

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE A REDAÇÃO FINAL DA
TESE DEFENDIDA POR Viviane Silva
Gomide E APROVADA
PELA COMISSÃO JULGADORA EM 25.1.02.1.2005

Cecília A. C. Zavaglia
ORIENTADOR

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

Profa. Cecília A. C. Zavaglia
Dep. Eng. Materials F.E.M.
UNICAMP I.F. 07010-6

DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA DE
COMPÓSITOS HIDROXIAPATITA-ZIRCÔNIA, HIDROXIAPATITA-ALUMINA E
HIDROXIAPATITA-TITÂNIA PARA FINS BIOMÉDICOS.

Autora: Viviane Silva Gomide

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Cecília Amélia de Carvalho Zavaglia

02/2005

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA DE
COMPÓSITOS HIDROXIAPATITA-ZIRCÔNIA, HIDROXIAPATITA-ALUMINA E
HIDROXIAPATITA-TITÂNIA PARA FINS BIOMÉDICOS**

Autora: Viviane Silva Gomide

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Cecília Amélia de Carvalho Zavaglia

Curso: Engenharia Mecânica

Área de Concentração: Materiais e Processos de Fabricação

UNIDADE BC
 Nº CHAMADA UNICAMP
G 586d
 V _____ EX _____
 TOMBO BC/ 64843
 PROC 16.100086-05
 C _____ B _____
 PREÇO 11.00
 DATA 21/07/05
 Nº CPD 016.12358518

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

Gomide, Viviane Silva
 G586e d Desenvolvimento e caracterização mecânica de
 compósitos hidroxipatita-zircônia, hidroxipatita-
 alumina e hidroxipatita-titânia para fins biomédicos /
 Viviane Silva Gomide. --Campinas, SP: [s.n.], 2005.

Orientador: Cecília Amélia de Carvalho Zavaglia.
 Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de
 Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica.

1. Engenharia biomédica. 2. Hidroxipatita. 3.
 Materiais compostos. 4. Materiais biomédicos. Óxido
 zircônio. I. Zavaglia, Cecília Amélia de Carvalho. II.
 Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de
 Engenharia Mecânica. III. Título.

Título em Inglês: Development and characterization mechanics of composites
 hydroxyapatite-zirconia, hydroxyapatite-alumina and hydroxyapatite-
 titania for biomedical ends.

Palavras-chave em Inglês: Engineering biomedical, Hydroxyapatite, Composite
 materials, Biomedical materials e Zirconium oxide

Área de concentração: Materiais e Processos de Fabricação

Titulação: Mestre em Engenharia Mecânica

Banca examinadora: Célia Marina Alvarenga Freire e Carlos Alberto Fortulan

Data da defesa: 25/02/2005

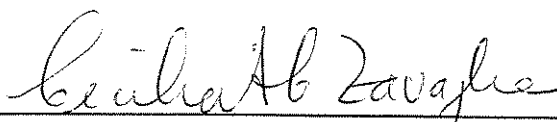
**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA DE
COMPÓSITOS HIDROXIAPATITA-ZIRCÔNIA, HIDROXIAPATITA-ALUMINA E
HIDROXIAPATITA-TITÂNIA PARA FINS BIOMÉDICOS.**

Autora: Viviane Silva Gomide

Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Cecília Amélia de Carvalho Zavaglia



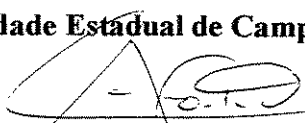
Prof^ª. Dr^ª. Cecília A. C. Zavaglia, Presidente

Universidade Estadual de Campinas – FEM



Prof^ª. Dr^ª. Célia Marina Alvarenga Freire

Universidade Estadual de Campinas – FEM



Prof Dr. Carlos Alberto Fortulan

Universidade de São Paulo-EESC

Campinas, 25 de fevereiro de 2005.

Dedico,

**Ao meu querido e amado irmão
Flávio Silva Gomide (in memorian) e
à Ana Carolina Portilho Gomide.**

Agradecimentos

À Profa. Dra. Cecília Amélia de Carvalho Zavaglia, pela alegria, amizade, confiança, oportunidade de fazer o mestrado e principalmente por me abrir várias portas.

Às Professoras Dras. Eliana C. S. Rigo e Ruth H. G. A. Kiminami da UFSCar pela amizade e colaboração.

Ao Prof Dr Carlos Alberto Fortulan pelo apoio, amizade, confiança, paciência e orientação em algumas etapas deste trabalho, principalmente no processamento dos pós cerâmicos.

Aos Professores Drs Lisandro Pavie Cardoso, Rubens Caram Júnior, Necésio Gomes Costa e Sérgio Tonini Button pelo apoio técnico.

Aos queridos amigos do Labiomec: Emília, Alberto, Mariana Motisuke, Samuel, Carmo, Renan, Adriana e em especial a Vanessa, minha co-orientadora!

Aos queridos técnicos Claudenete, Fábio Gatamorta, Sérgio, Maurício, José Luis, Rita, Raquel do SIFEM e Kelly; sem vocês nada seria possível.

Aos alunos de pós-graduação que me ajudaram: Zé Du, Elias Fagury, Célio, Natal, Fabiana e em especial Antonio Teodoro Dutra Júnior.

Aos amigos secretários Daniel, Sônia, Ana Paula, Verinha, Alessandra, Marlene (\$) e Regininha.

Ao Instituto de Física da Unicamp, em especial aos técnicos Carlos Salles Lambert, Adelino e Cleuza.

Publicações

GOMIDE, V.S., PADOIN, C.F., ZAVAGLIA, C.A.C., *Compósitos hidroxiapatita-zircônia: Preparação e caracterização para preenchimento de defeitos maxilofaciais*. III Congresso Nacional de Engenharia Mecânica- Belém- Pará, 10 a 13 de agosto de 2004.

GOMIDE, V.S., FAGURY-NETO.E, MENEZEZ, R.R, ZAVAGLIA, C.A.C., *Processamento do compósito cerâmica-cerâmica (zircônia-hidroxiapatita) para aplicação em implante craniomaxilofacial*. 48 ° Congresso Brasileiro de Cerâmica, Curitiba-PR -28 a 1 de junho de 2004.

GOMIDE, V.S., ZAVAGLIA, C.A.C., *Estudo da porosidade do compósito zircônia-hidroxiapatita através da análise por MEV para aplicação em implante craniomaxilofacial*. III Congresso Latino Americano de Órgãos Artificiais e Biomateriais. Campinas –SP -27 a 30 de julho de 2004.

GOMIDE, V.S., FAGURY-NETO.E, ZAVAGLIA, C.A.C. Estudo da utilização do dispersante cerâmico Darvan-C no processamento da α - alumina e do compósito biocerâmico hidroxiapatita-zircônia. Congresso em Ciência de Materiais do Mercosul, Joinville-SC, 24 a 27 de setembro de 2004.

GOMIDE, V.S., ZAVAGLIA, C.A.C., BERMUDEZ, O.C, *Análise da resistência mecânica do compósito TiO_2 – Hidroxiapatita para fins biomédicos*. Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Porto Alegre – RS, 28 a 2 de dezembro de 2004.

GOMIDE, V.S., FAGURY,.E.N, ZAVAGLIA, C.A.C. Estudo da utilização do dispersante cerâmico Darvan-C no processamento da α - alumina e do compósito biocerâmico hidroxiapatita-zircônia; Revista Eletrônica Matéria (em editoração).

Abstract

GOMIDE, Viviane Silva, *Development and Characterization mechanics of composites hydroxyapatite-zirconia, hydroxyapatite-alumina and hydroxyapatite-titania for biomedical ends*, Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2005. 142p. Dissertação (Mestrado).

There is a growing demand of materials that make the remodeling and reconstruction of bone parts possible. Reconstruction of defects of the skull after trauma, tumor or infection is indicated for aesthetic reasons and for protection of internal structures. Different materials have been used for this purpose and all of them must be evaluated as for their stability in physiological environments and mechanical strength. The main objective of this work is to develop biomaterials for use in fulfilling of bone defects. The hydroxyapatite, similar bioactive ceramics to the mineral part of the tissue bone, is a material that could be used for this purpose. However, this ceramics possess decreases tenacity to the breaking and resistance mechanics the compression. With the purpose to get more adequate materials for bone restorations and craniomaxilofacials implantations associates had been hydroxyapatite gotten in the laboratory of ceramic materials of the DEMA-FEM-UNICAMP, particles of three ceramics bioinert, zirconia, alumina and titania, in the ratios of 30%, 40% and 50% in weight for each composition. The composites obtained and sintered were characterized by particles size measure, Scanning Electronic Microscopy, X Rays Difratometry and Spectroscopy of Fluorescence of X Rays and had its apparent densities and apparent porosity determined by the assay of Archimedes. Some mechanical properties as compressive strength, hardness and tenacity to the breaking had been performed. The composites that had general behavior had been better chosen for continuity of the work (assays "*in vitro*" and "*in vivo*").

Key Words: biomedical applications, bioceramics, composites, hydroxyapatite, biomaterials.

Resumo

GOMIDE, Viviane Silva, *Desenvolvimento e Caracterização mecânica de compósitos hidroxiapatita-zircônia, hidroxiapatita-titânia e hidroxiapatita-alumina para fins biomédicos*, Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2005. 142p. Dissertação (Mestrado).

Existe uma crescente demanda de materiais que possibilitam a remodelação e reconstrução de partes ósseas. A indicação de biomateriais para reconstrução dos defeitos cranianos depois do trauma, tumor ou infecção, ocorre devido a razões estéticas e proteção de estruturas intracraniais. Várias técnicas cirúrgicas vários materiais já foram utilizados na confecção dessas próteses crâniomaxilofaciais, mas é importante avaliar o comportamento desse material quanto à estabilidade fisiológica e resistência mecânica. O objetivo principal deste trabalho é desenvolver biomateriais para uso em preenchimento de defeitos ósseos. A hidroxiapatita, cerâmica bioativa semelhante à parte mineral do tecido ósseo, é um material que poderia ser utilizado para essa finalidade. Porém, essa cerâmica possui baixas tenacidade à fratura e resistência mecânica à compressão. Com a finalidade de obter materiais mais adequados para restaurações ósseas e implantes craniomaxilofaciais, foram associadas a hidroxiapatita obtida no laboratório de materiais cerâmicos do DEMA-FEM-UNICAMP, partículas de reforço de três cerâmicas: zircônia, alumina e titânia, nas proporções de 30,40 e 50% em peso para cada composição. Os compósitos obtidos e sinterizados foram caracterizados por medida de tamanho de partículas, Microscopia Eletrônica de Varredura, Difração de Raios X e Espectroscopia de Fluorescência de Raios X e tiveram suas densidades aparentes, densidades teóricas, absorção de água, volumes aparentes e porosidades aparentes determinadas pelo ensaio de Archimedes. Algumas propriedades mecânicas como resistência à compressão, dureza e tenacidade à fratura foram determinadas. Os compósitos que tiveram melhor comportamento geral foram escolhidos para continuidade do trabalho (ensaios “*in vitro*” e “*in vivo*”).

Palavras-chave: aplicações biomédicas, biocerâmicas, compósitos, hidroxiapatita, biomateriais.

Aos meus queridos amigos Oscar Bermudez, por “tentar” me ensinar como ser uma pesquisadora nota 10; À Fabi, pela amizade incondicional e muito obrigada também as amigas de balada: Márcia, Lilica, Samanta, Rosane, Iara e Emiliane; sem vocês a vida não teria graça!!!

E por fim, agradeço à família Gomide e Oliveira pelo apoio, aos meus queridos pais, avós, Madrinha Rosana e Beatriz, Afonso Peluso, aos primos mineiros de Campinas: Letícia, Lúcio, Leandro, Raíssa e Ramon, minha eterna gratidão.

À FAPESP pelo apoio financeiro e por ser uma instituição séria que se preocupa com o desenvolvimento da ciência no Brasil.

À Universidade Estadual de Campinas por ser pública, gratuita e de qualidade.

Índice

	Lista de Figuras	v
	Lista de Tabelas	vii
	Nomenclatura	viii
	Abreviações	ix
1	Introdução	1
	1.1 Objetivos	4
	1.2 Justificativa	4
2	Revisão da Literatura	6
	2.1 Origem dos biomateriais	7
	2.2 Biomateriais	9
	2.3 Biocompatibilidade e biofuncionalidade	9
	2.4 Desenvolvimento e importância dos biomateriais	10
	2.5 Tipos de biomateriais	11
	2.6 Biocerâmicas	12
	2.7 Hidroxiapatita: similaridade com o tecido ósseo	14
	2.8 Métodos de síntese de hidroxiapatita	16
	2.9 Outras biocerâmicas	18
	2.9.1 Zircônia	18
	2.9.2 Alumina	22
	2.9.3 Titânia	26
	2.10 Processamento cerâmico	27
	2.10.1 Característica dos pós para prensagem	27
	2.10.2 Mecânica de compactação	29
	2.10.3 Sinterização –Aspectos teóricos	31
		33
	2.11 Resistência Mecânica	33
	2.11.1 Propriedades Mecânicas	35

2.1.1.1	Microdureza Vickers	35
2.1.1.2	Tenacidade à fratura	37
2.1.1.3	Resistência à compressão e resistência à tração por compressão diametral	38
2.12	Cranioplastia	40
	Anátomo-patologia dos traumas agudos	41
3	Materiais e Métodos	46
3.1	Materiais utilizados	47
3.1.1	Pós cerâmicos	
3.1.1.1	Zircônia	47
3.1.1.2	Alumina	47
3.1.1.3	Titania	47
3.1.2	Métodos de síntese de hidroxiapatita	47
3.1.2.1	Método de síntese de hidroxiapatita segundo Bavaresco	47
3.1.2.2	Método de síntese de hidroxiapatita segundo Padoin	48
3.1.3	aditivos	49
3.2	Caracterização dos pós cerâmicos	49
3.2.1	Difratometria de Raios X	49
3.2.2	Espectroscopia de Fluorescência de Raios X	51
3.2.3	Análise Granulométrica	53
3.2.4	Microscopia Eletrônica de Varredura	54
3.3	Processamento cerâmico	55
3.3.1	Moagem	55
3.3.1.1	Moagem em moinho de bolas	55
3.3.1.2	Moagem em moinho Attritor	55
3.3.1.3	Moagem em moinho vibrador	55
3.3.2	Secagem dos pós cerâmicos	55
3.3.3	Desaglomeração	57
3.3.4	Preparação da Barbotina	58
3.3.5	Conformação dos corpos-de-prova (prensagem uniaxial e isostática)	58
		60
3.3.6	Sinterização	62

3.3.7	Preparação das amostras (lixamento e polimento)	62
3.4	Caracterização da microestrutura e propriedades dos materiais sinterizados	62
3.4.1	Avaliação das propriedades físicas	63
3.4.1.1	Cálculo da densidade e porosidade de fratura através do método de Archimedes	63
3.4.1.2	Avaliação da superfície de fratura dos compósitos através Microscopia Eletrônica de Varredura	63
3.5	Caracterização das propriedades Mecânicas	64
3.5.1	Determinação dos valores de Microdureza Vickers	64
3.5.2	Determinação da tenacidade á fratura pelo método de impressão Vickers	64
3.5.3	Microscopia Ótica das amostras para verificação das indentações e trincas	65
3.5.4	Ensaio de compressão e compressão diametral	65
3.5.5	Cálculo da resistência à tração por compressão diametral	65
		66
4	Resultados e Discussões	
4.1	Caracterização dos pós cerâmicos	67
4.1.1	Síntese de hidroxiapatita (discussão dos dois métodos)	67
4.1.2	Moagem dos materiais	68
4.1.2.1	Tamanho de partícula	68
4.1.3	Processamento cerâmico dos compósitos	68
4.1.4	Prensagem uniaxial e isostática	72
4.1.5	Sinterização	73
4.2	Avaliação das propriedades físicas dos compósitos	74
4.2.1	Espectroscopia de Fluorescência de Raios X	76
4.2.2	Microscopia Eletrônica de Varredura (análise da superfície de fratura)	76
4.2.3	Difração de Raios X: identificação de fases cristalinas	77
4.3	Caracterização e Determinação das propriedades do material sinterizado	82
4.3.1	Composições analisadas	86
4.3.2	Porcentagem de absorção de água e porosidade aparente dos	86

corpos-de-prova	
4.3.3 Volume aparente, densidade teórica e densidade aparente dos corpos-de-prova	86
4.4 Propriedades Mecânicas	89
4.4.1 Valores de Microdureza Vickers	91
4.4.2 Valores de Resistência à compressão	91
4.4.3 Cálculo da resistência à tração por compressão diametral	94
4.4.4 Valores de tenacidade à fratura	96
	97
5 Conclusões	101
Sugestões para Trabalhos Futuros	103
Referências Bibliográficas	104
Anexo I	114
Anexo II	118
Anexo III	120

