidade teórica (%Dt), conforme Equação 3.2:

$$\%Dt = \frac{\rho}{\rho_t} \times 100 \tag{3.2}$$

Onde:

Dt = a porcentagem da densidade teórica [%],

 $\rho$  = a densidade a verde [g/cm<sup>3</sup>],

 $\rho t = a$  densidade teórica ( $1/\rho_t = XA/\rho A + XB/\rho B$ ),

XA e XB = as porcentagens do material sólido A e B respectivamente.

Os valores de densidade teórica de cada material utilizada para os calculos das densidades dos compósitos foram:

- alumina 3000SG e 5SG foi de 3,98g/cm<sup>3</sup>,

- hidroxiapatita comercial e precipitada foi de 3,156g/cm<sup>3</sup>,

- amido de milho foi de  $1,5g/cm^3$ ,

#### 3.8 Sinterização dos Corpos de Prova

Os corpos de prova foram sinterizados com uma taxa de aquecimento de 10°C/min, com patamar intermediário de 500°C por 2 horas para a eliminação do amido de milho e patamar final de 1250°C, 1300°C e 1350°C por 2 horas, conforme Figura 3.3, onde (Temp.x) é o valor da

temperatura de patamar final. Essas temperaturas de sinterização final foram escolhidas em função do trabalho realizado pelo grupo do LABIOMEC, na dissertação da aluna Viviane Silva Gomide (2005).



Figura 3.3 – Representação do processo de sinterização dos corpos de prova.

#### 3.9 Caracterização dos Corpos de Prova sinterizados

Os corpos de prova após sinterização foram preparados para os ensaios e caracterizações: física, microestrutural e mecânica.

#### 3.9.1 Caracterização Física

Para os cálculos de densidade a verde e aparente, porosidade aparente e absorção de água foram utilizados às técnicas baseadas no princípio de Archimedes e feitos as médias e desvios padrões dos 25 corpos de prova de cada composição e temperatura estudada.

#### **3.9.1.1 Densidade Aparente**

As medidas de densidade aparente (DA) foram obtidas por meio da massa seca, ou seja, ao sair da estufa (110°C para eliminação de umidade), massa úmida e imersa em água destilada dos corpos de prova, onde os mesmos ficaram imersos 24 horas em água destilada e secos com um pano úmido para fazer a medida da massa úmida e medido sua massa imersa através de um

dispositivo adaptado para a balança em forma de uma gaiola de inoxidável que fica imersa na água destilada e em seguida colocado o corpo de prova na gaiola, conforme Norma ASTM 15.02 (princípio de Archimedes) e Equação 3.3. Os ensaios foram realizados a 25°C.

$$DA = \frac{M_s}{M_u - M_i} \times \rho_L$$
(3.3)

Onde:

 $M_s$  = massa seca do corpo de prova em 110°C;

 $M_u$  = massa úmida do corpo de prova [g];

 $M_i$  = massa imersa em água destilada do corpo de prova [g];

 $\rho_L$  = densidade da água na temperatura em que foi realizada a medida [g/cm<sup>3</sup>].

Os resultados de densidade aparente são apresentados em termos de porcentagem da densidade teórica (%DT).

#### 3.9.1.2 Porosidade Aparente

As medidas de porosidade aparente (PA) foram obtidas através da técnica baseada no princípio de Archimedes, utilizando a seguinte Equação 3.4.

$$PA = \frac{M_u - M_s}{M_u - M_i} \times 100$$
 (3.4)

Onde:

 $M_u$  = massa úmida do corpo de prova [g];

 $M_i$  = massa imersa em água destilada do corpo de prova [g];

 $M_s$  = massa seca do corpo de prova em 110°C;

Os resultados de porosidade aparente são apresentados em termos de porcentagem da densidade teórica (%DT).

#### 3.9.1.3 Absorção de Água

A absorção de água AA de um corpo de prova está relacionada à sua resistência mecânica, pois, quanto menor a absorção há menos espaço entre as partículas para que a água penetre na peça o que garante uma maior resistência mecânica, sendo calculada através do princípio de Archimedes e Equação 3.5.

$$\mathsf{AA} = \frac{M_u - M_s}{M_s} \ge 100 \tag{3.5}$$

Onde:

 $M_{u}$  = massa úmida do corpo de prova [g];

 $M_i$  = massa imersa em água destilada do corpo de prova [g];

 $M_s$  = massa seca do corpo de prova em 110°C;

Os resultados de absorção de água são apresentados em termos de porcentagem da densidade teórica (%DT).

#### 3.9.2 Caracterização Microestrutural

#### 3.9.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura

Foi realizada a caracterização microestrutural da superfície de fratura das amostras para observar a porosidade obtida através do agente porogênico, utilizando um microscópio eletrônico de varredura (MEV), modelo JEOL (JXA - 840A) do DEMA-FEM-UNICAMP. Para a metalização com ouro das amostras utilizou-se o metalizador *Sputer Coater* (Bal-Tec-SCD 050) com corrente de 40 mA durante 200 segundos, com tensão de operação em 10 kV.

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é fundamental para o estudo da topografia de sólidos e pós, devido à sua capacidade em proporcionar uma profundidade de foco bem superior aos dos microscópios ópticos, além de poder atingir resolução na ordem de nanômetros. Por ter alta resolução e grande profundidade de foco, que permite obter imagens tridimensionais do corpo de prova, esta técnica é muito útil para analisar superfícies de fratura (SILVA, 2011).

O princípio da microscopia eletrônica de varredura baseia-se na focalização de um feixe de elétrons, que pode ser estático ou pode fazer uma varredura pela superfície do corpo de prova. Os tipos de sinais produzidos quando o feixe de elétrons atinge a superfície de um corpo de prova incluem, para o espalhamento elástico: elétrons retro espalhados (*backscattered*); e para espalhamento inelástico: elétrons secundários, elétrons *Auger*, etc. Os elétrons secundários revelam a topografia da superfície do corpo de prova e são os principais responsáveis pela formação da imagem analisada (SILVA, 2011).

#### 3.9.2.2 Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios X

EDS ou Energy Dispersive X-ray Detector, é um acessório acoplado ao microscópio eletrônico de varredura. Quando o feixe de elétrons incide sobre um mineral, os elétrons mais externos dos átomos e os íons constituintes são excitados, mudando de níveis energéticos. Ao retornarem para sua posição inicial, liberam a energia adquirida a qual é emitida em comprimento de onda no espectro de raios X. Um detector instalado na câmara de vácuo do MEV mede a energia associada a esse elétron. Como os elétrons de um determinado átomo possuem energias distintas, é possível, no ponto de incidência do feixe, determinar quais os elementos químicos estão presentes naquele local e assim identificar em instantes qual mineral está sendo observado. O diâmetro reduzido do feixe permite a determinação da composição mineral em amostras de tamanhos muito reduzidos na ordem de 1 µm, porem vai depender de cada equipamento e das condições em que ele se encontra (RODRIGUES, 2008).

#### 3.9.3 Caracterização Mecânica

# 3.9.3.1 Ensaios de resistência a compressão uniaxial e resistência à tração por compressão diametral

Os ensaios de resistência a compressão uniaxial e resistência à tração por compressão diametral dos corpos de prova foram realizados no laboratório de ensaios mecânicos da FEM-UNICAMP, utilizando o equipamento universal de ensaios da marca MTS modelo FlexTest 40 com capacidade máxima de 100kN. O parâmetro utilizado nos ensaios foi: velocidade de 1,0 mm/min. até o inicio do esmagamento do corpo de prova.

Para o tratamento dos dados do ensaio mecânico de compressão foi utilizada a Equação 3.6 para cálculo de resistência à compressão uniaxial e a Equação 2.1 para o cálculo de resistência à tração por compressão diametral (RODRIGUES, 2008).

$$\sigma c = \frac{(4 \times P \times 10^6)}{(\pi \times d^2)}$$
(3.6)

Onde:

 $\sigma c$  = a tensão de compressão axial [MPa],

P = a carga máxima aplicada [N],

d = o diâmetro do corpo de prova [mm].

## 4 **RESULTADOS E DISCUSSÕES**

#### 4.1 Caracterização dos Pós

As Figuras 4.1 e 4.2 mostram os resultados da difração de Raios X da Hidroxiapatita obtida pelo método de precipitação e da Hidroxiapatita comercial. No difratograma de raios-X do material preparado pode-se observar que a Hidroxiapatita foi obtida, devido às posições dos picos principais da difração de raios-X estarem na mesma posição que os picos principais do banco de dados JCPDS (09-0432).



Figura 4.1 - Difratograma de raios-X da hidroxiapatita obtida pelo método de precipitação.



Figura 4.2 - Difratograma de raios-X da hidroxiapatita comercial.

As Figuras 4.3 e 4.4 mostram os resultados da difração de Raios X da Alumina 3000SG e da Alumina 5SG. No difratograma de raios-X do material pode-se observar que as Aluminas doadas pela ALCOA e ALCAN, respectivamente, foram identificadas devido às posições dos picos principais da difração de raios-X estarem na mesma posição que os picos principais do banco de dados JCPDS (43-1484).