Lista de figuras

Figura 2.1: A estrutura da hidroxiapatita-célula unitária	15
Figura 2.2: Estrutura monoclinica da zircônia	19
Figura 2.3: Estrutura tetragonal da zircônia	20
Figura 2.4: Gráfico temperatura versus % de fase tetragonal da zircônia	21
Figura 2.5: Crânio submetido a várias forças que cada osso suporta	28
Figura 2.6: (a) Origem da deformação: querubismo;(b)Falha óssea:parte lateral do crânio;(c)Fraturas e afundamento do crânio; d)Lesão proveniente de acidente com arma de fogo; (e)Tumor facial	29
Figura 2.7: Compactação de esferas finas no interstício de partículas grosseiras	32
Figura 2.8: Forças normais e tangenciais nos contatos entre partículas	33
Figura 2.9: Alterações microestruturais durante a compactação	34
Figura 2.10: Defeitos nos compactos prensados a seco	35
Figura 2.11: Fluxograma geral do processo de sinterização	36
Figura 2.12: Ilustração do penetrador e da impressão Vickers	40
Figura 2.13: Corpo-de-prova submetido à uma força axial para dentro, distribuídos de forma uniforme em toda área transversal do corpo-de-prova	43
Figura 2.14: Corpo-de-prova submetido à uma força axial para dentro, distribuídos de forma uniforme em toda área diametral do corpo-de-prova	44
Figura 3.1: Fluxograma do desenvolvimento experimental do trabalho	45
Figura 3.2: Feixe incidente sobre uma linha de átomos igualmente espaçados	49
Figura 3.3: Obtenção do intervalo interatômico que mede $\frac{1}{2}$ do comprimento de onda	49
Figura 3.4: Esquema do equipamento de Espectroscopia de Fluorescência de Raios X	52
Figura 3.5: Equipamento de medida de tamanho de partículas (Mastersizer S)	53
Figura 3.6: Moinho de bolas	56

Figura 3.7: Moinho Attritor	57
Figura 3.8: Moinho Vibrador	58
Figura 3.9: Prensa uniaxial	60
Figura 3.10: Prensa isostática	60
Figura 4.1: Medida de tamanho de partículas da HAp . (a) antes da moagem; (b) depois da moagem	68
Figura 4.2: Medida de tamanho de partículas da ZrO_2 . (a) antes da moagem; (b) depois da moagem	68
Figura 4.3: Medida de tamanho de partículas da Al_2O_3	69
Figura 4.4: Medida de tamanho de partículas da titânia. (a) antes da moagem; (b) depois da moagem	70
Figura 4.5: Difratomogramas da HAp mostrando a variação dos picos com o aumento da temperatura de sinterização	73
Figura 4.6: Comparação da HAp padrão com a HAp sinterizada à 1500°C. a) difratograma padrão; b) difratograma à temperatura de sinterização de 1500°C	74
Figura 4.7: Micrografias da superfície de fratura do compósito HAp/30% ZrO_2 . a) aumento original de 2500X; (b) aumento original de 5000X	77

Figura 4. 8: Micrografias da superfície de fratura do compósito HAp/40%ZrO₂. (c) 77 aumento original de 2500X; (d) aumento original de 5000X

Figura 4. 9: Micrografias da superfície de fratura do compósito HAp/50%ZrO₂. (e) 78 aumento original de 2500X; (f) aumento original de 5000X

Figura 4.10: Micrografias da superfície de fratura do compósito HAp/30%Al₂O₃. (g) 78 aumento original de 2500X; (h) aumento original de 5000X

Figura 4.11: Micrografias da superfície de fratura do compósito HAp/40%Al₂O₃. (i) 79 aumento original de 2500X; (j) aumento original de 5000X

Figura 4.12: Micrografias da superfície de fratura do compósito HAp/50%Al₂O₃. (l) 79 aumento original de 2500X; (m) aumento original de 5000X

Figura 4.13: Micrografias da superfície de fratura do compósito HAp/30%TiO₂. (n) 80 aumento original de 2500X; (o) aumento original de 5000X

Figura 4.14: Micrografias da superfície de fratura do compósito HAp/40%TiO₂. (p) 80 aumento original de 2500X; (q) aumento original de 5000X

Figura 4.15: Micrografias da superfície de fratura do compósito HAp/50%TiO₂. (r) 80 aumento original de 2500X; (s) aumento original de 5000X

Figura 4.16: Difrátogramas dos compósitos 30, 40 e 50% ZrO₂ respectivamente 82 sinterizados a 1200°C

Figura 4.17: Difrátogramas dos compósitos 30, 40 e 50% Al₂O₃ respectivamente 83 sinterizados a 1200°C

Figura 4.18: Difrátogramas dos compósitos 30, 40 e 50% TiO₂ respectivamente 84 sinterizados a 1200°C

Figura 4.19: Exemplo de indentação obtida com carga de 0,3 kgf por Microdureza 93 Vickers

Figura 4.20: Trinca obtida por impressão Vickers do compósito 30% TiO₂/HAp 99

Lista de tabelas

Tabela 2.1: Propriedades das matérias-primas segundo a NBR-ISSO 6474 e ASTM F 603-83	21
Tabela 2.2: Propriedades dos biomateriais comerciais de alumina e o padrão da ISO- 6474	24
Tabela 4.1: Temperaturas de fusão e patamar de sinterização dos materiais estudados	75
Tabela 4.2: Resultados semi-quantitativos dos compósitos HAp/ZrO ₂ por Fluorescência de Raios X	75
Tabela 4.3: Resultados semi-quantitativos dos compósitos HAp/Al ₂ O ₃ por Fluorescência de Raios X	76
Tabela 4.4: Resultados semi-quantitativos dos compósitos HAp/TiO ₂ por Fluorescência de Raios X	76
Tabela 4.5: Porcentagem de porosidade de cada compósito estudado	81
Tabela 4.6: Resultados do ensaio de Archimedes para uma média de 5 amostras (ASTM c 373-88) dos compósitos HAp/ZrO ₂ , HAp/Al ₂ O ₃ , HAp/TiO ₂	87
Tabela 4.7: Valores obtidos para os compósitos HAp/ZrO ₂ , HAp/Al ₂ O ₃ , HAp/TiO ₂ : Volume aparente, Densidade aparente e Densidade teórica	89
Tabela 4.8: Valores de Microdureza Vickers para os compósitos HAp/ZrO ₂ , HAp/Al ₂ O ₃ e HAp/TiO ₂	89
Tabela 4.9: Limites de resistência mecânica a compressão, encontrados na literatura para os materiais puros (MPa)	94
Tabela 4.10: Valores experimentais da resistência mecânica à compressão dos compósitos HAp/ZrO ₂ , HAp/Al ₂ O ₃ , HAp/TiO ₂	94
Tabela 4.11: Valores experimentais da resistência mecânica à tração por compressão diametral dos compósitos HAp/ZrO ₂ , HAp/Al ₂ O ₃ , HAp/TiO ₂	96
Tabela 4.12: Tenacidade à fratura dos compósitos HAp/ZrO ₂ , HAp/Al ₂ O ₃ , HAp/TiO ₂ em MPa.m ^{0.5}	97
Tabela 4.13: Valores obtidos da razão c/a para identificação dos tipos de trincas	98

Nomenclatura

N - Newtons

µm – Micrometro

kgf – Kilograma força

°C – Graus Celsius

HV - Dureza Vickers

MPa – Mega Pascal

m – metro

kg – kilograma

g – grama

cm - centímetro

mm - milímetro

G - aceleração da gravidade

ml -mililitro

R\$ - fator monetário brasileiro (reais)

kV - Kilovolts

nm - nanômetro

mA - miliampère

rpm - rotações por minuto

s - segundos

t - toneladas

Ø - diâmetro

- mesh

Abreviações

a.C - antes de Cristo

ABIMO - Associação Brasileira da indústria de Artigos e Equipamentos Médicos

Al₂O₃-Alumina

ASTM - American Society for Testing and Materials

Ca/P – Razão cálcio/fósforo

Ca₅(PO₄)₃OH – Hidroxiapatita

CEAT - Centro de Referência Nacional para Assistência à Saúde do Trabalhador em Transporte

CenPRA - Centro de Pesquisas Renato Archer

d.C - depois de Cristo

DEMA - Departamento de Materiais

FDA-Food and Drug Administration

FEM - Faculdade de Engenharia Mecânica

HAp – Hidroxiapatita

HDPE - Polietileno de alta densidade

IFGW - Instituto de Física Gleb Wataghin

IPEN - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares

ISO - international Standards Organization

ITDS- International Trade Data System

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura

Mg – PSZ - Zircônia Parcialmente Estabilizada com Magnésia

MTS – Equipamento de ensaio universal

OM – Microscopia óptica

PARE - Programa de Redução de Acidentes de Estrada

ParqTec- Parque de Alta Tecnologia de São Carlos

PROMED - Prototipagem Rápida na Medicina

PSZ- Zircônia parcialmente estabilizada

PVAI – Poli (álcool vinílico)

SEM – Microscopia Eletrônica de Varredura

SUS - Sistema Único de Saúde

TiO₂-Titânia

TZP- Zircônia tetragonal policristalina

UNICAMP - Universidade Estadual de Campinas

USP-EESC - Universidade de São Paulo- Escola de Engenharia de São Carlos

Y – TZP - Zircônia tetragonal estabilizada com yttria

Y-PSZ- Zircônia parcialmente estabilizada com yttria

Y-TZP- Zircônia tetragonal policristalina estabilizada com yttria

ZrO₂-Zircônia

Capítulo 1

Introdução

A indicação para reconstrução dos defeitos cranianos depois do trauma, tumor ou infecção ocorre devido a razões estéticas e proteção de estruturas intracraniais. Existem várias técnicas e materiais usados na confecção dessas próteses, mas deve-se avaliar o comportamento desse material quanto à estabilidade em ambiente fisiológico e resistência mecânica.

A literatura internacional mostra que 45% dos acidentes de trânsito que envolvam motorista e acompanhante, resultam em fraturas e lacerações faciais (JACOBSON, 1994). Esses traumas são geralmente provocados pelo impacto dos ocupantes dos bancos dianteiros com ou sem cintos de segurança de três pontos, contra o pára-brisas, painel e coluna de direção, e são indicados como primeira ou segunda razão mais comum para mortes em acidentes automobilísticos (LUO, GOLDSMITH, 1991, JACOBSON, 1994, PEDDER *et al*, 1994, VIANO, 1994).

No Brasil os índices oficiais do Ministério da Justiça fornecidos pelo PARE-CEAT (Programa de Redução de Acidentes de Estrada-Centro de Referência Nacional para Assistência à saúde do Trabalhador em Transporte), estimam em 1.000.000 de acidentes de trânsito por ano resultando em 25.000 mortos e 350.000 feridos sendo que 60% destes permanecem com seqüelas incapacitantes (ABIMO, 2001; ITDS, 2001).

Levantamentos de acidentes nos Estados Unidos estimam que anualmente 1.000.000 de pessoas requerem hospitalização com lesões agudas na cabeça. Cerca de 200.000 resultam em trauma cerebral e 175.000 de fraturas e lacerações graves da face, correspondendo de 44.6 a 61.7% do custo social total de traumas relacionados aos acidentes de veículos motorizados, estimando-se entre 26.8 e 37 bilhões de dólares por ano, e resultam em 34.000 mortes e 27.000 incapacitados permanentes por ano (BRESSIANI, 2002).

As lesões crânio-faciais mais graves são aquelas que envolvem fraturas (lineares, esmagamentos e basilares) e que requerem, geralmente, tratamento cirúrgico através de osteossínteses que utilizem implantes (fios metálicos flexíveis e rígidos, parafusos, placas-parafuso,

fixadores externos, material de preenchimento, próteses articulares, etc) ou tutores externos, nem sempre com resultados satisfatórios devido às inúmeras dificuldades técnicas e problemas mecânicos e biológicos associados (BOS *et al*, 1987, KLOTCH, GILLILAND, 1987, KROON, 1991, MJOR, 1985, RUBIN, 1983).

Existem várias técnicas e materiais usados na confecção dessas próteses e deve-se avaliar o comportamento desses materiais quanto à estabilidade em ambiente fisiológico e resistência mecânica.

Materiais metálicos, resinas acrílicas e implantes autógenos ainda são usados nas cirurgias, mas a necessidade de substituição desses materiais é crescente, pois muitos problemas estão associados a esse tipo de implante (DUMBLENTON, 1975). Alguns destes problemas são as reações do antígeno ao corpo estranho: irritação, infecção e reabsorção do osso. Pesquisadores ainda estão procurando o material mais adequado para a cranioplastia. Um novo paradigma surgiu com o desenvolvimento das biocerâmicas. Hoje em dia especificamente são projetadas algumas biocerâmicas com propriedades mecânicas aceitáveis no caso de reparação de ossos, pois estas se integram bem como tecido ósseo vivo, estimulando seu crescimento.

As cerâmicas utilizadas como biomateriais normalmente são de baixa densidade e podem ser preparadas com de alta porosidade, que são utilizadas em casos em que o paciente precisa de enxertos que acelerem a recuperação do tecido removido ou danificado. Isso ocorre porque a porosidade, de tamanho controlado, do material permite que o tecido invada os poros, ocorrendo a osseointegração. Um exemplo dessa cerâmica é a hidroxiapatita. Outros tipos de biocerâmicas aplicadas são aquelas de alta densidade, geralmente de baixa porosidade, que são utilizadas devido a maior resistência mecânica. Normalmente são aplicadas em reconstrução de cabeça de fêmur, que apresentam boa resistência ao desgaste, à compressão e possuem inércia química. Um exemplo é a alumina densa policristalina, que é utilizada principalmente como ponto de apoio de carga em próteses de quadril e implantes dentais (implantes intra-ósseos para fixação de dentes artificiais), em função da combinação da resistência à corrosão, boa biocompatibilidade, alta resistência à abrasão e alta resistência mecânica à compressão.

A hidroxiapatita ocupa posição de destaque por sua larga aplicação no campo da medicina e odontologia, como um substituto ósseo e revestimento de implantes dentários. Dependendo de sua pureza, a HAp pode suportar aquecimentos superiores a 1200°C, sem se decompor, podendo também ser moldado como a maioria dos materiais cerâmicos com relativa facilidade. Como a maioria das cerâmicas, a hidroxiapatita é frágil e apresenta baixa tenacidade à fratura. Uma das maneiras conhecidas para se contornar esta deficiência é fazer um material compósito.

Um conceito simples para materiais compósitos seria o de um material composto de duas ou mais fases distintas. Assim sendo, um compósito é conceitualmente um material heterogêneo. Obviamente deve-se complementar este conceito restringindo a escala para a consideração da heterogeneidade, para uma escala macro ou submacroscópica. De outro modo, todos os materiais poderiam ser considerados compósitos, pois são inevitavelmente heterogêneos se a escala de observação for suficientemente pequena. O principal objetivo em se produzir compósitos é de combinar diferentes materiais para produzir um único dispositivo com propriedades superiores às dos componentes unitários.

Os compósitos de interesse no presente trabalho são os chamados compósitos particulados que são classificados em termos de seus agentes de reforço: a zircônia é também um material extremamente inerte em meios fisiológicos, com a vantagem de possuir uma maior tenacidade à fratura, maior resistência mecânica à flexão e menor módulo de elasticidade. Os tipos utilizados de zircônia para implantes são dois: zircônia tetragonal estabilizada com ítria a 3% ou zircônia 3Y-TZP e zircônia parcialmente estabilizada com magnésia.

Reforços cerâmicos de alumina são adicionados a matrizes cerâmicas objetivando o aumento da tenacidade desses materiais. Existem muitas aplicações para a alumina em implantes intra-ósseos em odontologia e em próteses de quadril em ortopedia: juntas de tornozelo, cotovelo, ombro, pulso e dedos; em cranioplastia e na reconstrução das paredes orbitais; em implantes cocleares no caso de surdez profunda; em reconstrução bucomaxilofacial; na substituição de ossículos do ouvido médio entre outras.

A grande maioria dos implantes a base de titânio comercialmente puro, apresenta sobre a sua superfície uma camada de titânia estável formada espontaneamente, facilitando 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.

Sendo assim, faz-se necessário analisar as propriedades mecânicas da hidroxiapatita, um fosfato de cálcio de excelente biocompatibilidade, associada à zircônia, alumina e titânia, formando compósitos cerâmica-cerâmica e realizar ensaios mecânicos importantes para a caracterização e escolha da aplicação desses materiais.

1.1. Objetivos

O objetivo geral do presente trabalho é o desenvolvimento de materiais compósitos constituídos de hidroxiapatita, reforçada com zircônia, alumina e titânia, para uso em restaurações ósseas e implantes craniomaxilofaciais. A hidroxiapatita utilizada foi desenvolvida no Laboratório de Biomateriais do Departamento de Materiais da Faculdade de Engenharia Mecânica da Universidade Estadual de Campinas (DEMA-FEM-UNICAMP).

Realizou-se um estudo do comportamento mecânico dos sistemas de hidroxiapatita depois da adição de partículas de reforço (zircônia, alumina e titânia). Foram avaliadas as seguintes propriedades mecânicas dos compósitos: tenacidade à fratura, resistência mecânica à compressão e a tração por compressão diametral, considerando o compromisso entre estas propriedades, de maneira a adequar o material para tal aplicação.

1.2. Justificativa

O desenvolvimento de biomateriais resulta de fundamental importância, no sentido que desse desenvolvimento prescreve-se uma melhoria no nível de vida das pessoas, representada por um aumento na expectativa de vida, na saúde em geral e no bem estar da população. Além disso, devem ser considerados os aspectos econômicos em se tratando de um país de terceiro mundo e deficiente em termos de saúde pública.

Estima-se que o mercado mundial associado a biomateriais envolva aproximadamente 35 bilhões de dólares anuais e que tal mercado apresenta uma taxa de crescimento de 11% ao ano, o que demonstra o grande interesse e necessidade por este tipo de produtos.

Tendo em vista a necessidade de melhoria da saúde geral dos brasileiros, grande parte dos biomateriais usado no Brasil é importada, o que acaba por gerar gastos elevados por parte do Sistema Único de Saúde (SUS) e da Previdência Social. Hoje, a maior parte do mercado brasileiro, que movimentou cerca de R\$ 30 milhões em 2003, é atendida por cerca de 40 fabricantes nacionais de próteses. O diretor da área de ortopedia da Associação Brasileira da Indústria de Artigos e Equipamentos Médicos, odontológicos, hospitalares e de laboratórios (Abimo), Sr. Wagner Mazzoli, garante que houve elevação de 30% na demanda em 2003, ritmo que se manteve em 2004 (palestra proferida no III COLAOB, em Campinas, SP, julho de 2004).

O principal comprador de implantes e próteses no Brasil, como não poderia deixar de ser, é o SUS, que responde por 70% das encomendas. Convênios médicos e atendimentos particulares respondem pelos outros 30% (MORAES, 2004). Desta forma, observa-se uma enorme necessidade de desenvolvimento científico e tecnológico brasileiro na área de biomateriais, como forma de atender às necessidades do povo brasileiro de melhoria da saúde geral e de redução de custos dos materiais envolvidos.

Capítulo 2

Revisão da Literatura

Devido a doenças degenerativas ou acidentes, algumas partes do corpo humano podem perder total ou parcialmente suas funções. A utilização de novas técnicas de análises clínicas tais como ressonância magnética e tomografia computadorizada auxiliam na identificação das causas que levaram à perda das funções. Entretanto, identificar as causas do problema não é suficiente. É preciso que se tome uma ação corretiva que permita a recuperação da função perdida de tal forma que o paciente possa voltar a viver uma vida normal. Porém, muitas vezes o elemento responsável pela perda da função não pode ser recuperado e só resta tentar substituir por outro. Nesses casos, se utilizam os chamados biomateriais (BOSCHI, 1995).

O termo biomaterial pode ser interpretado de duas maneiras distintas; primeiro, como materiais biológicos, que podem ser: homólogos (quando originados do próprio indivíduo, como é o caso das pontes de safena), autólogos (quando originados de outras pessoas) ou heterólogos (quando originados de animais e aproveitados em implantes ou cirurgias); e segundo, como materiais sintéticos para implantes cirúrgicos, que se dividem em metálicos (ferrosos e não ferrosos), cerâmicos, poliméricos e compósitos, que vem à substituir a função original e uma parte dos materiais biológicos.

A escolha de um material para ser usado como biomaterial passa, necessariamente, pela análise de um conjunto de requisitos que devem ser encontrados. O efeito do ambiente orgânico no material (corrosão e degradação) e o efeito do material no organismo são fenômenos que devem ser estudados com muito cuidado, pois a eles está associado a chamada “biocompatibilidade”. O termo biocompatibilidade envolve dois fenômenos associados na mesma situação: implantes de materiais não podem ser afetados pelo meio fisiológico, e tecidos locais ou remotos e órgãos não podem sofrer danos pela presença desse material. Mas, essa definição não inclui efeitos mecânicos ou geométricos. Estes requisitos são, na maioria das vezes fundamentais a qualquer biomaterial que venha a estar dentro de uma interação com o meio fisiológico. No entanto, estes materiais só devem causar disfunções no organismo ao longo do tempo.

Os biomateriais também podem ser bioinertes, bioativos e reabsorvíveis: Os materiais bioinertes ou biotoleráveis são tolerados pelo organismo, porém não são capazes de ligar-se ao tecido ósseo, formando-se uma cápsula de tecido fibroso entre o biomaterial e o organismo; os bioativos interagem com o corpo humano ligando-se fortemente aos tecidos; os biomateriais reabsorvíveis são aqueles consumidos pelo organismo após determinado período, sendo substituídos pelo tecido original.

A caracterização do biomaterial não habilita o seu uso como biocomponente, mas pode e deve ser utilizada como uma pré-seleção de condições a serem testadas nas etapas seguintes. Os materiais “aprovados” nesta etapa terão que passar por testes laboratoriais em cultura de células (testes *in vitro*) e posteriormente por testes *in vivo* (em animais) e, por último, por testes clínicos. Porém, à medida que se percorre este caminho, os testes se tornam mais caros e complexos, devendo ser restringidos ao menor número de condições possíveis.

Classicamente as aplicações dos biomateriais são divididas em três grupos que se destinariam à substituição de tecidos moles, substituindo os tecidos duros e materiais para fabricação de sistemas cardiovasculares.

Durante os últimos 50 anos, foram feitos avanços notáveis no desenvolvimento e no uso de dispositivos biomédicos: implantes, próteses, engenharia de tecidos e órgãos artificiais. Estes dispositivos têm sido confeccionados com textura que a cada dia imitam ou aproximam a composição e estrutura dos tecidos biológicos, visando a sua restauração, em um ambiente de total compatibilidade. Porém existem ainda muitos problemas a serem resolvidos no desenvolvimento dos biomateriais (STOCUM, 2001).

2.1. Origem dos biomateriais

Em antigos textos orientais de medicina, já se encontravam provas detalhadas da utilização de materiais como ouro, marfim, madeira e pedras preciosas em reimplantes de dentes e a recolocação de algumas partes ósseas. Essa prática era mais comum entre os povos egípcios, chineses, romanos e astecas a mais ou menos 2500 a.C. Já na América Central no início do século VIII d.C os maias talvez tivessem sido os primeiros a fazerem o uso de implantes aloplásticos, mas foi somente em

1860 na Europa que um médico desenvolveu as técnicas de esterilização e assepsia gerando condições reais que possibilitaram o uso de implantes aloplásticos.

Depois de algum tempo esses materiais foram substituídos por tecidos de origem animal, já que em 1685 na Inglaterra, Charles Allen, já se declarava contra os transplantes de homem a homem (autólogos), pois esse tipo de procedimento envolvia razões sociais, uma vez que as famílias pobres trocavam seus órgãos e dentes com as famílias ricas por alimento.

Hoje, já sabemos que implantes heterólogos (transplantes de origem animal) não são bem vistos pela comunidade médica já que na maioria dos casos esse tipo de transplante é rejeitado pelo organismo humano. Deve-se considerar também a transmissão de doenças desses animais para o transplantado; um exemplo bem atual é a encefalopatia espongiforme bovina ou “mal da vaca louca”.

Na modernidade, as primeiras tentativas de emprego dos implantes aloplásticos endósseos foi feita por Maggiolo, em 1807 quando ele idealizou uma raiz metálica de ouro que serviria de sustento de um dente a pivô. A partir daí, no mundo moderno inúmeros outros tipos de materiais (platina, porcelana, cromo-cobalto, tântalo, titânio, vitallium, biovidros, etc) foram utilizados no reparo de partes ósseas do corpo humano. As pesquisas referentes à obtenção de materiais para a fabricação de implantes foram fortemente estimuladas pela necessidade de minimizar-se danos físicos causados por conflitos militares (FRAKER, 1977).

O primeiro implante xenógeno (proveniente de partes de animais) é atribuído ao uso de osso de cachorro para cobrir defeitos de crânio humanos. Em 1940 foram realizados 49 transplantes autógenos, particularmente em cirurgia maxilofacial. Em 1950 foram demonstradas as propriedades de osteocondutividade da matriz do osso. Porém, esses tipos de enxertos, em alguns casos se mostravam inadequados quanto a biofuncionalidade e biocompatibilidade. A partir daí, em 1980, a pesquisa na produção de alternativas de enxerto ósseos sintéticos foi iniciada (HUBBLE, 2001).

A biocompatibilidade é uma propriedade inerente a certos materiais inertes e inócuos (biomateriais) que expostos intermitentemente ou continuamente aos fluidos orgânicos do corpo humano, como sangue, líquido sinovial, etc, apresente aceitação e tolerância dos tecidos envoltórios, à sua presença. No entanto, estes materiais não devem causar disfunções no organismo ao longo do tempo. Como exemplo, pode-se citar que a FDA (Food and Drug Administration), exige uma segurança funcional para que este seja liberado para implantes, uma segurança funcional durante um período maior do que 20 anos (CALLISTER *et al*; 1999).

No organismo humano as células brancas do sangue são excelentes indicadores da compatibilidade dos materiais sintéticos junto ao tecido. Um exemplo são os monócitos, células produzidas na medula óssea que colaboram com outras células brancas do sangue na remoção de tecidos mortos ou danificados, destruição de células cancerígenas e regulação do sistema imunológico contra “substâncias estranhas”. Poucas horas após entrarem na circulação sanguínea, os monócitos, migram para os tecidos onde amadurecem em macrófagos. Os macrófagos, por sua vez, auxiliam as células do sistema imune, sobretudo porque têm a capacidade de fagocitar células grandes ou eliminar “corpos estranhos” prevenindo contra o alastramento de agentes infecciosos. Por causa destas propriedades os macrófagos muitas vezes são usados para determinar a resposta biológica a potenciais materiais para aplicação médica (ISHIDUKA *et al.*, 1999).

Quando um biomaterial é implantado no tecido ósseo não só a sua estrutura se torna parte integrante da estrutura mecânica do corpo, mas, sobretudo, sua superfície assume um papel preponderante nesta nova configuração mecânica. Assim localmente o desenvolvimento ósseo, ou seja, o processo de ossificação não pode sofrer grandes perturbações ou descontinuidade, caso contrário, a ação conjugada de outros hormônios do sistema endócrino poderiam acionar determinadas proteínas, desencadeando reações intensas de rejeição por parte do organismo.

2.4. Desenvolvimento e importância dos biomateriais

Os biomateriais são interessantes tanto na área de saúde como também na economia. (BURNY *et al.*, 1995). Provém ao paciente benefícios, como por exemplo boa funcionalidade da parte substituída, longevidade e qualidade de vida. Dados divulgados pela National Institute of Health

2.2. Biomateriais

Existe uma crescente demanda de materiais que promovam respostas controladas na reparação de partes do corpo humano danificadas com resultado de trauma ou perdas geradas por acidentes, remoção de tumores ou partes infectadas, problemas pela idade avançada ou portadores de malformações congênitas BRESSIANI (2000).

Atualmente, o emprego de biomateriais encontra-se de tal forma desenvolvido, que mais de 50 tipos diferentes de materiais são utilizados na produção de mais de 40 tipos diferentes de implantes complexos (HILL, 1998).

O principal objetivo do uso de biomateriais é a restauração de funções dos tecidos e órgãos do corpo humano. Quando se trabalha com biomateriais é importante o entendimento da correlação entre propriedades, funções e estruturas dos materiais biológicos, dos materiais sintéticos e da interação entre eles (PARK, 1990).

Em cada grupo de materiais podem ser encontradas composições e fatores inter-relacionados à compatibilidade do implante, tais como a biocompatibilidade e a biofuncionalidade do material, a forma e o tamanho do implante, o tipo de superfície do implante, as condições de carregamento as quais a prótese será submetida no decorrer de sua utilidade, a espécie de tecido (mole ou duro) que no resultado final se mostre mais apropriada que outros em determinadas aplicações cirúrgicas (PARK, 1990).

2.3. Biocompatibilidade e biofuncionalidade

Além de o material ter biocompatibilidade ele ainda deve ter biofuncionalidade, ou seja, o implante deve permitir o desempenho imediato e com êxito à função específica que este foi destinado. Neste conceito, também estão incorporados os problemas relacionados à degradação química dos materiais, visto que o meio fisiológico pode ser bastante agressivo, mesmo aos materiais considerados bastante inertes quimicamente, levando à redução da eficiência do implante.

(1982) descreve que os pacientes tem aceitado os biomateriais como uma parte estabelecida do tratamento médico.

A evolução dos biomateriais está ligada diretamente a desenvolvimentos em ciência de materiais, tecnologia, pesquisa, desenvolvimento e comercialização de materiais novos e avançados sendo um estímulo para inovação no uso de biomateriais.

2.5. Tipos de biomateriais

Os biomateriais abrangem uma classe ampla de substâncias naturais ou sintéticas, com propriedades mecânicas, físicas e químicas adequadas à recuperação das funções originais dos tecidos, órgãos ou sistemas (WILLIANS; 1994). Os materiais sintéticos são divididos em metais e suas ligas, polímeros, compósitos e os materiais cerâmicos que são mais relevantes no presente trabalho.

Os materiais metálicos apresentam alta resistência mecânica à tração, ao impacto, à fadiga e ao desgaste, mas possuem algumas desvantagens exibindo baixa biocompatibilidade, corrosão em meio fisiológico, alta densidade e diferença de propriedades mecânicas com relação aos tecidos. Como exemplo desses materiais podemos citar a platina, prata, aços 316, 316L, ligas Co-Cr, titânio e ligas Ti6Al4V e Ti6Al7Nb que são aplicados em eletrodos, fios, placas, parafusos, cravos, grampos, pinos, próteses articulares, implantes dentários, etc.

Os materiais poliméricos também são largamente empregados como biomateriais devido a facilidade de fabricação, baixa densidade e boa biocompatibilidade. Os biomateriais poliméricos são materiais largamente estudados atualmente; constituem grande interesse para a pesquisa científica, mas há restrições no emprego destes, pois apresentam baixa resistência mecânica, degradação dependente do tempo, dificuldade para estabilização. Como exemplo desses materiais podemos citar o polietileno, poliuretano, polimetacrilato de metila, politetrafluoretileno, Nylon, Dracon, silicone e ácido polilático. Esses polímeros são aplicados em superfícies articulares, vasos, cartilagens, cimento ortopédico, sutura, substituição de tecidos moles, placas de reparação óssea, etc.

Os compósitos ainda constituem materiais pouco explorados cientificamente, mas sabe-se que exibem boa biocompatibilidade, inércia química, são resistentes à corrosão e a maioria deles possuem alta resistência à tração. Há desvantagens quanto à estes materiais devido a dificuldade de fabricação e um custo elevado. Os compósitos mais utilizados atualmente são o teflon-carbono, carbono-carbono e nylon-poliuretano que são empregados como cartilagens, na substituição de tecidos moles, em odontologia e ortopedia.

Os materiais cerâmicos abrangem uma grande variedade de substâncias naturais e sintéticas tais como vidro, tijolos, pedras, concreto, abrasivos, vidrados para porcelana, isolantes dielétricos, materiais magnéticos não-metálicos, refratários para altas temperaturas, cermetos, cerâmica branca, esmaltes e muitas outras. A característica comum dessas substâncias é serem constituídas por íons metálicos e não- metálicos. Esses materiais são caracterizados pela alta resistência à compressão e baixa resistência à tração (VAN VLACK, 1973).

2.6. Biocerâmicas

A utilização de cerâmicas como biomateriais remonta a 1894, quando um médico relatou o uso do gesso ($\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$) como um possível substituto para ossos. Este material apresenta uma resistência mecânica muito baixa e é completamente reabsorvido pelo organismo, resultando em uma rápida fragmentação e degradação. Tais propriedades pouco atrativas praticamente excluíram a utilização do gesso como biocerâmica implantável (KAWACHI *et al*, 2000).

Existe uma crescente demanda para o desenvolvimento de materiais que possibilitem a regeneração de partes do esqueleto humano. Materiais cerâmicos são usados em aplicações biomédicas porque podem oferecer propriedades desejáveis como biocompatibilidade, dureza e boa resistência mecânica e alguns possuem composição que acelerem a proliferação de ossos (osteocondutores). As aplicações biomédicas principais para as cerâmicas se concentram mais nas áreas de ortopedia, odontologia e cardiologia (CAMPBELL, 2003).

No reparo do esqueleto humano, a necessidade de materiais para o preenchimento de defeitos é grande, por exemplo, na reconstrução crânio-facial, que é o objetivo do presente trabalho, na

revisão de implantes de ortoplasia, após a remoção de cistos ósseos, perda de osso por traumas, infecções ou reabsorção (ZAVAGLIA, 1993).

As biocerâmicas têm sido empregadas na forma densa e porosa. A quantidade e distribuição de porosidade nos materiais cerâmicos influenciam fortemente a resistência, módulo de elasticidade, resistência à oxidação, resistência ao desgaste e outras propriedades importantes. Apesar do aumento da porosidade diminuir a resistência mecânica do material isoladamente, a existência de poros com dimensões adequadas podem favorecer o crescimento de tecido através deles, fazendo com que ocorra um forte entrelaçamento do tecido com o implante, aumentando, por conseguinte, a resistência do material *in vivo*. Na forma macroporosa, os implantes aceleram o processo de cura, já que permitem o crescimento progressivo de colágeno e seguinte mineralização de tecido ósseo através dos poros abertos e interconectados (ZAVAGLIA, 2003).

Desde seu surgimento no mercado, no início dos anos 80, as cerâmicas de fosfato de cálcio, especialmente a hidroxiapatita, foram considerados os materiais por excelência para a remodelação e reconstrução de defeitos ósseos. Esta preferência se deve principalmente por suas inigualáveis propriedades de biocompatibilidade, bioatividade e osteocondutividade, o que significa que ao serem implantadas no sítio ósseo, não induzem resposta imunológica; são capazes de ligar-se diretamente ao tecido ósseo e permitem o crescimento do osso ao longo de sua superfície (LEGEROS, 1991).

Materiais cerâmicos são usados em cirurgia de reconstrução, sendo classificados em dois grandes grupos: bioinerte e bioativo; cerâmicas bioinertes não têm quase nenhuma interação com o tecido vivo. Cerâmicas bioativas são capazes de aderir ao tecido ósseo vivo; vários fosfatos de cálcio e certas composições cerâmicas exibem tal característica (VALLET, 2004; GONZÁLEZ, 2004).