Figura 4.3 - Difratograma de raios-X da alumina 3000SG doada pela ALCOA.



Figura 4.4 - Difratograma de raios-X da alumina 5SG doada pela ALCAN.

A análise de fluorescência de raios X (FRX) foi utilizada para determinar a porcentagem dos elementos químicos e impurezas existentes na hidroxiapatita precipitada e comercial, e os resultados foram adequados, sendo a relação Ca/P de 1,67. O cálculo para esta relação teve como base os valores de Ca, P e O fornecidos pela análise de FRX, visto na Tabela 4.1.

**Tabela 4.1** - Composição semi-quantitativos da hidroxiapatita precipitada e comercial, oriundos da análise fluorescência de raios X (FRX).

	HA Precipitada	HA Comercial
Elementos Químicos	(Massa %)	(Massa %)
0	44,00	45,43
Ca	38,00	37,17
Р	17,50	17,02
Sr	0,15	0,08
Si	0,14	0,05
Mg	0,10	0,13
Na	0,04	0,02
Al	0,03	0,05
Fe	0,02	0,02
S	0,01	0,02
Ni	0,01	0,01

As aluminas 3000SG e 5SG doadas pela ALCOA e ALCAN, respectivamente, mostraramse compatíveis com a norma ISO-6474, conforme indicado na Tabela 2.6. A análise de fluorescência de raios X (FRX) teve como resultado uma adequada porcentagem dos elementos químicos e impurezas existentes nas amostras de alumina para que sejam utilizadas como implantes cerâmicos de alumina comerciais, conforme Tabela 4.2.

**Tabela 4.2 -** Composição semi-quantitativos da alumina 3000SG e 5SG oriundos da análisefluorescência de raios X (FRX).

	3000SG	5SG
Elementos Químicos	(Massa %)	(Massa %)
Al	99,8	99,7
Na	0,11	0,07
Fe	0,03	0,03
Ca	0,03	0,07
Si	0,02	0,03
	<u> </u>	

O amido de milho através da análise de fluorescência de raios X (FRX) apresentou uma adequada porcentagem dos elementos químicos e impurezas existentes para a utilização como agente porogênico, possibilitando uma sinterização sem contaminar o restante do material, conforme Tabela 4.3.

 Tabela 4.3 - Composição semi-quantitativos do amido de milho oriundos da análise
 fluorescência de raios X (FRX).

Elementos Químicos	(Massa %)	
0	53,82	
Ca	0,02	
Р	0,05	
Si	0,01	
Mg	0,01	
Na	0,02	
Al	0,01	
S	0,01	

Nota-se que os elementos químicos presentes na composição do amido de milho são os mesmos compostos nas hidroxiapatitas e aluminas, porém com uma porcentagem de massa bem inferior, além do Oxigênio que não influenciará na composição do restante dos materiais.

#### 4.1.1. Análise Granulométrica

Os valores para tamanho médio e a faixa de distribuição das análises granulométrica por difração a laser dos pós podem ser observados na Tabela 4.4 e nos gráficos das Figuras 4.5 a) e b), onde representam a distribuição granulométrica da hidroxiapatita precipitada e comercial, respectivamente, nos gráficos das Figuras 4.6 da alumina a) 3000 SG-ALCOA e b) 5SG-ALCAN e no gráfico da Figura 4.7 do amido de milho.



*Figura 4.5* - Distribuição granulométrica da hidroxiapatita: a) precipitada e b) comercial.



Figura 4.6 - Distribuição granulométrica da alumina: a) 3000 SG -ALCOA e b) 5SG-ALCAN.


Figura 4.7 - Distribuição granulométrica do amido de milho.

Os materiais analisados apresentaram os seguintes diâmetros médios: para a hidroxiapatita: precipitada foi de 10,96  $\mu$ m e comercial foi de 7,84  $\mu$ m, para a alumina: 3000 SG foi de 0,55  $\mu$ m e 5SG foi de 4,56  $\mu$ m e para o amido de milho foi de 12,66  $\mu$ m,

As distribuições bimodais verificadas em alguns gráficos ocorreram, provavelmente, devido a não homogeneidade do material.

Amostras	D (0.1) (µm) <sup>a</sup>	D (0.5) (µm) <sup>b</sup>	D (4.3) (μm) <sup>c</sup> Tamanho médio	D (0.9) (μm) <sup>d</sup>
HA - precipitada	$0,24 \pm 0,06$	$4,81 \pm 1,04$	$10,96 \pm 2,82$	$31,35 \pm 7,6$
HA – comercial	$1,01 \pm 0,26$	$5,28 \pm 1,34$	$7,84 \pm 2,07$	$17,59 \pm 4,30$
Alumina 3000SG	$0,23 \pm 0,06$	$0,39 \pm 0,1$	$0,55 \pm 0,14$	$0,78 \pm 0,22$
Alumina 5SG	$0,27 \pm 0,07$	$4,50 \pm 1,15$	$4,56 \pm 1,15$	$9,14 \pm 2,38$
Amido de milho	$7,87 \pm 2,06$	$12,37 \pm 3,19$	$12,66 \pm 3,19$	$17,93 \pm 4,27$

Tabela 4.4 - Distribuição granulométrica dos tamanhos das partículas dos pós.

<sup>a</sup>D (0.1) - 10% das partículas do pó estão abaixo desse valor.

<sup>b</sup>D (0.5) - 50% das partículas do pó estão abaixo desse valor.

<sup>c</sup>D (4.3) – é o diâmetro médio volumétrico das partículas do pó.

 $^{d}$ D (0.9) – 90% das partículas do pó estão abaixo desse valor.

Através da distribuição granulométrica foi verificado que os materiais utilizados estavam com tamanhos médios próximos, além do valor da alumina 3000SG que apresentou um valor bem inferior, por isso utilizou-se a alumina 5SG por possuir um tamanho de partícula mais próximo à dos demais compósitos, para analisar sua influencia nas propriedades mecânicas e qual o tamanho de partícula seria ideal para a obtenção de implante médico reforçado mecanicamente.

## 4.2 Caracterização Física dos Corpos de Prova

#### 4.2.1 Densidade a Verde

A Tabela 4.5 e as Figuras 4.8, 4.9 e 4.10, apresentam os resultados de densidade à verde dos corpos de prova realizados nas Etapas I, II e III, conforme apresentado na Figura 3.1, conformados por prensagem uniaxial. Os valores são expressos em percentual da densidade teórica de seus compósitos, com a média aritmética e o desvio padrão dos valores adquiridos dos corpos de prova analisados em temperatura ambiente.



**Tabela 4.5** – Valores de densidade a verde (DV) dos corpos de prova (CP) em percentual da densidade teórica (%DT) dos compósitos realizados nas Etapas I, II e III.

*Figura 4.8* - Densidade a verde das amostras da ETAPA I em temperatura ambiente (A) HA comer.(densa), B) HA precip.(densa), C) HA comer.(porosa) e D) HA precip.(porosa)



*Figura 4.9* - Densidade a verde das amostras da ETAPA II em temperatura ambiente (A) HA precip.(densa), B) HA precip.(porosa), C) 1° Comp., D) 2°Comp. e E) 3°Comp.



*Figura 4.10* - Densidade a verde das amostras da ETAPA III em temperatura ambiente (A) HA comer.(densa), B) HA comer.(porosa), C) HA comer.(50/50) e D) HA comer.(7,5 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

Observa-se que em todas as etapas com inclusões de AM e  $Al_2O_3$ , apresentaram valores de densidade à verde de aproximadamente 70% e esta densidade contribuirá na densificação e porosidade dos corpos de prova após sinterização, isso se o objetivo do trabalho fosse utilizar os corpos de prova densos, mas como temos 30% e 50% de agente porogênico misturado na composição, então espera-se que após a sinterização a densidade dos corpos de prova venha a diminuir mostrando que realmente o uso do amido de milho como agente porogênico foi viável.

#### 4.2.2 Densidade Aparente dos Corpos de Prova Sinterizados

Os corpos de prova foram sinterizados em 3 temperaturas diferentes como: 1250°C, 1300°C e 1350°C. Foram utilizadas para analisar o desempenho das amostras, verificar qual a melhor temperatura de sinterização e porcentagem de inclusão de alumina e se realmente a utilização do amido de milho comercial é útil como agente porogênico, sendo caracterizados por medidas de densidade aparente para analisar se houve ou não diminuição da densidade após sinterização e através dos dados obtidos será possível observar se o corpo de prova ficou poroso ou não.

A Tabela 4.6 e Figuras 4.11, 4.12 e 4.13, apresentam os valores obtidos em função dos valores de densidade teórica.