É conhecido que a osteocondução é quase sempre observada nas cerâmicas, sobretudo quando estas possuem composição e / ou porosidade similares à estrutura óssea (CORNELL *et al*, 1998). Parâmetros microambientais tais como circulação de fluídos e a interação das cerâmicas com proteínas e células, afetam os processos físicos e químicos de dissolução (precipitação). A performance do implante depende preponderantemente do processo de difusão iônica e da taxa de

nucleação da hidroxiapatita na interface implante/osso relacionada a capacidade de transporte de substâncias químicas nesta área junto ao implante. Este mecanismo de criação de uma nova interface (osteogênese) é acompanhado no início por uma difusão iônica (Ca^{2+} e PO_4^{4-}) onde parece haver uma relação unívoca entre a taxa de liberação dos íons e as propriedades biocerâmicas ao longo do tempo (YOKOBORI, 1998).

2.7. Hidroxiapatita: similaridade com o tecido ósseo

Basicamente podemos dizer que o tecido ósseo é constituído por três componentes básicos: água, colágeno e uma fase inorgânica. Esse componente inorgânico da matriz óssea é composto fundamentalmente de cálcio e fosfato. Inicialmente o cálcio e o fosfato são depositados como sais amorfos para mais tarde serem rearranjados numa estrutura cristalina semelhante a hidroxiapatita [$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$] devido à grande superfície de troca iônica da microestrutura cristalina da matriz mineral, muitos outros íons, como Na, K, Mg e CO_3 , também podem ser encontrados em diferentes proporções. Dependendo da ingestão de flúor, quantidades variáveis de fluorapatita, também podem estar presentes. Esta é a diferença da hidroxiapatita sintética para a hidroxiapatita natural. A hidroxiapatita estequiométrica tem-se 39,9% em peso de cálcio, 18,5% de fosfato e 3,38% de hidroxila (OH), ou seja, ausente de íons.

De Jong foi o primeiro a observar a semelhança entre os padrões de difração de raios X da fase mineral dos ossos e da hidroxiapatita, em 1926. Entretanto, a fase mineral dos ossos não possui uma composição muito bem definida, além de mostrar variações durante os estágios de maturação e envelhecimento dos tecidos duros (GEESINK, 1988).

Devido à sua capacidade de atuar como reserva de cálcio e fósforo, a hidroxiapatita é o material utilizado pelos vertebrados para compor os esqueletos. Esse material representa a fase mineral de ossos e dentes, que é responsável por dar estabilidade estrutural ao corpo, protegendo órgãos vitais como o pulmão e o coração e funcionamento como um depósito regulador de íons. Tal fase representa 5% do peso total de um indivíduo adulto (KAWACHI, 2000; VALLET, 1997).

A célula unitária hexagonal da hidroxiapatita contém 10 íons cálcio localizados em sítios não equivalentes, quatro no sítio I (Ca_I) e seis no sítio II (Ca_{II}). Os íons cálcio no sítio I estão alinhados

em colunas, enquanto os íons cálcio do sítio II estão em triângulos equiláteros. Os cátions do sítio I estão coordenados a 6 átomos de oxigênio pertencentes a diferentes tetraedros de PO_4 e também a 3 outros átomos de oxigênio relativamente distantes. A existência de dois sítios de íons cálcio traz consequências importantes para as hidroxiapatitas que contêm impurezas catiônicas, pois suas propriedades estruturais podem ser afetadas dependendo do sítio ocupado pelo cátion da impureza (MAVROPOULOS, 1999).

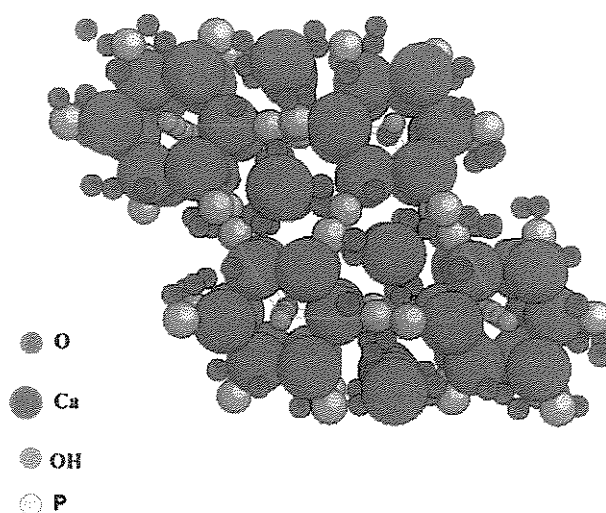


Figura 2.1- A estrutura da hidroxiapatita-célula unitária (KAY *et al*, 1964).

Uma maneira conveniente de classificar os compostos de fosfato de cálcio é através dos grupos com razões Ca/P definidas. A fórmula química da hidroxiapatita é $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ e sua razão $10/6 = 1,67$. Geralmente vários tipos de fosfato de cálcio, tendo diferentes razões variando de 0,5 a 2,0 podendo ser sintetizados misturando-se soluções com íons cálcio e fosfato sob condições ácidas ou alcalinas. Devido à presença de íons substituintes na hidroxiapatita natural, a razão Ca/P de hidroxiapatita natural e sintética difere do valor estequiométrico, juntamente com a estrutura cristalina (BAVARESCO, 2000).

Materiais como a hidroxiapatita aumentam a proliferação celular e a atividade osteogênica e trazem implicações terapêuticas importantes para uso em regeneração e reconstrução do esqueleto e a substituição das articulações. A diferenciação de células ósseas é significativamente aumentada na presença deste tipo de fosfato de cálcio (ORÉFICE *et al*, 1998).

A hidroxiapatita é um material largamente usado em implantes cerâmicos e já foram usados em reconstituições ósseas do crânio. É um material que reage muito bem ao tecido vivo, apresentando uma grande afinidade com o osso evitando reações indesejáveis ao paciente (HOMES *et al*, 1988). Esse material é amplamente usado como dente artificial e osso (AKAO *et al*, 1981; NOMA, 1993). Porém sua tenacidade à fratura e dureza é baixa, não podendo ser empregada em alguns casos. Sendo assim, é necessário acrescentar um outro material com características mecânicas boas (NOMA *et al*, 1993).

Dois tipos de cerâmicas de hidroxiapatita têm despertado interesse científico: uma altamente porosa e uma densa. Ambas exibem excelente biocompatibilidade depois da implantação. As cerâmicas de hidroxiapatita porosa com porosidade de até 60% são completamente convertidas a tecido ósseo natural. A aplicação deste material, 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 (KROON, 1992).

Segundo JARCHO *et al* (1976), a hidroxiapatita 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.

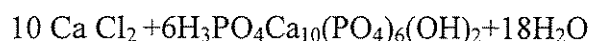
2.8. Métodos de síntese da hidroxiapatita

Dois tipos de hidroxiapatitas devem ser consideradas: as sintetizadas em altas temperaturas e que apresentam boa cristalinidade e cristais grandes, e as hidroxiapatitas sintetizadas em baixas temperaturas que apresentam baixa cristalinidade e cristais pequenos. A hidroxiapatita precipitada por via úmida possui características similares às do tecido ósseo e dentário, diferente da hidroxiapatita sintetizada a altas temperaturas.

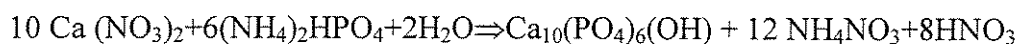
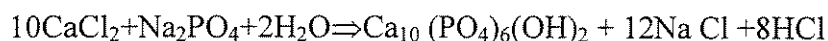
Existem 5 métodos de síntese da hidroxiapatita. Para a obtenção de um pó cerâmico com características adequadas aos processos de síntese, é necessário obter partículas de hidroxiapatita

com composição estequiométrica bem definida, muito fina e com uma distribuição granulométrica estreita. O primeiro método e o mais usado é o de síntese por via úmida. Esse método é mais adequado para produção de material em pequenas quantidades. É possível obter hidroxiapatita cristalina e também a não-cristalina. Há dois tipos de processos típicos no método por via úmida: o primeiro é um processo que envolve uma reação neutra de ácido e soluções alcalinas, o outro envolve a reação de sais de cálcio e sais de fosfato.

Abaixo estão representadas as fórmulas químicas destes compostos:



Reação entre sais de fosfato e cálcio:



A síntese de hidroxiapatita por este método resulta em um pó com partículas pequenas (menor que 10µm) e cristalinidade similar aos tecidos naturais (AOKI, 1998).

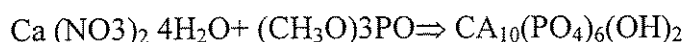
O segundo método mais utilizado é o método de síntese por via seca. Este método é mais adequado para preparar hidroxiapatita cristalina empregando uma reação no estado sólido. A brushita, $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e o carbonato de cálcio são empregados na reação de preparação de hidroxiapatita dando origem à seguinte reação:



A hidroxiapatita sintetizada por este método é muito fina e apresenta uma excelente cristalinidade.

O terceiro método é o hidrotérmico. É muito usado quando se deseja monocristais de hidroxiapatita. Um grupo de pesquisa conseguiu preparar um cristal de hidroxiapatita com 0,3 mm. Eles Obtiveram esses cristais controlando condições de temperatura de 300°C e utilizando uma pressão de 85 kg/cm². Outro grupo de pesquisa sintetizou cristais de hidroxiapatita com as seguintes dimensões: 7x3x3mm³ e sintetizou-se também um cristal de 8 mm de comprimento usando uma autoclave. As dimensões dos cristais dependem da temperatura de reação e pressões aplicadas.

Um outro método pouco usado é o método alcoóxido. É bastante adequado na produção de filmes finos de hidroxiapatita. Como exemplo podemos citar o nitrato de cálcio hidratado e o trimetil fosfato que são usados na reação de obtenção de hidroxiapatita. Esses materiais são dissolvidos em solventes como o etanol ou formamida. Esses solventes são evaporados e a mistura de nitrato de cálcio hidratado e o trimetil fosfato são submetidos a uma temperatura que varia de 500 a 1000°C produzindo uma hidroxiapatita policristalina. A fórmula para esta reação é a seguinte:



O método por fluxo é utilizado para obter hidroxiapatita monocristalina, entretanto, a hidroxiapatita pura não é obtida através desse método. Esses monocristais, incluindo fluorapatita, clorapatita e boroapatita têm sido sintetizados por esse método usando CaF_2 , CaCl_2 e B_2O_3 (AOKI, 1998).

2.9. Outras biocerâmicas

Além da hidroxiapatita, outras cerâmicas também despertam o interesse em aplicações médicas. Algumas cerâmicas iônicas, como a alumina e a zircônia são bastante empregadas em biomateriais.

2.9.1. Zircônia

A importância de se estudar a utilização de cerâmicas de zircônia em aplicações de implantes se deve à sua natureza bioinerte, bem como as suas excelentes propriedades mecânicas no que concerne a altas resistências à fratura e tensão e baixos valores de módulo de Young (LEGEROS, 1991; SILVA, 1990; HEIMANN, 1997).

O dióxido de zircônio ou zircônia (ZrO_2) exibe três formas polimórficas diferentes, podendo ser encontrado nas fases monoclinica, tetragonal ou cúbica, sendo que há existência de uma forma ortorrômbica, estável a altas pressões.

A fase monoclinica é estável à pressão atmosférica, da temperatura ambiente até aproximadamente, 1170°C , quando sofre uma transformação reversível para a fase tetragonal, a qual é acompanhada por uma variação de volume considerável (3-5%), o que torna impossível a fabricação de peças cerâmicas de zircônia pura (SANTOS, 1993).

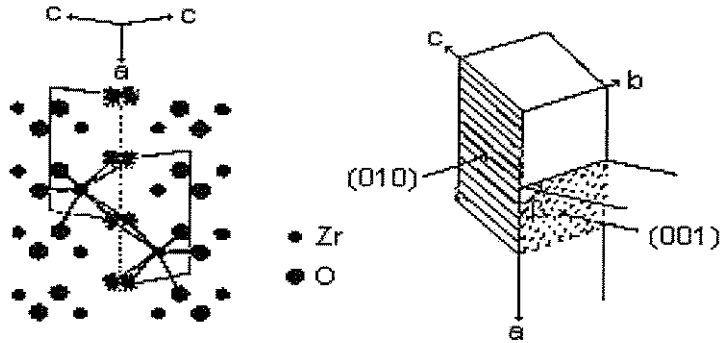


Figura 2.2: Estrutura monoclinica da zircônia (ZOLOTAR, 1995)

A fase tetragonal, por sua vez, é estável até temperaturas ao redor de 2370°C. A partir daí, ocorre a transformação para a fase cúbica, que se mantém até o ponto de fusão da zircônia (2680°C).

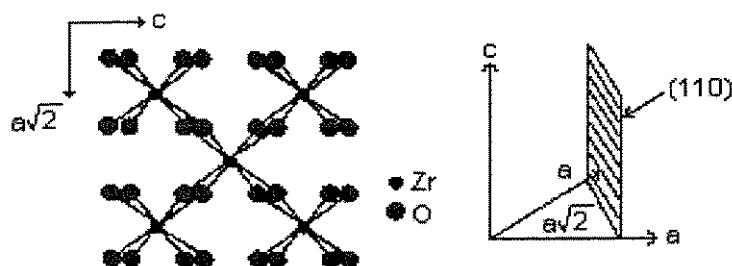


Figura 2.3: Estrutura tetragonal da zircônia (ZOLOTAR, 1995).

No resfriamento a sequência de transformação é inversa e a estrutura novamente se reverte para monoclinica. A transformação de fase $t \Rightarrow m$ é de natureza martensítica e vem acompanhada de uma forte e anisotrópica expansão térmica sendo linear em 4% e desvios de distensão de cisalhamento de 16%. Esta característica impede a fabricação de produtos cerâmicos obtidos a partir de ZrO_2 pura, pois, a este nível de variação dimensional o produto sinterizado fragmenta-se no seu resfriamento pós-sinterização. A solução para estes problemas consiste na estabilização parcial ou integral de uma das fases da zircônia, isto é possível com a substituição sólida na estrutura da ZrO_2 , o que, geralmente é obtido com CaO , MgO e Y_2O_3 .

A zircônia (ZrO_2) é também um material extremamente inerte em meios fisiológicos, maior tenacidade à fratura com relação às outras cerâmicas estruturais, maior resistência mecânica à flexão e menor módulo de elasticidade. Os tipos utilizados de zircônia para implantes são dois: zircônia tetragonal estabilizada com ítria (TZP) e zircônia parcialmente estabilizada com magnésia (Mg-PSZ). A tabela 2.1 compara as propriedades das cerâmicas de alumina e zircônia usadas em implantes.

Tabela 2.1. Propriedades das matérias-primas segundo a NBR-ISO 6474 e ASTM F 603-83.

Propriedade	Unidade	Al ₂ O ₃	TZP	Mg-PSZ
Pureza	%	> 99,7	97	96,5
Y ₂ O ₃ /MgO	%	<0,3	3 mol	3,4
Densidade	g/cm ³	3,98	6,05	5,72
Tamanho de grão (médio)	μm	3,6	0,2-0,4	0,42
Resistência à flexão	MPa	595	1.000	800
Resistência à compressão	MPa	4.250	2.000	1.850
Módulo de elasticidade	GPa	400	150	208
Dureza	HV	2.400	1.200	1.120
Tenacidade à fratura K _{IC}	MN/m ^{3/2}	5	7	8

O PSZ (zircônia parcialmente estabilizada) e o TZP (zircônia tetragonal policristalina) constituem os sub-grupos mais importantes. A primeira delas, denominada zircônia parcialmente estabilizada é produzida através da adição de óxido de cálcio, magnésio ou ítrio em quantidades insuficientes para estabilizar 100% da fase cúbica. O material assim obtido é sinterizado no campo de estabilidade de fase cúbica seguido por um tratamento térmico em temperaturas correspondentes à coexistência das fases tetragonal e cúbica por tempo suficiente para ocorrer a precipitação de uma certa quantidade da fase tetragonal (37%), mas não longo o bastante para promover o crescimento dos grãos acima do tamanho crítico, a partir do qual a transformação tetragonal-monoclínica é espontânea. É comum encontrar na microestrutura desses materiais uma pequena fração da fase monoclínica (1,5%).

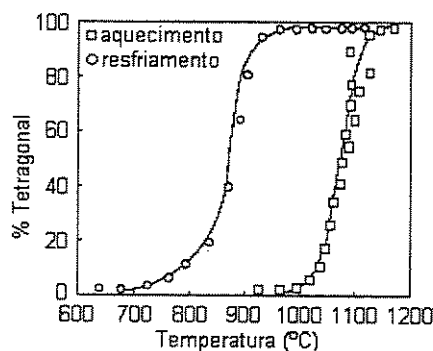


Figura 2.4: Gráfico temperatura versus % de fase tetragonal da zircônia (ZOLOTAR, 1995).

A zircônia tetragonal policristalina, a TZP, é obtida através da adição de óxidos de ítrio ou cério, em quantidades suficientes para estabilizar 100% da fase tetragonal. A zircônia seria um candidato natural a substituir a alumina em aplicações onde o material seja submetido a cargas e abrasão, como seria o caso das esferas e acetábulo dos implantes de quadril. Entretanto, a zircônia ainda é um material de utilização controversa. As controvérsias dizem respeito a três aspectos:

- 1) possível redução da resistência mecânica do material quando submetido a meios fisiológicos
- 2) desgaste mais acentuado quando em meio fisiológico
- 3) radioatividade do material.

Baseado nas excelentes propriedades mecânicas, a zircônia é muito aplicada como próteses e material para reparo, porém esse material é bioinerte, ou seja, não interage com o tecido ósseo. Faz-se necessário associá-lo a outra biocerâmica (PICONI, 1999; MACCAURO, 1999). Sendo assim, a hidroxiapatita, sendo um material bioativo pode compor uma das fases de um possível compósito. Este material possui baixa dureza e tenacidade à fratura (SHEN, 2001), porém a formação de um compósito hidroxiapatita-zircônia constitui um material que pode ser aplicado devido à junção das suas propriedades (KIM *et al*, 2002; RAMACHANDRA, 2002; KANNAN, 2002).

2.9.2. Alumina

O uso comercial em larga escala de cerâmicas com alto teor de alumina teve início na década de 30, consolidando-se por volta da segunda guerra mundial com sua utilização em isoladores de velas de ignição, substituindo a porcelana e em produtos para uso laboratorial.

O aumento da utilização da alumina está diretamente relacionado ao desenvolvimento da tecnologia de fornos de alta temperatura e de técnicas de conformação adequadas à produção de peças com formas mais complexas. Por outro lado, a descoberta, em meados da década de 30, do efeito do MgO como aditivo de sinterização, dificultando o crescimento de grãos de alumina durante a sinterização, contribuiu para o desenvolvimento de cerâmicas de microestruturas otimizadas com propriedades mecânicas elevadas. A partir daí, as cerâmicas de alta alumina tem encontrado

aplicações nas mais diversas áreas, destacando-se as aplicações para fins estruturais, como guias-fio, eixos, selos mecânicos, ferramentas de corte, tubos para proteção de termopares, cadinhos, meios de moagem, bicos pulverizadores, cabeças de pistão, etc (FORTULAN, 1999).

A alumina está presente na natureza em abundância nos feldspatos, na mica e em um grande número de aluminos-silicatos. A principal fonte de alumina isolada na natureza (sem a presença de outros óxidos) são os minérios de bauxita, nos quais ela aparece na forma hidratada, isto é, como um hidróxido de alumínio. São conhecidos atualmente quatro formas de alumina hidratada. São elas: diásporo ($\alpha\text{-AlO}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$), a bohemita ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\cdot \text{H}_2\text{O}$), a gibsita ($\lambda\text{-Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$) e a bayerita ($\eta\text{-Al}_2\text{O}_3\cdot \text{H}_2\text{O}$). A literatura registra a existência de sete fases cristalográficas de alumina anidra, obtidas através da desidratação (calcinação dos hidróxidos de alumínio), de acordo com a temperatura (BENETAZZO, 2003).

Dentre as várias fases cristalográficas da alumina, as fases alfa, beta e gama são as que apresentam maior aplicação prática. A $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ é utilizada principalmente como catalisador e suporte para catalisadores, em função de sua grande área específica (100 a 200m²/g). A alumina beta encontra aplicação como eletrólito sólido, devido às suas propriedades como condutor iônico. A $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ cuja área específica pode chegar até 20m²/g, é utilizada em uma grande variedade de aplicações termomecânicas, em função de suas excelentes propriedades físico-químicas, tais como alta refratariedade, estabilidade química e dureza (HUBNER *et al*, 1984).

O ponto de fusão da alumina é extremamente alto (2050°C) e também exibe baixa condutividade elétrica, o que a torna um excelente isolante elétrico e há facilidade de conforma-la em uma variedade de formas, de acordo com a aplicação desejada.

Cerâmicas de alumina com um tamanho médio de grão menor que 4 μm e pureza superior a 99,7% apresentam boa resistência à flexão e excelente resistência à compressão. Estas e outras propriedades estão resumidas na Tabela 2.2 para 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. Extensivos testes têm mostrado que implantes de alta pureza que atingem ou excedem os padrões da ISO apresentam excelente resistência à fadiga estática e dinâmica e resistem ao crescimento subcrítico de trinca e falha por impacto.

As cerâmicas avançadas têm sido utilizadas notoriamente como cabeça femoral na indústria biomédica mundial. As cerâmicas avançadas estruturais, principalmente à base de alumina, têm participado de projetos de engenharia em componentes sujeitos a solicitações complexas. A combinação única das propriedades destes materiais tem atribuído a tais situações especiais a seleção preferencial unívoca destas cerâmicas (FORTULAN, 1997).

Tabela 2. 2 – Propriedades de biomateriais comerciais de alumina e o padrão da ISO-6474.

Propriedades	Unidades	Implantes cerâmicos de alumina comerciais	ISO-6474
Al_2O_3	%	>99,7	>99,5
$SiO + Na_2O$	%	<0,02	<0,1
Densidade	G/cm ³	≥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 K1C	$MPa.m^{1/2}$	4-6	-
Coefficiente de expansão térmica	$X.10^{-6} / ^\circ C$	8	-
Condutividade térmica	$W / m^\circ K$	30	-
Dureza	GPa	22	-

Um tamanho médio de grão superior a $7\ \mu\text{m}$ pode reduzir as propriedades mecânicas em aproximadamente 20%, alta concentração de aditivos de sinterização é proibitiva, pois estes permanecem nos contornos de grão, levando a degradação da resistência mecânica.

Segundo ZAVAGLIA (1993), a primeira cerâmica com uso muito difundida neste período foi a alumina densa, que se apresenta como bioinerte. Este material devido a sua boa biocompatibilidade e elevada resistência mecânica vem sendo usado com frequência até hoje em próteses ortopédicas que substituam ossos ou partes deles que são submetidos, na sua atividade funcional, a esforços elevados. Este material é usado principalmente como ponto de apoio de carga em próteses de quadril e implantes dentais (implantes intra-ósseos para fixação de dentes artificiais), em função da combinação da resistência à corrosão, boa biocompatibilidade (bioinerte), alta resistência à abrasão e alta resistência mecânica à compressão.

A utilização de cerâmicas de alumina de elevado desempenho, visando prevenir falhas ao longo do tempo, é extremamente importante em próteses ortopédicas, uma vez que as cirurgias de revisão destes materiais são extremamente traumáticas, além do fato de que pessoas mais idosas apresentam maiores riscos de vida quando submetidas a intervenções cirúrgicas.

Existem ainda outras aplicações não tão extensamente utilizadas para a alumina densa policristalina quanto para implantes intra-ósseos em odontologia e em próteses de quadril em ortopedia: juntas de tornozelo, cotovelo, ombro, pulso e dedos; em cranioplastia e na reconstrução das paredes orbitais; em implantes cocleares no caso de surdez profunda; em reconstrução craniomaxilofacial; na substituição de ossículos do ouvido médio entre outras.

São conhecidas aplicações também para a alumina monocristalina (safira) como biomaterial, uma vez que esta apresenta resistência mecânica cerca de 3 vezes superior à alumina policristalina além das características de biocompatibilidade da alumina policristalina. Entretanto, os custos de produção e os tamanhos relativamente reduzidos das peças produzidas inviabilizam a sua utilização mais extensa. A safira encontra aplicações em odontologia principalmente como implante intra-ósseo. A utilização de pinos policristalina para dentes artificiais se encontra em desuso atualmente,

em virtude da utilização de ligas de titânio, além do inconveniente de serem frágeis, característica inerente aos materiais cerâmicos, o que provoca inúmeros problemas de fratura.

A alumina apresenta boas propriedades mecânicas se comparada à hidroxiapatita, além de exibir estabilidade extremamente alta com tecidos humanos (HAMANO, 1984).

2.9.3. 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. Sendo 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 da origem ao óxido de titânio ou titânia que é um sólido branco utilizado como pigmento em tintas, plásticos e outros materiais.

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*, 1998).

A grande maioria dos implantes a 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 (GEORGE, CLAUSER, VACCARI, 1997).

2.10.Processamento cerâmico

2.10.1) Característica dos pós para prensagem

Os resultados finais atingidos durante a sinterização são fortemente influenciados pelas características do pó: tamanho e distribuição de tamanho de partícula, forma de partícula, estrutura e condição de superfície além do processamento cerâmico.

Um bom escoamento dos pós é importante para se obter uma densidade uniforme de preenchimento e permitir maiores velocidades de compactação. Pós que apresentam boa densidade de enchimento, na forma de grânulos aproximadamente esféricos com superfície lisa, são os mais indicados para a operação de prensagem devido a sua elevada fluidez.

Pós aglomerados na forma de grânulos preenchem mais facilmente a matriz, pois podem sofrer deformações que resultam em melhor empacotamento e conseqüentemente maior densidade a verde (REED, 1987; MESQUITA, 2001).

A mistura de tamanho de partículas para atingir uma elevada densidade de compactação é uma prática comum no processamento de cerâmicas com alta densidade final. Na fig 2.5, pode ser visto que a densidade de compactação aumenta com o aumento da razão entre os tamanhos das partículas. As forças de adesão entre partículas e a floculação retardam o movimento das partículas e dificultam a compactação (REED, 1987).

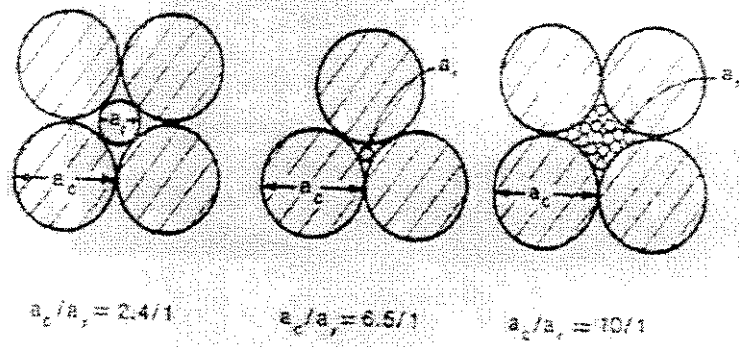


Figura 2.5 – Compactação de esferas finas no interstício de partículas grosseiras
 (a_c =comprimento da partícula maior; a_f = comprimento da partícula menor) (MORAES, 2004).

2.10.2) Mecânica da compactação

Um sistema de partículas no interior de uma matriz rígida submetido a compressão uniaxial é apresentado na figura 2.6

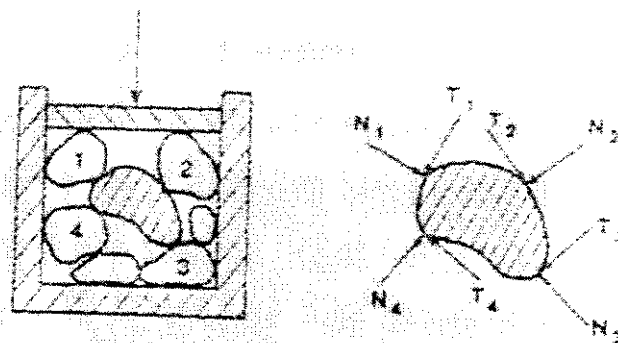


Figura 2.6 – Forças normais e tangenciais nos contatos entre partículas (MORAES, 2004).

As forças nos pontos de contato entre as partículas podem ser decompostas em normal (N) e tangencial (T). As partículas são comprimidas de forma não uniforme, de tal forma que as partículas na forma de fibras ou placas podem fletir, sofrer rotação e translação. Estes movimentos levam a uma distribuição de tensões, causando redução ou em algumas, o aumento de volume e distorção na forma, provocando uma deformação plástica e também fratura do corpo cerâmico.

Durante a compactação a tensão aplicada é transmitida através dos pontos de contato entre as partículas, provocando deformação do granulado por deslizamento e rearranjo das partículas. Essas deformações reduzem a porosidade e aumentam o número de contatos intergranulares. A compactação ocorre pela fratura e a deformação do granulado, o que reduz o volume de interstícios e elimina os poros no meio do granulado deformado, promovendo uma maior condensação das partículas cerâmicas (RICHERSON, 1992; REED, 1987).

Na compactação dos pós cerâmicos são considerados três estágios. São eles:

- 1) Densificação superior a partir da densidade de enchimento devido ao escorregamento e rearranjo dos grânulos;

2) Deformação e fratura dos grânulos reduzindo o volume dos interstícios intergranulares;

3) Este estágio se inicia quando a maioria dos grandes poros (intergranulares) desaparece. A pressão aplicada, que neste estágio é a mais elevada, promove o deslizamento e o rearranjo das partículas ou fragmentos de fratura no interior dos grânulos (intragranulares), levando a uma melhor densificação do corpo cerâmico. As mudanças na forma dos grânulos e na distribuição bimodal de tamanho de poros durante a compactação pode ser vista na fig. 2.7.

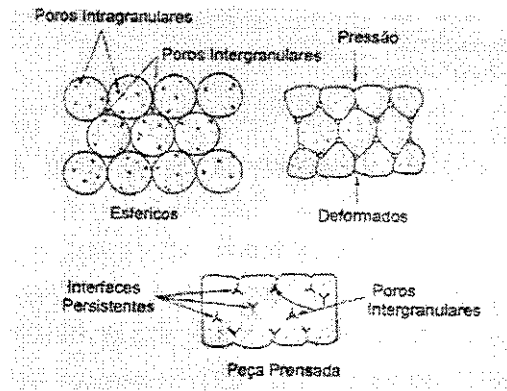


Figura 2.7– Alterações microestruturais durante a compactação (MORAES, 2004).

Durante a prensagem, a compressão elástica dos grânulos começa no estágio 2 e aumenta no estágio 3. A energia elástica armazenada produz um aumento nas dimensões da peça prensada durante a ejeção, conhecido como efeito mola. Este efeito pode causar defeitos no corpo cerâmico durante a sua ejeção da matriz. A lubrificação das paredes da matriz, e das condições superficiais da matriz pode diminuir a pressão de ejeção e reduzir o desgaste da matriz.

Ligantes e plastificantes podem melhorar a adesão de partículas, promovendo maior resistência ao manuseio do corpo verde. Este deve ser capaz de resistir a solicitação mecânica durante a ejeção e a manipulação sem apresentar falhas e deve ter uma microestrutura uniforme. Os principais defeitos em compactos prensados a seco são a laminação e o escoamento (fig 2.8). Estes defeitos são decorrentes de tensões produzidas pelo efeito mola diferencial durante a ejeção. O efeito mola diferencial surge devido a existência de gradientes de pressão interna gerados pelo atrito com as paredes da matriz, gradientes de energia elástica armazenados devido a grânulos e quando o efeito mola do compactado for maior que o da matriz (MORAES, 2004).

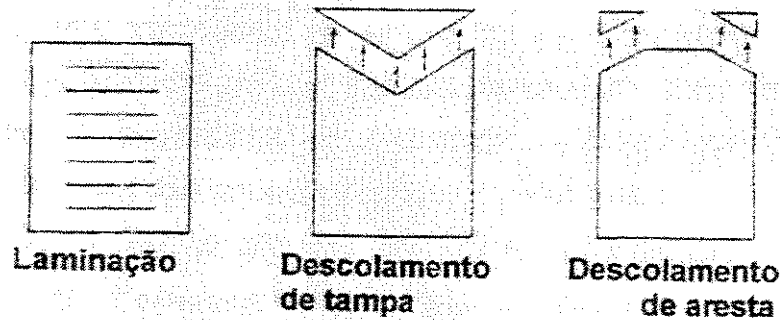


Figura 2.8 – Defeitos nos compactos prensados a seco (MORAES, 2004).

2.10.3) Sinterização – Aspectos teóricos

Sinterização é um processo no qual pequenas partículas são ligadas por difusão no estado sólido. Neste processo, o tratamento térmico imposto resulta na transformação de um compacto poroso em um produto cerâmico coerente e denso.

O processo de sinterização é controlado por:

- a) pressão;
- b) atmosfera de sinterização (oxidante, redutora ou inerte);
- c) pelas propriedades características do compacto (densidade a verde, estrutura de poros, tamanho e distribuição de partículas);
- d) temperatura (incluindo as taxas de aquecimento e resfriamento);
- e) tempo de permanência na temperatura de sinterização (patamar)

Os processos de sinterização podem ser classificados de acordo com o fluxograma geral apresentado na fig. 2.9 (MARCHI, 1997). O presente trabalho envolve o processo de sinterização sem pressão no estado sólido multifásico.

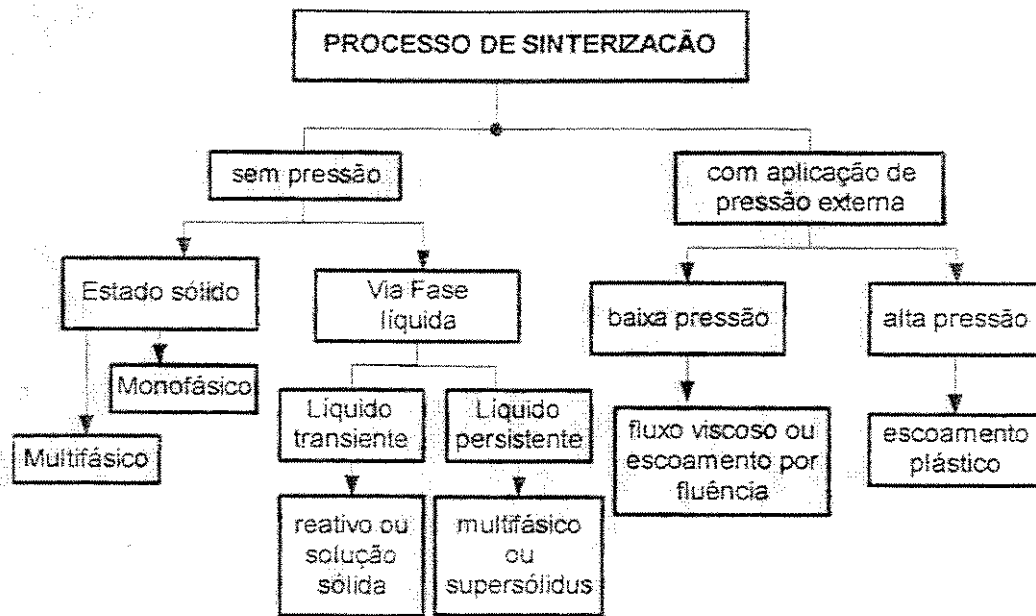


Figura 2.9 – Fluxograma geral dos processos de sinterização (MORAES, 2004).