	Densidade Aparente ( DA ) (%)					
Amostras	1250°C	1300°C	1350°C			
	ETAPA I					
HA comer.(densa)	$61,52 \pm 1,35$	$59,41 \pm 3,72$	$62,08 \pm 3,53$			
HA precip (densa)	$69,35 \pm 2,06$	$64,58 \pm 4,40$	$60,00 \pm 2,40$			
HA comer.(porosa)	87,82 ± 1,53	$55,64 \pm 1,66$	$69,82 \pm 2,32$			
HA precip (porosa)	$60,84 \pm 1,55$	$53,88 \pm 1,47$	$61,34 \pm 1,88$			
ETAPA II						
HA precip.(densa)	$69,35 \pm 2,06$	$64,58 \pm 8,40$	$60,00 \pm 2,40$			
HA precip.(porosa)	$60,84 \pm 1,55$	$53,88 \pm 1,47$	$61,34 \pm 1,88$			
1°Comp.	$53,85 \pm 2,71$	$53,13 \pm 5,29$	$69,19 \pm 3,49$			
2°Comp.	$44,75 \pm 5,85$	$42,49 \pm 2,83$	$53,38 \pm 4,03$			
3°Comp.	$37,76 \pm 1,72$	$39,92 \pm 0,67$	$40,85 \pm 1,37$			
ETAPA III						
HA comer.(densa)	$61,52 \pm 1,35$	$59,41 \pm 3,72$	$62,08 \pm 3,53$			
HA comer.(porosa)	87,82 ± 1,53	55,64 ± 1,66	$69,82 \pm 2,32$			
HA comer. (50/50)	$42,54 \pm 1,54$	$48,13 \pm 1,45$	$60,73 \pm 1,21$			
HA comer. (7,5 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	$36,36 \pm 0,94$	$40,22 \pm 1,76$	$41,39 \pm 0,69$			

**Tabela 4.6** – Valores de densidade aparente (DA) dos corpos de prova (CP) em percentual da densidade teórica (%DT) dos compósitos realizados nas Etapas I, II e III.



Figura 4.11 - Densidade aparente das amostras da ETAPA I em diferentes temperaturas de sinterização (A) HA comer.(densa), B) HA precip.(densa), C) HA comer.(porosa) e D) HA precip.(porosa)



*Figura 4.12* - Densidade aparente das amostras da ETAPA II em diferentes temperaturas de sinterização (A) HA precip.(densa), B) HA precip.(porosa), C) 1° Comp., D) 2°Comp.

e E) 3°Comp.



*Figura 4.13* - Densidade aparente das amostras da ETAPA III em diferentes temperaturas de sinterização (A) HA comer.(densa), B) HA comer.(porosa), C) HA comer.(50/50) e D) HA

comer. $(7,5 \text{ Al}_2\text{O}_3)$ 

Observa-se que na ETAPA I o CP que apresentou maior DA foi o HA comer.(Porosa) sinterizado à 1250°C e com menor foi o HA precip.(porosa) sinterizado à 1300°C, comprovando que é viável a sintetização da HA no laboratório, podendo concluir que esse CP possui maior porosidade. Já na ETAPA II o CP com maior DA foi o 1°Comp. sinterizado à 1350°C e com menor foi o 3°Comp. sinterizado à 1250°C, podendo concluir que conforme aumenta-se a porcentagem de inclusão de alumina, a DA tende a diminuir. Na Etapa III o CP com maior DA foi o HA comer.(porosa) e com menor foi o HA comer.(7,5 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), sinterizados à 1250°C respectivamente.

Portanto, concluir-se que é viável a utilização do amido como agente porogênico e o que apresentou menor DA foi o que sofreu ambos os acréscimos de materiais como o da ETAPA III com 50% de AM, 42,5% de hidroxiapatita e 7,5% alumina 5SG sinterizado à 1250° C.

#### 4.2.3 Porosidade Aparente

Conforme analise pelos cálculos de densidade aparente que houve uma diminuição de densidade após sinterização, os corpos de prova foram analisados através da caracterização por porosidade aparente para verificar a porcentagem de porosidade obtida após sinterização em percentual da densidade teórica dos compósitos. A Tabela 4.7 e as Figuras 4.14, 4.15 e 4.16, apresentam os valores obtidos em função dos valores de densidade teórica.

A	Porosidade Aparente (DA)(%)					
Amostras	1250°C 1300°C		1350°C			
	ETAPA I		•			
HA comer.(densa)	$2,64 \pm 1,00$	$0,55 \pm 0,33$	$2,61 \pm 1,49$			
HA precip (densa)	$0,67 \pm 0,28$	$2,81 \pm 1,71$	$1,23 \pm 0,43$			
HA comer.(porosa)	$24,23 \pm 2,00$	$18,50 \pm 1,75$	$16,34 \pm 2,07$			
HA precip (porosa)	$15,57 \pm 0,72$	$13,05 \pm 1,55$	$14,45 \pm 3,47$			
ETAPA II						
HA precip.(densa)	$0,67 \pm 0,28$	$2,81 \pm 1,71$	$1,23 \pm 0,43$			
HA precip.(porosa)	$15,57 \pm 0,72$	$13,05 \pm 1,55$	$14,45 \pm 3,47$			
1°Comp.	$32,08 \pm 2,56$	$20,41 \pm 1,66$	$21,66 \pm 3,96$			
2°Comp.	$33,57 \pm 4,40$	$29,32 \pm 3,95$	$28,94 \pm 4,65$			
3°Comp.	$35,28 \pm 2,12$	$31,86 \pm 0,86$	$30,67 \pm 1,15$			
ETAPA III						
HA comer.(densa)	$2,64 \pm 1,00$	$0,55 \pm 0,33$	$2,61 \pm 1,49$			
HA comer.(porosa)	$24,23 \pm 2,00$	$18,50 \pm 1,75$	$16,34 \pm 2,07$			
HA comer. (50/50)	$32,19 \pm 0,98$	$31,54 \pm 1,41$	$33,04 \pm 1,26$			
HA comer. (7,5 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	$43,87 \pm 0,96$	$45,48 \pm 2,28$	$45,40 \pm 1,36$			

**Tabela 4.7** – Valores de porosidade aparente (PA) dos corpos de prova (CP) em percentual da densidade teórica (%DT) dos compósitos realizados nas Etapas I, II e III.



Figura 4.14 - Porosidade aparente das amostras da ETAPA I em diferentes temperaturas de sinterização (A) HA comer.(densa), B) HA precip.(densa), C) HA comer.(porosa) e D) HA precip.(porosa)



*Figura 4.15* - Porosidade aparente das amostras da ETAPA II em diferentes temperaturas de sinterização (A) HA precip.(densa), B) HA precip.(porosa), C) 1° Comp., D) 2°Comp.

e E) 3°Comp.



Figura 4.16 - Porosidade aparente das amostras da ETAPA III em diferentes temperaturas de sinterização (A) HA comer.(densa), B) HA comer.(porosa), C) HA comer.(50/50) e D) HA comer.(7,5 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

Através da caracterização por PA pode-se confirmar que os corpos de provas analisados por densidade aparente ficaram porosos conforme os resultados obtidos. Observa-se na Etapa I que a hidroxiapatita comercial começa a diminuir seu percentual de porosidade chegando a valores próximos da hidroxiapatita precipitada ao aumentarmos a temperatura de sinterização, mostrando que seus resultados foram próximos uma da outra. Na Etapa II, a adição de inclusões de alumina fez com que os corpos de prova ficassem mais porosos e quanto maior a porcentagem de inclusão, maior o percentual de porosidade aparente.

Na Etapa III mostra que os CP sinterizados nas 3 temperaturas ficaram próximos e confirma a conclusão da DA, onde se trata de que é viável a utilização do amido como agente porogênico, mostrando que ao aumentarmos a porcentagem de amido, o seu percentual de porosidade aumenta.

## 4.2.4 Absorção de Água

Através dos resultados obtidos pela porosidade aparente, foi necessário fazer a caracterização de absorção de água para melhor esclarecimento sobre a porcentagem de porosidade obtida, sabe-se que quanto maior a absorção de água, mais espaço entre as partículas as amostras obtêm, o que garante a confirmação da porosidade nos corpos de prova. A Tabela 4.8 e as Figuras 4.17, 4.18 e 4.19, apresentam os valores obtidos em função dos valores de densidade teórica.