A sinterização do estado sólido é definida como sendo um processo de remoção de poros localizados entre partículas agrupadas e acompanhada por contração “shrinkage” do componente combinado com o crescimento e formação de ligações fortes entre partículas adjacentes.

A força motriz da sinterização do estado sólido é a redução de área de superfície (energia de superfície) na qual ocorre uma substituição de superfícies mais energéticas sólido-vapor, existente nos poros, por superfícies de menor energia sólido-sólido dos contornos de grão. Portanto, quanto mais fino for o pó do compacto verde, maior será a força motriz para sinterização, pois maior será a energia de superfície a ser reduzida.

O estágio inicial da sinterização compreende o rearranjo das partículas do pó e a formação de pescoços (microestrutura com grande gradiente de curvatura) no contato entre elas. Devido ao melhor empacotamento das partículas, pode ser obtida uma densificação de 50 a 60% da densidade teórica neste estágio.

O estágio intermediário caracteriza-se pelo crescimento do tamanho dos pescoços. A quantidade de porosidade é consideravelmente reduzida e isto faz com que os centros das partículas se aproximem, causando contração no componente.

A densidade chega a aproximadamente 90% da teórica. Neste estágio, são formados os contornos de grão, que se movimentam de modo que alguns grãos cresçam a custa dos outros. Este estágio perdura enquanto existirem canais interconectando os poros (porosidade aberta), e termina quando os poros se tornarem isolados (porosidade fechada), aprisionando o gás do ambiente de sinterização.

O estágio final é caracterizado pela eliminação lenta dos poros fechados por difusão de vacâncias ao longo dos contornos de grão. Devem ser criadas condições para que os poros fiquem atrelados ao contorno de grão por:

a) serem mais facilmente eliminados por difusão pelo contorno de grão, que age como desaparecimento de vacâncias, desta forma promovendo um ganho de massa específica.

b) Inibirem o crescimento do grão pelo bloqueio dos contornos de grão, ou seja, redução de sua mobilidade (KINGERY, 1960).

Assim, não é vantagem a eliminação dos poros no início da sinterização, pois a capacidade de bloqueio dos contornos fica diminuída sem a presença dos poros. Se houver um crescimento excessivo de grão, há risco de se deixar poros isolados, no interior dos grãos, os quais serão difíceis de serem eliminados, pois a difusão pela rede cristalina é lenta (MARCHI, J. 1999).

2.11. Resistência Mecânica

Cerâmicos apresentam muitas qualidades atrativas incluindo estabilidade química, elevada dureza, resistência ao desgaste e elevado ponto de fusão. Estas propriedades são essenciais para o uso de cerâmicos em componentes que são aplicados em condições ambientais extremas. Devido a sua fragilidade, falha catastrófica sob níveis de tensões relativamente baixos é um problema crítico no design de estruturas utilizando cerâmicas. A natureza basicamente frágil dos cerâmicos resulta de

suas ligações iônicas e covalentes as quais fornecem um limitado número de sistemas de deslizamento independentes, os quais são necessários para se atingir uma deformação plástica homogênea comumente observada nos materiais metálicos. Devido à ausência de mecanismos de deformação plástica, a ponta de uma trinca em um material frágil é considerada como sendo atômica e é usualmente considerado que ela se estende através de um processo de ruptura de ligações atômicas.

O desenvolvimento de tecnologias para a produção de novos materiais tem sido motivado pela demanda de materiais que executem novas funções ou desempenhem antigas funções de forma mais adequada. A elaboração de materiais cerâmicos avançados teve início na década de 70 e têm alcançado resultados promissores, verificando-se inclusive, uma contínua evolução no desenvolvimento e uso destes materiais voltados para aplicações estruturais. Tais melhorias foram realizadas através da disponibilidade de pós finos de elevada pureza bem como a incorporação de mecanismos de aumento da tenacidade tais como a transformação de fase do tipo martensítica induzida por tensão, microtrincamento, reforços de fibras e whiskers, etc.

A resistência dos materiais cerâmicos está diretamente relacionada ao tamanho do defeito mais crítico existente no material testado. O defeito mais crítico é aquele que, devido ao seu tamanho, orientação e localização no volume avaliado do material, apresenta a maior probabilidade de fratura, ou seja, aquele defeito cuja extremidade se encontra o maior fator de intensidade de tensão, ou seja, a resistência mecânica de um material pode ser descrita como o nível de tensão na qual ocorre a fratura. Uma vez que os materiais fraturam em diferentes níveis de tensão, sob carregamentos diferentes (compressão, tração ou flexão), é necessário especificar o teste utilizado na obtenção de um determinado valor para a resistência mecânica do material. Apesar de existirem diferentes ensaios e muitas geometrias de testes e corpos-de-prova aplicáveis aos materiais convencionais, sua aplicabilidade não é direta para os materiais frágeis. A necessidade de obtenção de dados confiáveis torna uma escolha de uma metodologia complexa no sentido de se evitar erros que venham a mascarar os resultados (PIORINO, 2000).

Os materiais cerâmicos, em função principalmente do tipo de ligação química apresentam altos valores de resistência teórica. A resistência à compressão dos cerâmicos é alta porque os defeitos inerentes ao material (defeitos superficiais, poros, inclusões, grãos grandes gerados durante

o processamento), permanecem fechados durante a solicitação em compressão, sendo necessário então outros mecanismos que irão consumir mais energia para fraturar o material.

Por outro lado, quando o material cerâmico é solicitado em tração, apresenta resistência bem menor porque permite a abertura e crescimento dos defeitos internos, os quais atingem um valor crítico que leva à fratura do material. O ensaio de tração submete um volume maior, de maneira uniforme à carga aplicada. Porém, a confecção do corpo de prova é difícil e de alto custo e susceptível a erros experimentais (ANSTIS *et al*, 1981).

2.11.1. Propriedades mecânicas

A determinação das propriedades mecânicas de um material é realizada por meio de vários ensaios. Esses ensaios podem ser destrutivos, quando promovem a ruptura ou a inutilização do material ou não destrutivos em caso contrário. Na primeira categoria estão classificados os ensaios de tração, impacto, dobramento, flexão, torção, fadiga, compressão e outros. O ensaio de dureza, que em certos casos pode não inutilizar a peça ensaiada, também está incluído nessa categoria.

A escolha do ensaio mais interessante ou mais adequado para cada material depende da finalidade deste, dos tipos de esforços que esse material vai sofrer e das propriedades mecânicas que se deseja medir. Dois fatores determinantes para a realização de um dado tipo de ensaio mecânico são a quantidade e o tamanho das amostras a serem testadas. A especificação do produto deve mencionar estes fatores, bem como a maneira de retirar as amostras para os testes, a fim de que os mesmos sejam representativos do material a ser ensaiado, devido a possibilidade de variações nas propriedades, conforme a região do material de onde foi retirada a amostra.

2.11.1.1. Microdureza Vickers

A propriedade mecânica denominada dureza é largamente utilizada na especificação de materiais, nos estudos e pesquisas mecânicas e metalúrgicas e na comparação de diversos materiais. Entretanto, o conceito físico de dureza não tem um mesmo significado para todas as pessoas que tratam com essa propriedade. Define-se dureza como a resistência à penetração de um material duro no outro.

A medida de microdureza ou dureza fornece informação sobre a resistência em relação à deformação plástica, ao desgaste, ao corte, ao risco ou à penetração de um material em outro. A diferença entre microdureza e dureza não é bem definida, pois depende do tipo de carga e do aparelho utilizado. No entanto, medidas de microdureza são consideradas quando se empregam cargas menores a 1 kgf e as impressões são microscópicas. Entretanto, medidas de dureza são consideradas com cargas que variam de 1 a 120 kgf. Ambas medidas utilizam como penetrador uma ponta de diamante que é praticamente indeformável e como todas as impressões são semelhantes entre si, não importando o seu tamanho, a dureza Vickers (HV) é independente da carga, isto é, o número de dureza obtido é o mesmo qualquer que seja a carga usada para materiais homogêneos, o qual fornecerá a mesma informação (SOUZA, 1974).

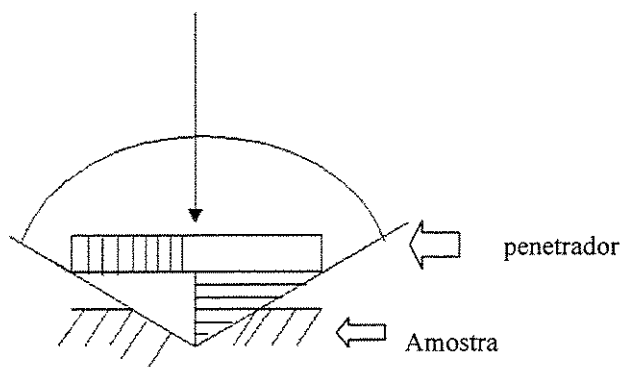


Figura 2.10. Ilustração do penetrador e a impressão

Como todas as impressões são semelhantes entre si, não importando o seu tamanho, a dureza Vickers (HV) é independente da força utilizada que varia de 1 a 120 kgf. A força é tal que provoque uma impressão regular, sem deformação e compatível para a medida de suas dimensões no visor da máquina. O formato da impressão é um quadrado e lê-se o comprimento das diagonais d_1 e d_2 . Tem se então

$$d = (d_1 + d_2) / 2 \quad (\text{Equação 2.1})$$

O tempo de aplicação da carga varia de 15 a 30 segundos.

A dureza Vickers é dada por:

$$HV = \text{carga} = 1.8544 P / d^2 \quad (\text{Equação 2.2})$$

Onde:

P = é a carga aplicada

Área da superfície do quadrado = $(d)^2$

d = é o diâmetro médio das diagonais

Existem tabelas que fornecem o valor da dureza em função da carga utilizada e da diagonal da impressão. Esse método é muito versátil e pode ser usado em qualquer material, tratado ou não termicamente. Graças ao grande número de cargas utilizadas ele pode ser utilizado em peças de pequena espessura. É muito recomendado para trabalhos rigorosos de laboratório.

2.11.1.2. Tenacidade à fratura

A determinação da tenacidade é uma das formas de caracterizar as propriedades mecânicas de materiais cerâmicos. No caso de materiais aditivados com particulados esta medição permite verificar a eficácia dos aditivos na matriz cerâmica.

A mecânica da fratura estabelece que a fratura do material acontecerá, quando o fator de intensidade de tensão K na ponta da trinca ou defeito, atinge um valor crítico (peculiar ao material), que representa a sua tenacidade à fratura, ou seja, é a capacidade que esse material tem de resistir à propagação de um defeito existente (trinca).

A tenacidade à fratura, K_{IC} , de um material é um parâmetro importante e necessário para prever o desempenho mecânico de materiais estruturais. Mesmo que não seja possível obter um valor absoluto para o K_{IC} de cada material, a comparação entre os valores relativos auxilia no entendimento do processo de introdução de aditivos numa matriz cerâmica, permitindo escolher dentre os aditivos, os de melhor desempenho.

Quando a tenacidade à fratura de um material é conhecida, sabe-se exatamente que o valor da combinação tensão/comprimento de trinca aplicado a esse material causaria a propagação desse defeito, que na prática significa falha catastrófica. Esse parâmetro pode ser determinado ou estimado utilizando vários métodos disponíveis na literatura. Um deles é o método da impressão de dureza, que consiste em fazer uma impressão de dureza Vickers em um material frágil, estimando-se a tenacidade à fratura do material a partir das dimensões das trincas geradas na impressão (LI, 1989). O método, simples e rápido, é bastante utilizado na determinação da tenacidade à fratura de materiais cerâmicos há quase cinco décadas.

Ao se fazer a impressão cria-se uma zona, logo abaixo do penetrador, deformada plasticamente, que é totalmente envolvida por uma segunda zona deformada elasticamente. Esse processo cria um campo de tensões que leva à formação de trincas no material que circundam a impressão (LANKFORD, 1982).

Existem diversos modelos utilizados para determinar a tenacidade à fratura a partir das dimensões da impressão e das trincas geradas. Um deles, que foi utilizado neste trabalho, é aquele proposto por Niihara (NIIHARA *et al.*, 1982), expressado mediante a equação 2.3:

$$K_{IC} = 0.0131 \left(\frac{PH_v}{l} \right)^{0.5} \left(\frac{E}{H_v} \right)^{0.4} \quad (\text{Equação 2.3})$$

Faço $E/H_v = 13.4$ e tenho:

$$K_{IC} = 0,03701(H_v P/l)^{0,5} \quad (\text{Equação 2. 4})$$

Onde, H_v é a dureza Vickers (GPa), P é a carga de impressão em kgf e l é o comprimento da trinca em μm .

2.11.1.3. Resistência à compressão e resistência à tração por compressão diametral

Ensaio de compressão é a aplicação de carga compressiva uniaxial em um corpo de prova. 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. Além disso, fornece resultados de análise estatística, permitindo quantificar o comportamento mecânico do concreto, da madeira, dos compósitos e de materiais de baixa ductilidade. Na indústria de conformação, o ensaio de compressão é utilizado para parametrizar condições de processos que envolvam laminação, forjamento, extrusão e semelhantes.

Podemos observar o esforço de compressão na construção mecânica, principalmente em estruturas e em equipamentos como suportes, bases de máquinas, barramentos etc.

Às vezes, a grande exigência requerida para um projeto é a resistência à compressão. Nesses casos, o projetista deve 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.

O ensaio de compressão é o mais indicado para avaliar essas características, principalmente quando se trata de materiais frágeis, como ferro fundido, madeira, pedra e concreto. também recomendado para produtos acabados, como molas e tubos.

De modo geral, podemos dizer que a compressão é um esforço axial, que tende a provocar um encurtamento do corpo submetido a este esforço.

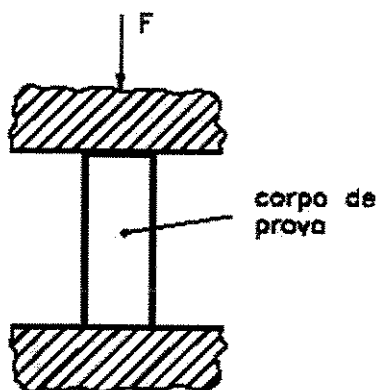


Figura 2.11: Corpo-de-prova submetido a uma força axial para dentro, distribuída de modo uniforme em toda área transversal do corpo-de-prova.

Os resultados do ensaio de compressão são influenciados pelas mesmas variáveis do ensaio de tração (temperatura, velocidade de deformação, anisotropia do material, tamanho de grão, porcentagem de impurezas e condições ambientais) (GARCIA, 2000; SPIM, 2000; SANTOS, 2000).

O ensaio de tração por compressão diametral consiste em comprimir o material até este se romper, porém a amostra é ensaiada no sentido horizontal segundo seu diâmetro.

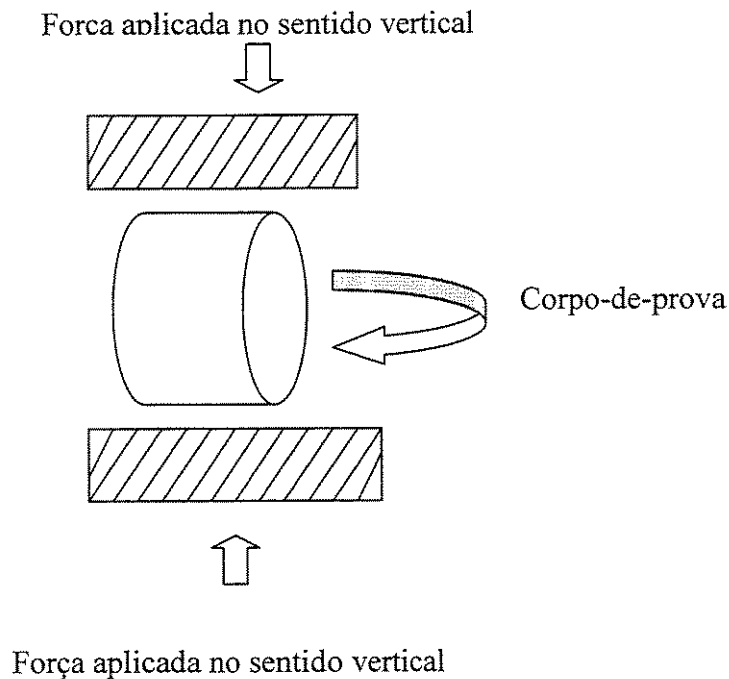


Figura 2.12: Corpo-de-prova submetido a uma força axial para dentro, distribuída de modo uniforme em toda área diametral da amostra.

2.12. Cranioplastia

A face é a parte mais visível da anatomia humana, desta forma o cirurgião estético deve dedicar atenção especial para o planejamento de qualquer cirurgia para a restituição da face. O desenvolvimento das próteses faciais tem sido influenciado pela melhoria das técnicas cirúrgicas e o desenvolvimento de novos materiais. Os primeiros avanços nessa área ocorreram após a Segunda Guerra com o surgimento das resinas acrílicas e nas décadas de 60 e 70 com a introdução do silicone e dos elastômeros. A utilização dos implantes osseointegrados em próteses faciais teve início na década de oitenta, sendo difundido mundialmente a partir da década de noventa (WOLFAARDT *et al*, 2003).

2.12.1- Anátomo-patologia dos traumas agudos

Os traumas agudos, ocasionados a partir do impacto de uma força específica e excessiva sobre o osso, podem ser provocados por acidentes relacionados à interação com o meio e às atividades laborais, e por agressões físicas interpessoais. De acordo com a classificação de Steinbock (1976), são divididos da seguinte forma: fraturas, esmagamentos, luxações, e ferimentos nos ossos causados por instrumentos cortantes (STEINBOCK, 1976). No presente trabalho serão enfatizados as fraturas e esmagamentos:

De uma forma geral, as fraturas causadas por traumas ocorrem como o resultado da incidência de um estresse anormal sobre o osso. Este esforço pode ser dinâmico, quando é aplicada uma força repentina e intensa, ou estático, quando a força torna-se mais intensa gradualmente até a ocorrência da fratura (ADAMS, 1976).

O esmagamento, por sua vez, geralmente acontece na forma de depressão na tábua externa do crânio, podendo atingir também a tábua interna, e algumas vezes se encontra associado à linhas de fratura (STEINBOCK, 1976).

Assim como as outras fraturas, este tipo de lesão também pode apresentar dificuldades no diagnóstico diferencial no caso de um trauma *peri-mortem*. Os esmagamentos ocorridos em vida e seguidos de remodelação óssea podem apresentar desde arredondamento das arestas agudas da fratura, em um estágio inicial de cicatrização, até a total remodelação da área, quando permanece apenas uma suave depressão no osso.

Experiências com cadáveres mostraram que uma força de 73 Newtons é bastante para causar uma fratura simples (MOORE, 1999). Se o impacto excede o limite elástico do crânio, acontecerá a fratura.

Nos acidentes automobilísticos, a cabeça é submetida à forças várias vezes maiores do que a aceleração da gravidade ($G = 9,8\text{m/s}^2$). A força do impacto pode ser determinada pela equação $F=m.a$, onde m representa massa e a aceleração.

Portanto numa colisão a 50 km / h, a cabeça de um adulto será submetida a uma força de 80 G, se a cabeça pesar aproximadamente 7 kg, a força na face nesta situação específica será de $7\text{kg} \times 80 = 560 \text{ kgf}$, o que excede os limites de fratura da maior parte do esqueleto facial.

Uma colisão a 50 km/h pode facilmente resultar numa força de 80 G o que é suficiente para promover fratura dos ossos nasais, zigoma, ramo mandibular e seio frontal.

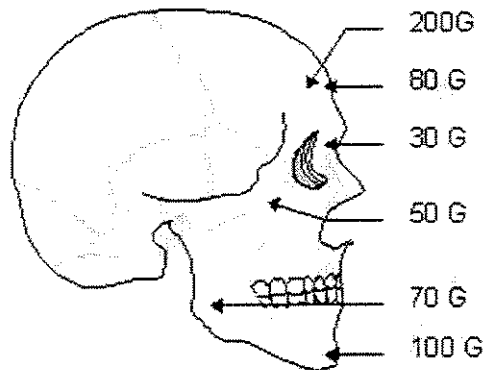
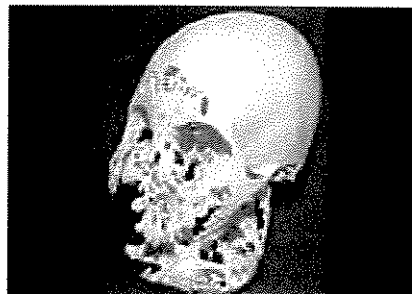


Figura 2.13: Crânio submetido a várias forças (SANTOS, 1996).

Como o trauma em geral, os traumas craniomaxilofacial e cranio-encefálico tem o acidente de trânsito como principal etiologia, além do câncer, doenças genéticas como o querubismo e o aumento da violência e detrimento das armas de fogo e incidentes com armas brancas (SANTOS, 1993).



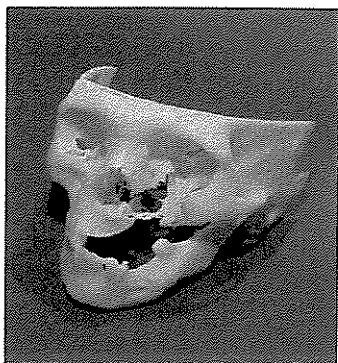
a) origem da deformação:
querubismo



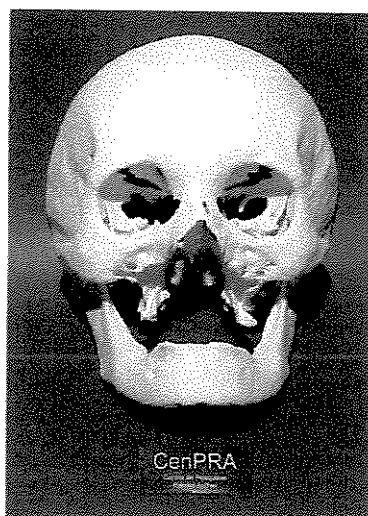
b) falha óssea: parte lateral do
crânio



c) fraturas e afundamento de
crânio



d) lesão proveniente de acidente
com arma de fogo



e) Tumor facial (câncer)

Figura 2.14: Exemplos de defeitos craniofaciais (HOME PAGE: CenPRA-PROMED, figuras resgatadas no dia 25 de janeiro de 2005).

O querubismo (figura 2.14 a) é uma patologia osteofibrosa hereditária que afeta exclusivamente os maxilares e provoca um aumento bilateral indolor da parte inferior da face (PROMED, 2000).

Na figura 2.14 b, o paciente teve a parte lateral do crânio retirada para acomodar o cérebro, que inchou após uma cirurgia para drenagem de um hematoma. Quando o cérebro voltou ao tamanho normal, foi preciso usar um implante para cobrir a falha óssea (PROMED, 2000).

Na figura 2.14 c, o paciente apresentava fraturas e afundamento de diversos ossos da face, decorrentes de um acidente automobilístico. Havia perda quase completa da visão no olho esquerdo e grande preocupação com o resultado estético (PROMED, 2000).

Entendendo a saúde como um estado de bem estar físico, espiritual e social do homem, poucas são as doenças de tão graves repercussões psicológicas quanto às deformidades crânio-faciais. Pacientes portadores dessas anomalias frequentemente se afastam do convívio social e por vezes ficam em completo isolamento. Esses fatos provocam um sério desajuste do indivíduo e seus familiares, no ambiente em que vivem, principalmente quando se trata de crianças. O tratamento do desfigurado facial é complexo e muito caro. Casos muito graves exigem inúmeras cirurgias incluindo enxertos de pele, osso e cartilagem. A correção das deformidades da mandíbula e maxilar exige colocação de aparelhos especiais nos dentes e um cuidadoso planejamento antes da cirurgia, para que os ossos possam ser mantidos no lugar durante o processo de cicatrização. Na maioria dos casos de deformidades congênitas da face, os pacientes necessitam de atendimento médico desde o nascimento até a adolescência. Para se ter uma idéia mais clara da importância do problema do desfigurado crânio-facial, apresentamos algumas outras estatísticas:

- Em cada 50 nascimentos, um apresenta má-formação;
- Em cada 700 recém-nascidos, um apresenta lábio leporino ou fissura palatina;
- Em cada 20.000 recém-nascidos, um apresenta ausência de uma ou das duas orelhas;
- Dos 34.052 acidentes automobilísticos ocorridos no ano de 2000, somente na cidade de São Paulo, encontramos 70% das vítimas, das quais muitas são gravemente deformadas (TIZIANI, 1998).

-Somente no ano 2002, no Estado de São Paulo, houve 387.905 acidentes do trabalho, dos quais muitos apresentaram deformidades que necessitam de cirurgia reparadora.

De acordo com BRESSIANI (2000), o mercado nacional de implantes ortopédicos arrecada US\$ 64 milhões anuais, que corresponde a uma média de 24 mil implantes de prótese total de

quadril por ano no Brasil. São muitas as vantagens da utilização das cerâmicas em implantes de crânio:

- Não apresenta os problemas dos transplantes de origem natural
- Não produz reação exotérmica na aplicação (como é o caso de polímeros)
- Material bioativo ou bioreabsorvível
- Pouca exigência mecânica a menos da mandíbula
- Facilidade de processamento

Mas, há algumas desvantagens:

- Pouco adequada a grandes lesões cranianas
- Pouca resistência a impactos
- Nos casos de aplicação em grandes lesões deve-se cuidar até o fechamento da lesão o que leva muito tempo
- Custo ainda elevado

A necessidade de novos materiais nas cirurgias de cranioplastia é evidenciada por consequência dos traumas. Deve-se considerar que em todo o trauma, seguimentos do sistema nervoso podem ser comprometidos, já que sua estrutura se encontra difundida pelo corpo humano, porém é no seguimento céfalo-cervical que o trauma pode comprometer a integridade física e funcional do sistema nervoso mais severamente, até provocando decurso fatal (SANTOS, 1993).

Capítulo 3

Materiais e Métodos

A figura 3.1 apresenta um fluxograma do desenvolvimento experimental realizado neste trabalho.

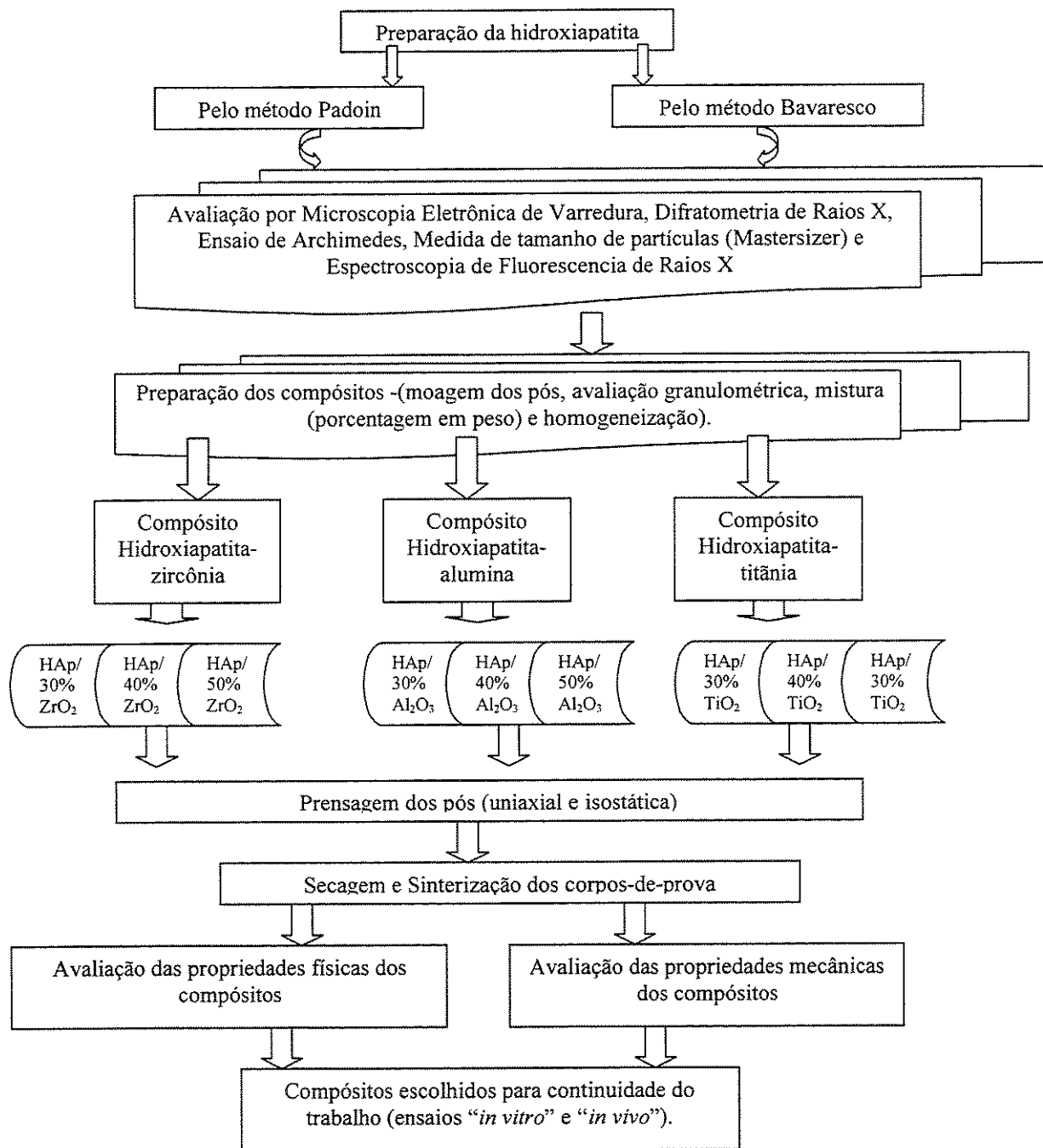


Figura 3.1: Fluxograma do desenvolvimento experimental trabalho (Observação: as porcentagens dos compósitos são em peso)

3.1. Materiais utilizados

3.1.1. Pós cerâmicos

3.1.1.1. Zircônia

A zircônia comercial utilizada foi da seguinte marca: TOSOH 3Y, com procedência da TOSOH CORPORATION, Lote nºZ302322P e Densidade real de 6,3 g/cm³.

3.1.1.2. Alumina

A alumina empregada neste trabalho foi fornecida pela Alcoa S.A. (A 1000SG), com tamanho médio de partículas de 0,4 µm e área específica superficial em torno de 15 m²/g.

3.1.1.3. Titânia

A titânia comercial usada na formação do compósito foi fabricada pela *Kronos* (Indústria de Abravisos Ltda).

3.1.2. Métodos de síntese de hidroxiapatita

3.1.2.1. Método de síntese de hidroxiapatita segundo Bavaresco(BAVARESCO,2000)

Foram utilizados 78,7 g de nitrato de cálcio (Ca(NO₃)₂.4H₂O), 26,4 g de monohidrogênio fosfato dibásico ((NH₄)₂HPO₄) e amônia (NH₄OH) , água destilada, éter e acetona em quantidade suficiente para basificar o meio das soluções em pH 12. A H₂O utilizada para a síntese dever estar livre de CO₂, para evitar a formação de carbonato de cálcio na precipitação.

Duas soluções (1) e (2) são realizadas:

- Para a solução (1), adiciona-se o nitrato de cálcio em 300ml de H₂O quente (50° C).
- Para a solução (2), adiciona-se 26,4 g de monohidrogênio fosfato dibásico em 500 ml de H₂O (à mesma temperatura da solução 1).

Ajusta-se o pH de ambas as soluções para pH 12 com amônia. Dilui-se com H₂O quente a solução (1) até um volume total de 600 ml e a solução (2) até um volume total de 800 ml. Se necessário, filtram-se as soluções para retirar as impurezas.

A precipitação é feita pela adição controlada de porções constantes da solução de monohidrogênio fosfato sobre a de nitrato de cálcio sob agitação constante e a uma temperatura de 50 °C durante 30 minutos. Após o término da adição, o excesso de sobrenadante da suspensão é retirado e o precipitado resultante é rapidamente filtrado a vácuo por funil de Buchner e lavado em seguida com sucessivas porções de água aquecida a fim de eliminar o nitrato de amônio como subproduto.

O precipitado é vertido e agitado em acetona (substância menos polar que a água), suficiente para a formação de sobrenadante. A acetona, sendo menos polar que a água, minimiza a tensão superficial responsável pela adesão entre as partículas do pó, responsável pela formação de agregados.

Após filtração do precipitado, esse deve ser novamente vertido e agitado em acetona. Novamente filtrado, o precipitado deverá ser vertido e agitado em éter de petróleo (substância mais polar) e, em seguida filtrado a vácuo. Repete-se esse procedimento por mais uma vez e, em seguida, o precipitado é deixado secar, até adquirir o aspecto de pó.

O precipitado é finalmente transferido para um cadinho de porcelana e colocado em estufa a uma temperatura de aproximadamente 150 °C por 7 horas, para promover a cristalização do material.

3.1.2.2 Método de síntese de hidroxiapatita segundo Padoin (PADOIN, 2001).

A hidroxiapatita obtida por este método segue procedimento descrito por Cünet (CÜNET et al., 1997):

Uma solução 0,096M de (NH₄)₂HPO₄ é gotejada a uma velocidade de 1 ml a cada 2,5 a 5 minutos em uma outra solução 0,16M de Ca(NO₃)₂ com aquecimento constante de 60°C. O pH é ajustado em 10 com NH₄OH. Após a mistura de ambos, é feito um envelhecimento do precipitado

durante 2 horas em seu ponto de ebulição num compartimento fechado. Após, filtra-se o precipitado em funil simples e lava-se três vezes com água destilada.