	Absorção de Água ( AA ) (%)						
Amostras	1250°C	1300°C	1350°C				
	ETAPA I						
HA comer.(densa)	$1,36 \pm 0,52$	$0,29 \pm 0,16$	$1,34 \pm 0,79$				
HA precip (densa)	$0,30 \pm 0,12$	$1,38 \pm 0,88$	$0,65 \pm 0,23$				
HA comer.(porosa)	11,64 ± 1,06	$14,00 \pm 0,90$	9,91 ± 1,56				
HA precip (porosa)	$10,80 \pm 0,69$	$10,21 \pm 1,20$	$9,99 \pm 2,63$				
	ETAPA II						
HA precip.(densa)	$0,30 \pm 0,12$	$1,38 \pm 0,88$	$0,65 \pm 0,23$				
HA precip.(porosa)	$10,80 \pm 0,69$	$10,21 \pm 1,20$	$9,99 \pm 2,63$				
<u> </u>	$25,03 \pm 1,43$	$16,21 \pm 1,33$	$13,22 \pm 2,67$				
2°Comp.	$32,18 \pm 6,72$	$29,23 \pm 5,54$	$22,77 \pm 3,83$				
<u> </u>	$39,04 \pm 3,35$ $33,29 \pm 1,29$		$31,35 \pm 2,11$				
ETAPA III							
HA comer.(densa)	$1,36 \pm 0,52$	$0,29 \pm 0,16$	$1,34 \pm 0,79$				
HA comer.(porosa)	$11,64 \pm 1,06$	$14,00 \pm 0,90$	9,91 ± 1,56				
HA comer. (50/50)	$37,25 \pm 1,62$	$32,23 \pm 1,31$	$26,76 \pm 1,28$				
HA comer. (7,5 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	$58,75 \pm 1,58$	$55,21 \pm 4,58$	$53,43 \pm 2,28$				

**Tabela 4.8** – Valores de absorção de água (AA) dos corpos de prova (CP) em percentual da densidade teórica (%DT) dos compósitos realizados nas Etapas I, II e III.



*Figura 4.17* – Absorção de água das amostras da ETAPA I em diferentes temperaturas de sinterização (A) HA comer.(densa), B) HA precip.(densa), C) HA comer.(porosa)

e D) HA precip.(porosa)



Figura 4.18 – Absorção de água das amostras da ETAPA II em diferentes temperaturas de sinterização (A) HA precip.(densa), B) HA precip.(porosa), C) 1° Comp., D) 2°Comp. e E) 3°Comp.



Figura 4.19 – Absorção de água das amostras da ETAPA III em diferentes temperaturas de sinterização (A) HA comer.(densa), B) HA comer.(porosa), C) HA comer.(50/50) e D) HA comer.(7,5 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

Através da caracterização de AA pode-se confirmar que os corpos de provas analisados por porosidade aparente realmente ficaram porosos. Observa-se que os corpos de prova com inclusão de alumina e 50% de amido de milho absorveram mais água do que os outros sem inclusão de alumina e com 30% de amido de milho.

Confirmando a presença de poros e que há espaços entre as partículas para a água penetrar na peça, mostrando que ao aumentarmos à porcentagem em volume de inclusões de alumina a absorção de água também aumenta.

### 4.3 Caracterização Microestrutural dos Corpos de Prova

## 4.3.1 Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios X

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é fundamental para o estudo da topografia de sólidos e pós, devido à sua capacidade em proporcionar uma profundidade de foco bem superior aos dos microscópios ópticos, além de poder atingir resolução na ordem de nanômetros. Por ter alta resolução e grande profundidade de foco, que permite obter imagens tridimensionais do corpo de prova, esta técnica é muito útil para analisar superfícies de fratura (SILVA, 2011).

As imagens das microestruturas dos corpos de prova estudadas podem ser visualizadas nas Figuras 4.20, 4.21 e 4.22, com um aumento de 1000x. Foram selecionadas as imagens com este aumento obtidas pelo MEV dos corpos de prova nomeados de: HA comer.(porosa) e HA precip.(porosa) da Etapa I, 2° Comp. e 3° Comp. da Etapa II e HA comer.(50/50) e HA comer.(7,5 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) da Etapa III por terem sido os únicos a apresentarem uma morfologia com poros arredondados e interconectados e bem distribuída, os outros corpos de prova tiveram valores significativos, porém os valores de porosidade apresentaram inferior ou nulo. Os outros aumentos realizados como: (200, 500, 5000, 10000 e 20000x) apresentaram uma boa visuabilidade dos poros e foi escolhido um aumento para representar melhor estes resultados.

De acordo com as imagens é possível confirmar a obtenção de poros identificados anteriormente pelos cálculos e a utilização do amido de milho comercial como agente porogênico.



*Figura 4.20* – Micrografias obtidas pelo MEV dos corpos de prova sinterizados à 1250°C; a) HA precip.(porosa), b) HA comer.(porosa), c) HA comer.(50/50), d) 2° Comp., e) 3° Comp. e f) HA comer.(7,5 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)



*Figura 4.21* – Micrografias obtidas pelo MEV dos corpos de prova sinterizados à 1300°C; a) HA precip.(porosa), b) HA comer.(porosa), c) HA comer.(50/50), d) 2° Comp., e) 3° Comp. e f) HA comer.(7,5 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)



*Figura 4.22* – Micrografias obtidas pelo MEV dos corpos de prova sinterizados à 1350°C; a) HA precip.(porosa), b) HA comer.(porosa), c) HA comer.(50/50), d) 2° Comp., e) 3° Comp. e f) HA comer.(7,5 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

Foi observado através das imagens realizadas pelo MEV que algumas amostras realmente apresentaram poros em sua estrutura, porém devido os valores das caracterizações físicas serem estatísticos, é possível constatar que as amostras que apresentaram maior porcentagem de porosidade entre as Etapas I, II e III foram as nomeadas de HA comer.(porosa) e 3°comp. sinterizadas à 1250°C; HA comer(50/50) e HA comer.(7,5 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) sinterizadas à 1300 e 1350°C,. A razão para a utilização de cerâmicas porosas é fornecer local para o tecido ósseo crescer e fixar o implante biologicamente conforme os pesquisadores dessa área (KARAGEORGIOU, 2005; KLAWITTER, 1971; WHANG, 1999).

Observou-se também através das caracterizações físicas que as amostras com 7,5% de inclusão de alumina, apresentaram maior índice de porosidade em relação às outras com inclusão e durante os ensaios de porosidade aparente e absorção de água após sinterização eliminavam pó na água destilada. Através desta, foi feito uma MEV com aumento de 1000x e EDS desse pó para que pudesse analisar qual material não estava homogêneo ou fundindo com os outros da composição.

Portanto foram feito esses ensaios no pó da amostra HA comer.(7,5 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) sinterizado à 1250°C, conforme Figura 4.23 e Tabela 4.9.



Figura 4.23 – Micrografia obtida pelo MEV e EDS do pó da amostra HA comer.(7,5 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) sinterizado à 1250°C: a) Imagem com aumento de 1000x e b) Pontos selecionados para a realização do ensaio de EDS.

Spectrum	In stats.	0	Al	Ca	Total
Spectrum 1	Yes	39.16	45.15	15.69	100.00
Spectrum 2	Yes	47.52	34.44	18.04	100.00
Spectrum 3	Yes	58.10	36.90	5.00	100.00
Spectrum 4	Yes	35.13	47.68	17.19	100.00
Mean		44.98	41.04	13.98	100.00
Std. deviation		10.16	6.37	6.07	
Max.		58.10	47.68	18.04	
Min.		35.13	34.44	5.00	

Tabela 4.9 – Elementos químicos do resíduo analisado após sinterização.

Observa-se que a maior porcentagem de elementos químicos encontrada foi de Al e O, comprovando que o pó existente era de  $Al_2O_3$ . Portanto pode-se concluir que a alumina não participou da sinterização, ou seja, sua temperatura de sinterização é em aproximadamente 1600°C, com isso ela não chegou a sinterizar junto com os demais compósitos.

## 4.4 Caracterização Mecânica dos Corpos de Prova

#### 4.4.1 Resistência a compressão uniaxial

Nos ensaios de compressão, os corpos de prova são submetidos a uma força axial, distribuída de modo uniforme em toda a seção transversal do corpo de prova. O ensaio pode ser executado com uma prensa universal, com a adaptação de duas placas lisas – uma fixa e outra móvel. É entre elas que o corpo de prova é apoiado e mantido firme durante a compressão.

Através da caracterização mecânica por resistência a compressão uniaxial é possível analisar qual o corpo de prova que apresentou melhor resistência mecânica e observar se a inclusão da alumina teve efeito conforme planejado. A Tabela 4.10 e as Figuras 4.24, 4.25 e 4.26, apresentam os resultados de tensão de compressão uniaxial ( $\sigma$ c) em [MPa], em média aritméticas e seus desvios padrões.

Amostras	Compressão Uniaxial σc [MPa]						
Amostras	1250°C	1300°C	1350°C				
	ETAPA I		•				
HA comer.(densa)	$30,60 \pm 0,14$	$28,56 \pm 4,70$	$43,88 \pm 7,10$				
HA precip (densa)	$31,02 \pm 0,13$	$31,53 \pm 4,61$	$44,66 \pm 6,45$				
HA comer.(porosa)	$23,99 \pm 3,40$	$24,09 \pm 1,33$	$30,66 \pm 6,05$				
HA precip (porosa)	$27,92 \pm 2,15$	$26,07 \pm 5,71$	$36,85 \pm 5,22$				
ETAPA II							
HA precip.(densa)	$31,02 \pm 0,13$	$31,53 \pm 4,61$	$44,66 \pm 6,45$				
HA precip.(porosa)	$27,92 \pm 2,15$	$26,07 \pm 5,71$	$36,85 \pm 5,22$				
1°Comp.	$16,52 \pm 1,77$	$26,92 \pm 3,19$	$34,24 \pm 3,85$				
2°Comp.	$3,41 \pm 0,33$	$4,66 \pm 0,53$	$7,75 \pm 1,81$				
3°Comp.	$4,79 \pm 0,23$	$6,22 \pm 0,46$	$8,30 \pm 0,10$				
ETAPA III							
HA comer.(densa)	$30,60 \pm 0,14$	$28,56 \pm 4,70$	$43,88 \pm 7,10$				
HA comer.(porosa)	$23,99 \pm 3,40$	$24,09 \pm 1,33$	$30,66 \pm 6,05$				
HA comer. (50/50)	$13,27 \pm 2,18$	$13,15 \pm 3,24$	$19,03 \pm 5,09$				
HA comer. (7,5 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	$4,35 \pm 0,40$	$4,10 \pm 0,42$	$3,64 \pm 0,90$				

**Tabela 4.10** – Valores de tensão de compressão uniaxial ( $\sigma$ c) em [MPa].



Figura 4.24 – Tensão de compressão uniaxial das amostras da ETAPA I em diferentes temperaturas de sinterização (A) HA comer.(densa), B) HA precip.(densa), C) HA comer.(porosa) e D) HA precip.(porosa)



*Figura 4.25* – Tensão de compressão uniaxial das amostras da ETAPA II em diferentes temperaturas de sinterização (A) HA precip.(densa), B) HA precip.(porosa), C) 1° Comp., D) 2°Comp. e E) 3°Comp.



Figura 4.26 – Tensão de compressão uniaxial das amostras da ETAPA III em diferentes temperaturas de sinterização (A) HA comer.(densa), B) HA comer.(porosa), C) HA comer.(50/50) e D) HA comer.(7,5 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

Os resultados foram considerados inesperados, pois foi gerada uma expectativa que os compósitos com inclusões de alumina apresentassem uma melhor resistência mecânica, porém Tamai *et al.* (2002) reportaram que resistência à compressão de *scaffolds* de HA aumenta significativamente (por exemplo, de ~ 10 para ~30 MPa) devido ao crescimento do tecido ósseo *in vivo*. E um *scaffold* com uma resistência mecânica semelhante à do osso não deve ser necessária, pois a formação do tecido ósseo *in vivo* no interior deste criaria um biocompósito, aumentando significamente a resistência do *scaffold* com o tempo (JONES, 2003).

De acordo com Chen *et al.* (2006), uma resistência mecânica entre 0,3 - 0,4 MPa é suficiente para um manuseio satisfatório do *scaffold*. Contudo, deve possuir ao menos uma resistência mecânica e tenacidade à fratura suficiente para permitir que este seja adequadamente manuseado, portanto, os *scaffolds* aqui obtidos estão ente 5 – 10 MPa e mostra que esta entre os conceitos estudados por esses pesquisadores.

#### 4.4.2 Resistência à tração por compressão diametral

O ensaio de resistência à tração por compressão diametral consistiu na aplicação de um carregamento de compressão nas amostras cilíndricas, aplicado em planos paralelos, diametralmente opostos. Esta configuração de carga gerou um plano de tensões de tração, razoavelmente uniforme no plano perpendicular ao da aplicação da carga. A resistência à tração foi calculada através da força de ruptura das amostras utilizando a equação 2.1(SILVA, 2011). A Tabela 4.11 e as Figuras 4.27, 4.28 e 4.29, apresentam os resultados de tensão de compressão diametral ou tração (σtc) dos corpos de prova em [MPa], em médias aritméticas e seus desvios padrões.

A mostras	Compressão Diametral ou Tração $\sigma$ tc [MPa]					
Amostras	1250°C 1300°C		1350°C			
	ETAPA I					
HA comer.(densa)	$9,02 \pm 0,35$	8,20 ± 2,05	8,46 ± 0,11			
HA precip (densa)	$9,59 \pm 1,29$	8,96 ± 1,96	8,29 ± 1,30			
HA comer.(porosa)	7,78 ± 0,63	8,04 ± 0,61	6,33 ± 0,85			
HA precip (porosa)	8,16 ± 0,98	8,49 ± 0,70	7,65 ± 1,12			
ETAPA II						
HA precip.(densa)	$9,59 \pm 1,29$	8,96 ± 1,96	8,29 ± 1,30			
HA precip.(porosa)	8,16 ± 0,98	8,49 ± 0,70	7,65 ± 1,12			
1°Comp.	4,84 ± 0,68	5,17 ± 0,65	$7,02 \pm 0,89$			
2°Comp.	3,84 ± 0,84	3,75 ± 0,78	$6,62 \pm 0,76$			
3°Comp.	2,54 ± 0,43	1,94 ±0,11	4,85 ± 0,96			
ETAPA III						
HA comer.(densa)	$9,02 \pm 0,35$	8,20 ± 2,05	8,46 ± 0,11			
HA comer.(porosa)	7,78 ± 0,63	8,04 ± 0,61	$6,33 \pm 0,85$			
HA comer. (50/50)	6,01 ± 0,09	5,87 ± 0,11	$3,90 \pm 0,66$			
HA comer. (7,5 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	0,95 ± 0,05	0,81 ± 0,10	1,66 ± 0,24			

**Tabela 4.11** – Valores de tensão de compressão diametral ou tração (σtc) em [MPa].



*Figura 4.27* – Tensão de compressão diametral ou tração das amostras da ETAPA I em diferentes temperaturas de sinterização (A) HA comer.(densa), B) HA precip.(densa),

C) HA comer.(porosa) e D) HA precip.(porosa)



Figura 4.28 – Tensão de compressão diametral ou tração das amostras da ETAPA II em diferentes temperaturas de sinterização (A) HA precip.(densa), B) HA precip.(porosa),
C) 1° Comp., D) 2°Comp. e E) 3°Comp.



Figura 4.29 – Tensão de compressão diametral ou tração das amostras da ETAPA III em diferentes temperaturas de sinterização (A) HA comer.(densa), B) HA comer.(porosa),
C) HA comer.(50/50) e D) HA comer.(7,5 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

Observa-se através da resistência a compressão uniaxial e à tração por compressão diametral, que a hidroxiapatita obtida pelo método de precipitação foi viável por possuir resultados próximos a da hidroxiapatita comercial e as amostras que apresentaram as menores resistências mecânicas foram os de maior porcentagem de inclusão de alumina e amido de milho provando que a adição do amido de milho contribui para o aumento de porosidade.

### 4.5 Efeito da adição de TiO<sub>2</sub> no lugar da Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Como alternativa para explicar os resultados obtidos dos compósitos estudados, foi feito uma composição com inclusão de 7,5% de TiO<sub>2</sub> na HA com 50% de amido de milho sinterizada à 1350°C. A TiO<sub>2</sub> comercial adquirido pela Vetec - Brasil, possui uma temperatura de sinterização de aproximadamente 1400°C e esta temperatura está próxima das temperaturas de sinterização utilizadas nesse trabalho. Para realizar as comparações necessárias foi realizado alguns ensaios e caracterizações nessa amostra.

Foi realizado o ensaio de fluorescência de raios X para a TiO<sub>2</sub>, conforme Tabela 4.12, onde a análise de fluorescência de raios X (FRX) foi utilizada para determinar a porcentagem dos elementos químicos e impurezas existentes na TiO<sub>2</sub>.

Elementos Químicos	(Massa %)
TiO <sub>2</sub>	95,08
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,58
SiO <sub>2</sub>	1,11
Na <sub>2</sub> O	0,12
SO <sub>3</sub>	0,03
CaO	0,03
$P_2O_5$	0,02

 Tabela 4.12 - Resultados semi-quantitativos da titânia comercial, oriundos da análise

 fluorescência de raios X (FRX).

Para comparar a influência da titânia com a alumina nos corpos de prova foi necessário fazer um ensaio de distribuição granulométrica, onde os valores para tamanho médio e a faixa de distribuição das análises granulométrica por difração a laser do pó pode ser observado na Tabela 4.13 e no gráfico da Figura 4.30.

Observa-se que o pó apresentou o diâmetro médio de 0,40 µm e está bem menor que o tamanho encontrado na alumina 3000 SG que foi de 0,55 µm e na 5SG que foi de 4,56 µm.



Figura 4.30 - Distribuição granulométrica da titânia.

Tabela 4.13 - Distribuição granulométrica dos tamanhos das partículas do pó.

Amostras	D (0.1) (µm) <sup>a</sup>	D (0.5) (µm) <sup>b</sup>	D (4.3) (µm) <sup>c</sup> Tamanho médio	D (0.9) (μm) <sup>d</sup>		
Titânia (TiO <sub>2</sub> )	$0,25 \pm 0,06$	$0,37 \pm 0,1$	$0,40 \pm 0,1$	$0,58 \pm 0,16$		

<sup>a</sup>D (0.1) – 10% das partículas do pó estão abaixo desse valor.

<sup>b</sup>D (0.5) – 50% das partículas do pó estão abaixo desse valor.

<sup>c</sup>D (4.3) – é o diâmetro médio volumétrico das partículas do pó.

 $^{d}$ D (0.9) – 90% das partículas do pó estão abaixo desse valor.

Os ensaios de caracterizações físicas através do princípio de Arquimedes, Mecânica e Microestrutural foram realizados para compará-los com os já obtidos da composição com 7,5% de inclusão de  $Al_2O_3$ , conforme Tabela 4.14 e Figura 4.31, Tabela 4.15 e Figura 4.32 e Figura 4.33, respectivamente, mostrando se a temperatura de sinterização e o tamanho de partícula do material influenciam em suas propriedades mecânicas.

Tabela 4.14	_	Comparação	das	caracterizações	físicas	da	alumina	com	a	titânia
sinterizadas à 1350°C.										

Amostras	RL (%)	PA (%)	AA (%)	DA (%)	DV (%)
HA comer. (7,5 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	$10,84 \pm 0,46$	$45,40 \pm 1,36$	$3,43 \pm 2,28$	41,39 ± 0,69	$77,89 \pm 0,78$
HA comer. (7,5 TiO <sub>2</sub> )	$24,84 \pm 0,16$	18,83 ± 1,84	12,99 ± 1,54	$70,52 \pm 2,46$	75,81 ± 0,76

- RL Retração Linear
- PA Porosidade Aparente
- AA Absorção de Água
- DA Densidade Aparente
- DV Densidade à Verde



Figura 4.31 – Caracterizações físicas da alumina e titânia sinterizadas à 1350°C (A) RL-Retração
Linear, B) PA-Porosidade Aparente, C) AA-Absorção de Água,
D) DA-Densidade Aparente e E) DV-Densidade à Verde.

**Tabela 4.15** – Comparação das caracterizações mecânicas da alumina com a titânia sinterizadas à 1350°C.

Amostras	Compressão Uniaxial σc [MPa]	Compressão Diametral ou Tração σtc [MPa]
HA comer. (7,5 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	$3,64 \pm 0,90$	$1,66 \pm 0,24$
HA comer. (7.5 TiO <sub>2</sub> )	$2,55 \pm 0,60$	$3,17 \pm 0,45$



Figura 4.32 – Caracterizações mecânicas da alumina e titânia sinterizadas à 1350°C
 (A) Compressão uniaxial e B) Compressão diametral ou tração.



*Figura 4.33* – Micrografia obtida pelo MEV do corpo de prova com inclusão de  $TiO_2$  sinterizado à 1350°C.

Através desses ensaios foi observado que o compósito com inclusão de  $TiO_2$  não eliminou pó durante os ensaios feitos com água destilada, comprovando sua sinterização e homogenização com os demais materiais, apresentou uma pequena porcentagem de porosidade e sua resistência mecânica a tração foi maior, comprovando que para combinar porosidade com resistência mecânica alta, deve-se utilizar compósitos com temperaturas de sinterização próxima da matriz.

# **5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA PRÓXIMOS TRABALHOS**

- O método de precipitação utilizado para a obtenção da hidroxiapatita sintetizada foi adequado, devido às posições dos picos da DRX estarem na mesma posição que os picos do banco de dados JCPDS (09-0432). Através da análise de FRX mostrou-se que a relação Ca/P era de 1,67, confirmando a presença da hidroxiapatita. Mostrando ser um processo simples, econômico e de fácil execução.

- Pode-se observar através das caracterizações feitas na ETAPA I, que a HA precipitada e comercial possuem resistência mecânica, percentual de porosidade e tamanho de partícula muito próximos, mostrando que é viável sintetizar a HA no laboratório devido o custo de uma comercial, atendendo aos objetivos do trabalho.

- As aluminas doadas pela ALCOA e ALCAN foram sintetizadas, devido às posições dos picos da DRX estarem na mesma posição que os picos do banco de dados JCPDS (43-1484). Através da analise de FRX mostrou-se que estavam compatíveis com a norma ISO-6474 para que fossem utilizadas como implantes cerâmicos de alumina comerciais, tendo uma boa porcentagem dos elementos químicos e impurezas existentes.

- Após a sinterização e caracterizações físicas foi possível observar a obtenção de blocos porosos de HA através da utilização do amido de milho comercial como agente porogênico.

- Foi observado através das imagens realizadas pelo MEV que algumas amostras realmente apresentaram poros em sua estrutura, porém devido os valores das caracterizações físicas serem estatísticos, é possível constatar que as amostras que apresentaram maior porcentagem de porosidade entre as Etapas I, II e III foram as nomeadas de HA comer.(porosa) e 3°comp. sinterizadas à 1250°C; HA comer(50/50) e HA comer.(7,5 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) sinterizadas à 1300 e 1350°C,.

- Observou-se também através da avaliação da porosidade aparente, que as amostras com 7,5% de inclusão de alumina, apresentaram maior índice de porosidade em relação às outras com inclusão e durante os ensaios de porosidade aparente e absorção de água após sinterização eliminavam pó na água destilada. Através do MEV e EDS feitos nesse pó para que pudesse analisar qual material não estava homogêneo ou sinterizado com os outros da composição foi identificado a maior porcentagem de alumina, ou seja, sua temperatura de sinterização é aproximadamente 1600°C, e com isso ela não chegou a sinterizar com os outros componentes.

- Através do ensaio de caracterização mecânica por resistência a compressão uniaxial e resistência à tração por compressão diametral, os resultados foram considerados inesperados, pois foi gerada uma expectativa que os compósitos com inclusões de alumina apresentassem uma melhor resistência mecânica, porém os *scaffolds* aqui obtidos estão ente 5 – 10 MPa e mostra que esta entre os conceitos estudados por alguns pesquisadores, onde consta que um *scaffold* deve possuir ao menos uma resistência mecânica e tenacidade à fratura suficiente para permitir que este seja adequadamente manuseado. As amostras que apresentaram as menores resistências mecânicas foram as de maior porcentagem de inclusão de alumina e amido de milho sinterizadas à 1250°C provando que a adição do amido de milho contribui para o aumento de porosidade.

- O compósito com inclusão de TiO<sub>2</sub> não eliminou pó durante os ensaios feitos com água destilada, comprovando sua sinterização e homogenização com os demais materiais, apresentou uma pequena porcentagem de porosidade e sua resistência mecânica a tração foi maior, comprovando que para combinar porosidade com resistência mecânica alta, deve-se utilizar compósitos com temperaturas de sinterização próxima da matriz.

### 5.1 Trabalhos Futuros

- Estudar o uso do amido de milho na formação de gel em água, permitindo um bom controle da porosidade do produto final, considerando sua expansão no meio aquoso antes da sinterização para comparar os resultados com os obtidos nesse trabalho.

- Utilizar um aditivo na mistura dos compósitos, para proporcionar uma maior homogeneidade entre os pós e também comparar os resultados com os obtidos nesse trabalho.

- Utilizar maiores porcentagem de inclusão de alumina, como 10, 15 e 20%, para que possamos observar quando ela começa a influenciar na resistência mecânica do corpo de prova.

- Estudar a possibilidade de aumentar uma das temperaturas ou utilizar a alumina Sumitomo que sinteriza à 1380°C.

- Avaliar a distribuição da porosidade dos Scaffolds através da Microtomografia.

- Analisar a possibilidade de utilizar o  $TiO_2$  no lugar da  $Al_2O_3$  com as porcentagens estudadas.

- Verificar, a viabilidade da utilização destes compósitos como biomaterial através da avaliação de biocampatibilidade e bioatividade, através de ensaios *in vitro* e *in vivo*.

84

## **Referências**

AFONSO, A.S. Interacção entre biomateriais e tecido ósseo. Tese de Doutorado em Medicina Dentária – Universidade do Porto, Porto, 1998.

AGRAWAL, C.M.; RAY, R.B..Biodegradable polymeric scaffolds for musculoskeletal tissue engineering. Journal of Biomedical Materials Research, v.55, n.2, p. 141-151, 2001.

AOKI, H. Transactions JWRI 1988, 17, 107.

AOKI, H. Science and medical applications of hydroxyapatite. 1 ed. Tokyo: JAAS, 1991.

BOCH, P.; NIÈPCE, J. C. Ceramic Materials: Processes, properties and Applications. London : ISTE, 2007.

BRAUN, J. H., A BAIDINS, R. E. MARGANSKI, Progress in organic coating, p.105, 1992.

CAMILO, C.C. Escafoldes para implantes ósseos em alumina/hidroxiapatita/biovidro: análise mecânica e in vitro. 2006. 145f. Dissertação de Mestrado em Engenharia Mecânica, -Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006

CARTER, C. BARRY, NORTON, M. GRANT., Ceramic Materials: Science and Engineering, **New York: Spring Business Media**, LLC, 2007.

CARVALHO, C.R.C. Microfabricação de Arcabouços para Engenharia de Tecidos por Litografia Macia. Dissertação (Mestrado)– Universidade Estadual de Campinas-Campinas,2002.

CASAGRANDE, L. Aplicação de princípios de engenharia tecidual no estudo da diferenciação de células – tronco pulpares. Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul – Porto Alegre, 2008

CELÍ, T. A.; NEIDE A. Embriologia e Histologia, Grupo de Estudos e Pesquisa em Meio Ambiente (GEMA) e Valeologia; **Apostila de Histologia**, Concórdia – SC, 2005.

CHEN, Q. Z.; THOMPSON, I.D.; BOCCACCINI, A.R.; 45S5 Bioglass®-derived glass-ceramic scaffolds for bone tissue engineering. **Biomaterials**, v.27, p.2414-2425, 2006.

CHIANG, Y. M., BIRNIE III, D., KINGERY, W. D., Physical Ceramics – Principles for Ceramic Science and Engineering, **New York: Jon Wiley and Sons**, 544p, 1997.

CHOONG, C.; TRIFFIT, J.T.; CUI, Z.F.; Polycaprolactone scaffolds for bone tissue engineering: effects of a calcium phosphate coating layer on osteogenic cells, **Trans IChemE: Food and Bioproduct Processing**. v. 82C, p 117-125, 2004.

CONSTANTINO, V. R. L; ARAKI, K; SILVA, D. O.; OLIVEIRA, W. Preparação de compostos de alumínio a partir da bauxita: considerações sobre alguns aspectos envolvidos em um experimento didático; **Química Nova**, V. 25; n. 3; p. 490-498, 2002.

CROVACE, M. C.; **Obtenção de estruturas porosas altamente bioativas via sinterização do biosilicato.** Dissertação de Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2009.

DE LIMA, S. A. **Síntese e caracterização de pós nanoestruturados de hidroxiapatita**, IV Congresso Latino Americano de Órgãos Artificiais e Biomateriais. 2008.

FABRI, M.; CELOTTI, G. C.; RAVAGLIOLI, A. Hydroxiapatite-Based Prous Aggregates: Physico-Chemical Nature, Structure, Texture and Architecture. **Biomaterials**, v.16, p. 225, 1995.

GABRIELLI, M.A.C., *et al.* Avaliação de um complexo de hidroxiapatita/colágeno como material para aumento de contorno ósseo em implantes subperiosteais. **Estudo histológico em ratos: Rev. Odontol.** UNESP – SP, 28(2): 345 – 358, 1999.

GAO, L.; WANG, H.Z.; HONG, J. S.; MIYAMOTO, H.; MIYAMOTO, K.; NISHIKAWA, Y. AND TORRE S. D. D. L. Mechanical properties and microestructure of nano SiC Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composites densified by spark plasma sintering. *J. Eur. Ceram. Soc.*, v.19, p. 609-613,1999.

GALDINO, A.G. Caracterização de *Scaffolds* de Hidroxiapatita-Titânia (HA-Tio<sub>2</sub>)
Produzidos pelo Método da Esponja Polimérica para Uso em Engenharia Tecidual Óssea,
tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas - Campinas: 119 p., 2011.

GOMIDE, V.S. **Desenvolvimento e caracterização mecânica de compósitos hidroxiapatitazircônia, hidroxiapatita-alumina e hidroxiapatita-titânia para fins biomédicos.** Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual de Campinas - Campinas: 142p., 2005.

GRIFFITH, L.G. Emerging design principles in biomaterials and scaffolds for tissue engineering. Ann N Y Acad Sci; 961:83-95, 2002.

HARRIS, L.D.; KIM, B-S.; MOONEY, D.J. Open pore biodegradable matrices with gas foaming. Journal of Biomedical Materials Research. v. 42, n. 3, p. 396-402, 1998.

HENCH, L.L.; WILSON, J. Introduction to bioceramics. Singapore: Word Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., p. 1-15., 1993.

HENCH, L. L. Bioceramics. Journal of American Ceramic Society, v.81, n. 7, p. 1705, 1998.

HULBERT, S. F.; COOKE, F. W. Biomed. Mater. Symp., 4, 1, 1970.

JONES, J.; HENCH, L.L. Regeneration of trabecular bone using porous ceramics. Current Opinion in Solid State and Materials Science, v.7, p.301-307, 2003.

KAIGLER, D.; MOONEY, D. Tissue engineering's impact on dentistry. **J. Dent. Educ**. v. 65, n. 5, p. 456-465, 2001.

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

KAWACHI, E.Y., *et al.* Biocerâmicas: Tendências e Perspectivas de uma Área Interdisciplinar, Química Nova, IQ/UNICAMP- SP, 2000.

KLAWITTER, J. J.; HULBERT, S.F., "Application of porous ceramics for the attachment of load – bearing internal orthopedic applications", **Journal of Biomedical Materials Research Symposium**, v. 2, n. 161, 1971.

KREIDER, J.M.; STEVEN, A.G. Trabecular boné mechanical properties in patients with fragility fractures. Clin Orthop relat res., p. 1955 – 1963, 2009.

KRIEGER, S. **Biocerâmica - Fundamentos de Mineralogia Aplicada.** Instituto de Geociências, USP – SP, 2003.

KUTZ, M. Standard Handbook of Biomedical Engineering and Design. s.l. : McGraw-Hill Professional, 0071449337, 2002

LANGER, R. Tissue Engineering, Molecular Therapy. v. 1, pp. 12., 2000.

LANZA, R. P., LANGER, R., VACANTI, J. **Principles of Tissue Engineering.** 2 ed., Academic Press, 2000.

LE GEROZ, R. Z.; LE GEROZ, J., P. Dense Hydroxyapatite in Handbook of Bioactive Ceramics. CRC Press, v. II, 1990.

LEMOS, A. F., FERREIRA, J. M. F. Porous Bioactive Calcium Carbonate Implants Processed by Starch Consolidation. **Materials Science and Engineering C**, n<sup>o</sup>. 11, pp. 35 – 40., 2000.

LEMOS, A.F.; FERREIRA, J.M.F. Novo Método de Preparação de Corpos Macroporosos de Cordierite. In: Anais do 45° Congresso Brasileiro de Cerâmica, Florianópolis – SC, 2001

LEONG, K.F.; CHEANG, C.M.; CHUA, C.K. Solid freeform fabrication of three-dimensional scaffolds for engineering replacement tissues and organs. **Biomaterials**, v.24, n.13, p.3262-3278, 2003.

LIU, D. M. Porous Hydroxyapatite Bioceramcs. In: Trans Tech Publications. (Ed.) **Porous Ceramic Materials**. Switzerland: Trans Tech Publications, p. 209, 1996.

LOGEART-AVRAMOGLOU, D. *et. al.* Engineering bone: challenges and obstacles. Journal of Cellular and Molecular Medicine, v.9, n.1, p.72-84, 2007.

LOBERTO, A.; *et al.* Sinterização. A Metalurgia do Pó – Alternativa econômica com menor impacto ambiental. Grupo Setorial de Metalurgia do Pó.; p. 209 – 211, 2009.

MAIA, A.O.G. Sinterização de nanopartículas de NiO por gelatina comestível. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Ceará - Fortaleza:, 116p., 2005.

MIKOS, A.G.; SARAKINOS, G.; LEITE, S.M.; VACANTI, J.P.; LANGER, R. Laminated three-dimensional biodegradable foams for use in tissue engineering. **Biomaterials**. v. 14, p. 323-330, 1993.

MONARETTI, F. H. Estudo de método e técnicas de manufatura de corpos porosos estruturais para engenharia de tecidos. 2005. 92f. Dissertação de Mestrado em Engenharia Mecânica, - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2005.

MURPHY, W.L.; KOHN, D.H.; MOONEY, D.J. Growth of bone-like mineral within porous poly(lactide-co-glycolide) scaffolds in vitro. **Journal of Biomedical Materials Research**, v. 50, p. 50-58, 2000.
NAG, M.; BASAK, P.; MANORAMA, S. V. Low-Temperature hydrothermal synthesis of phasepure rutile titania nanocrystals: Time temperature tuning of morphology and photocatalytic activity. *Materials Research Bulletin*, 42, pp.1691-1704, 2007.

NOGUEIRA, R.E.F.Q., **Processing and Properties of Moulded Alumina Bodies**, Thesis (Doctorate of Philosophy) – Department of Materials Technology, Brunel University, England, 1992.

OH, S. T.; TAJIMA, K. AND ANDO, M. Strengthening of porous alumina by pulse electric current sintering and nanocomposite processing. *J. Am. Cerm. Soc.*, v.83[5], p.1314-1316, 2000.

PADILHA, A. F. **Materiais de Engenharia-Microestrutura e propriedades**, Editora HEMUS, Curitiba-PR, Cap.1, p.21-22, 2000.

PARK, J.B. *Biomaterials: an introduction*, Plenum Press, New York, p 4, 1992.

PIERRI, J. J.; MAESTRELLI, S. C.; PALLONE, E. M. J. A; TOMASI, R. Dispersão de nanopartículas de  $ZrO_2$  visando produção de nanocompósitos de  $ZrO_2$  em matriz de  $Al_2O_3$ , **Cerâmica 51**, p.8-12, 2005.

RAMAY, H. R.; ZHANG, M. Preparation of porous hidroxyapatite scaffolds by combination of the gelcasting and polymer sponge methods. **Biomaterials**, v. 24, p. 3293- 3302, 2003.

RATNER, B. D., HOFFMAN, A. S., SCHOEN, F. J., LEMONS, J. E. Biomaterials science: an introduction to materials in medicine. Academic Press, 1996.

RAVAGLIOLI, A.; KRAJEWSKI, A. *Bioceramics:* Materials properties applications. New York: Chapman & Hall, 1992.

RIGO, E. C. DA S. Efeito das condições de precipitação sobre as características físico químicas da hidroxiapatita, Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de São Carlos, UFSCAR. 1995.

RODAN, G.A. Introduction to bone biology. Bone; 13: S3-S6, 1992.

RODRIGUES, L. R. Síntese e caracterização de hidroxiapatita e titânia nanoestruturadas para a fabricação de compósitos, Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas – SP, 2008.

RODRIGUES-LORENZO, L.M.; VALLET-REGI, M.; FERREIRA, J.M.F. Fabrication of porous hydroxyapatite bodies by a new direct consolidation method: starch consolidation. Journal of Biomedical Materials Research, v.60, n.2, p.232-240, 2002.

RUBIN, J.P.; YAREMCHUK, M.J. Complications and toxicities of implantable biomaterials used in facial reconstructive and aesthetic surgery: a comprehensive review of the literature. **Plastic and Reconstructive Surgery**, v.100, n.5, p.1336-1353, 1997.

SANTOS, L.A. Desenvolvimento de Cimento de Fosfato de Cálcio Reforçado por Fibras par Uso na Área Médico- Odontológica, Tese de Doutorado em Engenharia Mecânica - Universidade Estadual de Campinas, Campinas - SP, 2002.

SEPÚLVEDA, P. Gelcasting Foams for Porous Ceramics. American Ceramic Society Bulletin, v.76, n. 10, p. 61, 1997.

SIKKAVITSAS, V.I. *et al.* Influence of the *in vitro* culture period on the in vivo performance of cell/titanium bone tissue-engineered constructs using a rat cranial size defect model. **Journal of Biomedical Materials Research A**, v.67, n.3, p.944-951, 2003.

SILVA, M. C.; THIRÉ, R. M. S. M.; PITA, V. J. R. R.; CARVALHO, C. W. P.; ANDRADE, C.
T. Processamento de Amido de Milho em Câmara de Mistura, Ciênc. Tecnol. Aliment.,
Campinas, 24 (2): 303 – 310, 2004.

SILVA, M.H.P. *et al.* Porous glass reinforced hydroxyapatite materials produced with diferente organic additives. **Journal of Non-crystaline Solids,** v.304, n.1-2, p.286-292, 2002.

SILVA, L.C., *et al.* Síntese da hidroxiapatita na presença de amido.: **32º Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química (SBQ)** – Fortaleza – CE, 2009.

SILVA, K.L. **Obtenção de nanocompósitos de alumina-zircônia para aplicação como biomaterial.** Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual de Campinas - Campinas-SP, 2011.

SILVEIRA, C.B.; ESCOBAR, J.A.; *et al.* D. Decomposição térmica de espumas de poliuretano para fabricação de vitrocerâmica celular de Li2O-ZrO2-SiO2-Al2O3 (LZSA). **Quim. Nova**, Vol. 30, No. 5, 1104-1107, 2007.

SOARES, G.D.A.; ZAVAGLIA, C.A.C.; *et al.* Materiais avançados para saúde médicoodontológica. **Materiais Avançados 2010-2022.** Brasília – DF, CGEE, p. 297- 321, 2010a.

SOARES, M.M. Membro da International Association of Oral & Maxillofacial Surgery. Disponível em: <<u>http://www.biomateriais.com.br/telas/artigos</u>>. Acesso em: 24 de Abr. 2010b.

SOUZA, E.A.; DUQUE, J.G.S.; KUBOTA, L.; MENESES, C.T. Synthesis and characterization of NiO and NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles obtained by a sucrose-based route. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, 68, 594–599, 2007.

STUDART, A.R. *et al.* Processing routes to macroporous ceramics: a review. Journal of the American Ceramic Society, v. 89, n.6, p.1771-1789, 2006.

TAMAI, N. *et. al.* Novel hydroxyapatite ceramics with na interconnective porous structure inhibit superior osteoconduction in vivo. **Journal of Biomedical Materials Research**, v.59, p.110-117, 2002.

TANCRED, D. C.; CARR, A.J.; MCCORMACK, B.A.O.; Development of a new synthetic boné graft. Journal of Materials Science: Materials in Medicine, v.9, n.12, p.819-823, 2004.

TROMBINI, V. Sinterização e Propriedades de Nanocompósitos de Matriz de Alumina. Tese de Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2006.

VALLET-REGÍ, M.; RODRÍGUEZ-LORENZO, L.M.; SALINAS, A.J. Synthesis and Characterisation of Calcium Deficient Apatite. Solid State Ionics v.101-103, p.1279-1285, 1997.

VAN DEN DOLDER, J. et al. Bone tissue reconstruction using titanium fiber mesh combined with rat bone marrow stromal cells. **Biomaterials**, v.24, n.0, p.1745-1750, 2003.

VAN VLACK, L. H. **Propriedades dos Materiais Cerâmicos**, Editora Edgard Blucher, S. Paulo, Brasil, p. 220. 1973.

VOLKMER, T. M.; Obtenção e Caracterização de Hidroxiapatita Porosa pelo método *Gelcasting* de Espumas para uso como Implantes, Dissertação (Mestrado) -Universidade Federal do Rio Grande do Sul – Porto Alegre – Brasil, 2006.

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

WAKE, M.C.; PATRICK, C.W.; J.R. MIKOS, A.G. Pore morphology effects on the fibrovascular tissue growth in porous polymer substrates. **Cell Transplant**; 3(4):339-343, 1994.

WEBER, F. H.; COLLARES-QUEIROZ, F. P.; CHANG, Y. K. Caracterização físico-química, reológica, morfológica e térmica dos amidos de milho normal, ceroso e com alto teor de amilose. **Ciênc. Tecnol. Aliment.**, Campinas, 29 (4): 748-753, 2009.

WILLIAMS, D.F.Compatibility of Implant Materials, Sector Pub. Ltd., Ed.1976, London, 1976.

WILLIAMS, D.F. **Consensus and definitions in biomateriais.** In: Putter C, DeLange GL, Groot K, et al., eds. Advances in Biomateriais - Implant Materials in Biofunction, vol 8. Amsterdam: Elsevier Science Publishers; 11-16, 1988.

WILLIAMS, D.F.; BLACK, J.; DOHERTY, P.J. **Second consensus conference on definitions in biomateriais.** In: Doherty PJ, Williams RL, Williams DF, et al., eds. Advances in Biomateriais: Biomaterial-Tissue Interfaces, vol 10. Amsterdam: Elsevier Science Publishers; 525-533, 1992.

WHANG, K., *et al.*, " Engineering bone regeneration with bioabsorbable scaffolds with novel microarchitecture", **Tissue Engineering**, v. 5, n. 35, 1999.

YANG, L. *et al.* Preparation of porous hydroxyapatite ceramics with starch additives. **The Transactions of Nonferrous Metals Society of Chine,** v.15, n.2, p.257-260, 2005.

YOUNG, A., *et al.*, Gelcasting of Alumina. **Journal of American Ceramic Society**, v. 74, n. 3, p. 3349-52, 1991.

ZUN GAHR, K. H. **Sliding Wear of Ceramic- Ceramic**, Ceramic- Steel and Steel- Steel Pairs in Lubricated and Unlubricated Contact. Wear, v. 133, p. 1-22, 1989.

## Anexo A – Trabalhos Publicados

Trabalhos completos publicados em anais de congressos

SILVA, L. A. J.; GALDINO, A. G. S.; CARDOSO, G. B. C.; ZAVAGLIA, C. A. C. Caracterização do compósito poroso HA-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> utilizando amido de milho como agente porogênico.. *In: 55° Congresso Brasileiro de Cerâmica*, 2011, Porto de Galinhas. Anais do 55° Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2011. v.1.

SILVA, L. A. J.; GALDINO, A. G. S.; CARDOSO, G. B. C.; ZAVAGLIA, C. A. C. Characterization of Hydroxyapatite Scaffold using corn starch as porous agent. *In: COBEM* 2011 - 21st International Congress of Mechanical Engineering, 2011, NATAL - RN. 21st International Congress of Mechanical Engineering, 2011

Resumos expandidos publicados em anais de congressos

SILVA, L. A. J.; GALDINO, A. G. S.; ZAVAGLIA, C. A. C. Obtenção de blocos porosos de hidroxiapatita utilizando amido de milho como meio poroso. *In: ENEBI 2011 - 3º Encontro Nacional de Engenharia Biomecânica*, 2011, Foz do Iguaçu. 3º Encontro Nacional de Engenharia Biomecânica, 2011.