3.1.3. Aditivos

Utilizou-se como defloculante o Darvan C, que se caracteriza por ser uma solução aquosa de polimetacrilato de amônia. O produto apresenta-se na forma líquida à temperatura ambiente e possui uma coloração âmbar claro e tem pH entre 7,5-9,0 (solução 5%). Este defloculante muda de fase a temperaturas acima de 100°C e possui densidade de 1,11 g/cm³.

Quantidade de defloculante para cada compósito:

Compósitos zircônia-hidroxiapatita (50 gotas (1,5g))

Compósitos alumina-hidroxiapatita (40 gotas (1,2g))

Compósitos titânia-hidroxiapatita (30 gotas (0,9g))

Como desmoldante utilizou-se 20 gotas de PVAI em solução (0,6 g) (Fabricante VETEC)em cada uma das misturas. Este desmoldante é colocado na barbotina juntamente com o defloculante.

3.2.Caracterização dos pós cerâmicos

3.2.1. Difração de Raios X

A difração de Raios-X pelos cristais resulta de um processo em que os raios X são dispersos pelos elétrons dos átomos sem mudança de comprimento de onda (dispersão coerente ou de Bragg). Um feixe difratado é produzido por dispersão só quando algumas condições geométricas expressas pela lei de Bragg são satisfeitas. A difração resultante de um cristal, compreendendo posições e intensidades das linhas de difração, é uma propriedade física fundamental da substância, servindo não só à identificação como também ao estudo de sua estrutura (ARAÚJO, 2000).

Raios X são ondas eletromagnéticas e, como tais, acompanhadas por um campo elétrico em flutuação periódica. Um elétron de um átomo, influenciado pelos raios X, é excitado pelo campo elétrico flutuante, tornando-se uma fonte de ondas eletromagnéticas de mesma frequência e mesmo comprimento de onda que os raios X incidentes. Assim, o elétron dispersa o feixe incidente. As

ondas dispersas pelos diversos elétrons do átomo combinam-se, daí podendo-se dizer que o átomo difrata a radiação X. A intensidade da dispersão é dependente do número de elétrons no átomo, mas, como os elétrons são distribuídos em todo o seu volume e não em um ponto, a intensidade varia com a direção. Entretanto, em termos de geometria de difração, o átomo é considerado uma fonte pontual de dispersão. Quando um feixe de raios X atinge um conjunto de átomos (por exemplo, em uma estrutura cristalina), cada átomo difrata raios X (ARAÚJO, 2000).

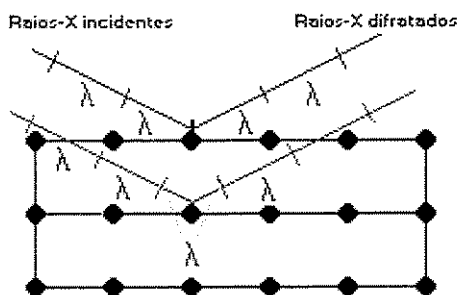


Figura 3.2: Feixe incidente sobre uma linha de átomos igualmente espaçados.

Cada átomo dispersa a radiação X produzindo um novo conjunto de ondas esféricas que se combinam e cuja resultante tem a direção da tangente comum às ondas. A combinação coerente das ondas dispersas é denominada difração. A tangente mais simples seria a paralela à frente de ondas. É a difração de ordem zero ou feixe direto. A difração de primeira ordem seria aquela com diferença de um comprimento de onda, ou seja, reunindo o primeiro conjunto de ondas com o segundo, com o terceiro, etc. De maneira semelhante, uma tangente que componha ondas com diferenças de dois comprimentos de onda constitui a difração de segunda ordem e, resumindo, a difração de ordem N é constituída para composição de ondas com diferença de fase de n comprimentos de onda (ARAÚJO, 2000).

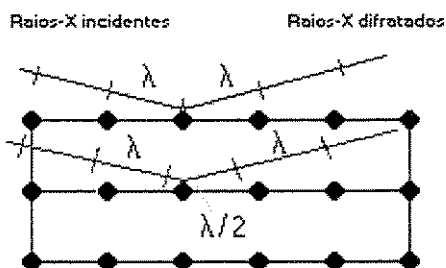


Figura 3.3: observação do intervalo interatômico que mede $\frac{1}{2}$ comprimento de onda

Agora podemos escrever a chamada Lei de Bragg (que bem podia ser chamada de *Lei dos Bragg*). Na figura 3.3, a diferença de caminhos é $2 d \sin\theta$, onde θ é o ângulo entre a direção dos raios X e o plano de átomos do cristal. A interferência será construtiva e, portanto, haverá um feixe difratado apenas no caso em que essa diferença de caminhos for um número inteiro de comprimentos de onda dos raios X. Isto é, se

$$2 d \sin\theta = n \lambda \quad (\text{Equação 3.1})$$

($n = \text{inteiro}$), haverá um feixe difratado. Essa é a Lei dos Bragg.

Para a verificação dos picos correspondentes aos materiais empregados na formação dos compósitos utilizou-se um difratômetro disponibilizado pelo IFGW/ UNICAMP, modelo Philips PW 1710 com radiação Fe K alpha, que possui monocromador de grafite para feixe secundário. As medidas (varreduras θ - 2θ) foram realizadas com 40 kV e 30 mA, 0,02 graus/ passo e o tempo de contagem foi de 1 segundo.

3.2.2. Espectroscopia de Fluorescência de Raios X

A determinação dos elementos químicos presentes nos compósitos foi feita através da Espectroscopia de Fluorescência de Raios X. Esta técnica tem aplicação em análises de constituintes presentes em quantidade extremamente pequenas.

A espectroscopia de fluorescência de Raios X é um método instrumental não-destrutivo para análises elementares quantitativas e qualitativas baseado na medida dos comprimentos de onda e intensidades das linhas espectrais emitidas pela excitação secundária dos elementos.

Isto é, o raio X primário irradia a amostra. Pela difração dos raios X secundários, chamados raios X fluorescentes, através dos espectrômetros e pela medida das linhas espectrais secundárias (o fóton emitido para dentro do detector) que têm comprimentos de onda característicos para cada elemento e intensidades relativas a sua concentração, as análises quantitativas e qualitativas podem ser realizadas.

As seguintes unidades são requeridas para a espectrometria de Raios X:

i) Gerador de Raios X

Uma unidade projetada para gerar alta voltagem estável (10 a 100 kV) a ser aplicada no tubo de raios X.

ii) Espectrômetro

Uma unidade projetada para realizar o trabalho espectral nos raios X fluorescentes emitidos pela amostra

iii) Pannel do circuito eletrônico

Uma unidade projetada para contar e gravar sinais detectados pelo espectrômetro.

Foi realizada uma análise semiquantitativa para determinar a presença de impurezas nas amostras. Esta análise é possível porque a intensidade dos raios X fluorescentes depende do teor dos elementos. Uma vez que as análises qualitativas são sempre medidas relativas, uma amostra padrão (referência) ou outro meio analítico indireto é necessário. Entre os fatores que afetam a precisão das medidas pode-se citar a rugosidade da superfície da amostra, a variação estatística dos raios X e a interação dos raios X com os elementos contidos na amostra.

O equipamento utilizado nas análises foi o X-Ray Fluorescence Spectrometer-modelo RIX 3100/2100- RIGAKU do DEMA/FEM/UNICAMP.

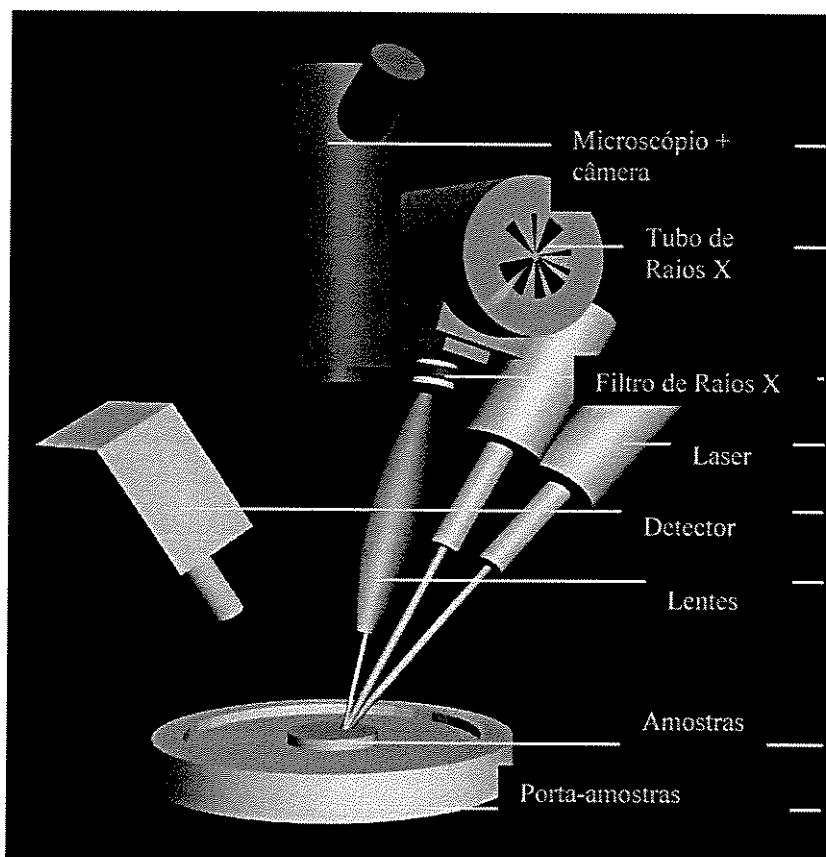


Figura 3.4: Esquema do equipamento de Espectroscopia de fluorescência de Raios X

3.2.3. Análise Granulométrica

O aparelho utilizado para a análise granulométrica foi o mastersizer S, que trabalha com tecnologia laser. Ele consegue medir a quantidade de partículas microscópicas existentes em uma amostra e as quantifica em diversas faixas de tamanhos diferentes. A utilidade do aparelho é facilitar o trabalho de separação de misturas. Um feixe de laser é dirigido a uma amostra qualquer e através da difração da luz nas partículas presentes na amostra, pode-se determinar a volumetria das mesmas. Seu potencial de medição alcança de 0,2 a 2000 microns. O Mastersizer mede o material particulado no ar ou meio líquido. Os equipamentos também são muito importantes na apreciação de operações de moagem e classificação de minerais.

Realizaram-se ensaios de medida de tamanho de partículas no equipamento Mastersizer S, modelo 5 MAM 5005 da marca Malvern da FEQ/UNICAMP, que utiliza tecnologia a laser para realização das medidas mostrado na figura 3.5:

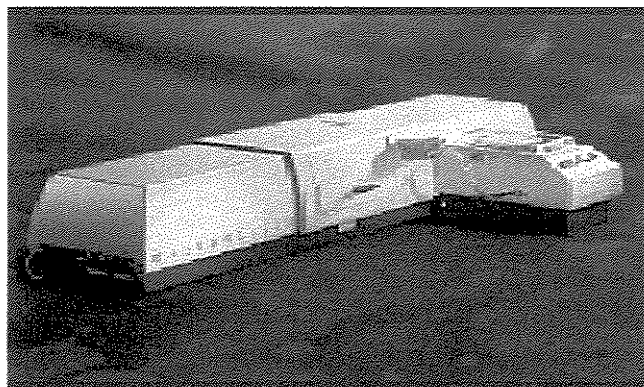


Figura 3.5: Equipamento de medida de tamanho de partículas: Mastersizer S

3.2.4. Microscopia Eletrônica de Varredura

Uma ferramenta de investigação mais recente e extremamente útil é a microscopia eletrônica de varredura (MEV). A superfície de uma amostra a ser examinada é rastreada com um feixe de elétrons e o feixe de elétrons refletido (ou retroespalhado) é coletado e então mostrado a mesma taxa de varredura sobre um tubo de raios catódicos (semelhante à tela de uma TV). A imagem na tela, que pode ser fotografada, representa as características da superfície da amostra. A superfície pode ou não estar polida e ter sido submetida a ataque químico, porém ela deve, necessariamente, ser condutora de eletricidade; um revestimento metálico muito fino deve ser aplicado sobre a superfície de materiais não - condutores. São possíveis ampliações que variam entre 10 e mais de 50.000 diâmetros, da mesma forma que também são possíveis profundidades de campo muito grandes (CALLISTER, 2002).

Para a obtenção de fotomicrografias dos compósitos foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura modelo JEOL JXA 840 A do DEMA/FEM/UNICAMP. Para a metalização das amostras utilizou-se o metalizador SPUTER COATER BAITEC SCD 050 com corrente de 40 mA por 200 segundos.

3.3 Processamento cerâmico

3.3.1 Preparação das composições

3.3.1.1 Moagem

3.3.1.2 Moagem em moinho de bolas

Utilizou-se um moinho de bolas, disponibilizado pela Universidade Federal de São Carlos (figura 3.6), onde os materiais foram separados e deixados em jarros nesse moinho por 72 horas. Esse tipo de moagem não foi adequado para nosso objetivo, pois o tamanho de grão médio obtido após 72 horas não estava fino o suficiente.

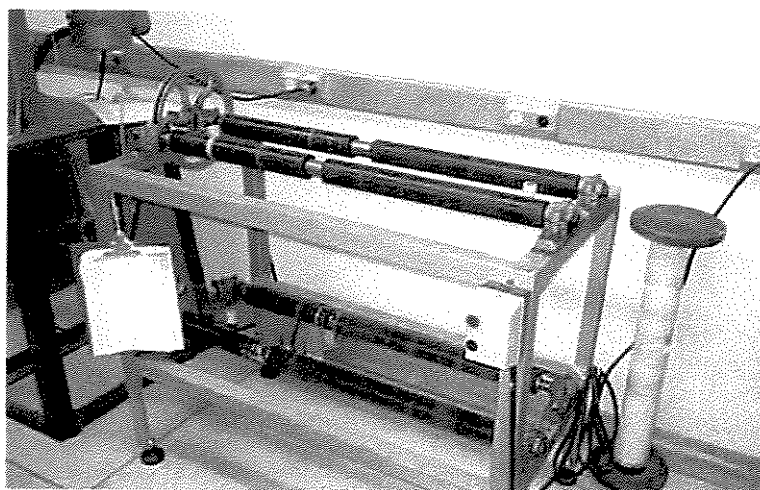


Figura 3.6: Moinho de bolas

3.3.1.3. Moagem em moinho Attritor

Para tentar solucionar o problema encontrado com o moinho de bolas, foi decidido usar outro moinho: o Moinho Attritor, modelo 01-STD da Union Process Inc (figura 3. 7) também gentilmente disponibilizado pela Universidade Federal de São Carlos/ Departamento de Engenharia de Materiais. A rotação máxima é de 500 rpm, sendo que as moagens foram realizadas a 350 rpm (70% do total). O moinho Attritor opera com velocidades mais altas, volumes menores e concentrações de energia localizadas mais altas que o moinho de bolas (ROGERS *et al*, 1999).

O meio de moagem utilizado foi bolas de ZrO_2 com 6mm de diâmetro. A relação massa/bola foi de 1:2, com 40% de sólidos na suspensão (em meio alcoólico) e o tempo de moagem foi de aproximadamente de 72 horas.

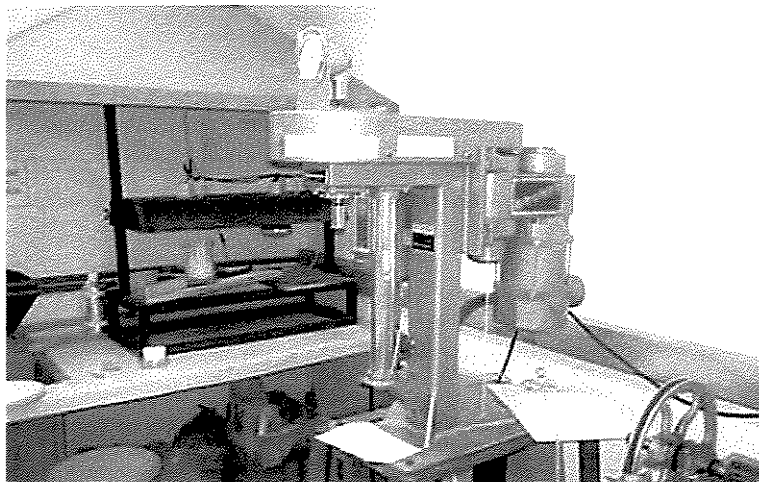


Figura 3.7- Moinho Attritor

3.3.1.4. Moagem em Moinho Vibrador

Para se obter melhor densificação das cerâmicas, deve-se buscar partículas bem finas, entre zero e $1\mu m$. Desta forma, foi necessária a utilização de um moinho mais adequado, no caso, o moinho vibrador (Figura 3.8).

Para desaglomeração e moagem da hidroxiapatita, zircônia e titânia utilizou-se de três jarros de capacidade 300ml (jarro de polietileno de alta densidade) contendo cada um 1kg de elementos de moagem (esferas $\varnothing$ 8mm). Adicionou-se 150g de suspensão (água destilada mais hidroxiapatita, zircônia e titânia em cada jarro) a 30vol% em pó e 3g de Darvan C. Moeu-se em moinho vibrador por 110 horas. A vantagem do moinho vibrador em relação ao Attritor, disponibilizado pela UFSCAR, é que é possível moer todo o material de uma só vez, pois o moinho Attritor processa pequenas quantidades por vez.

Não foi necessário o processo de moagem para a alumina, pois seu tamanho de partícula se mostrou adequado, como recebido do fabricante.

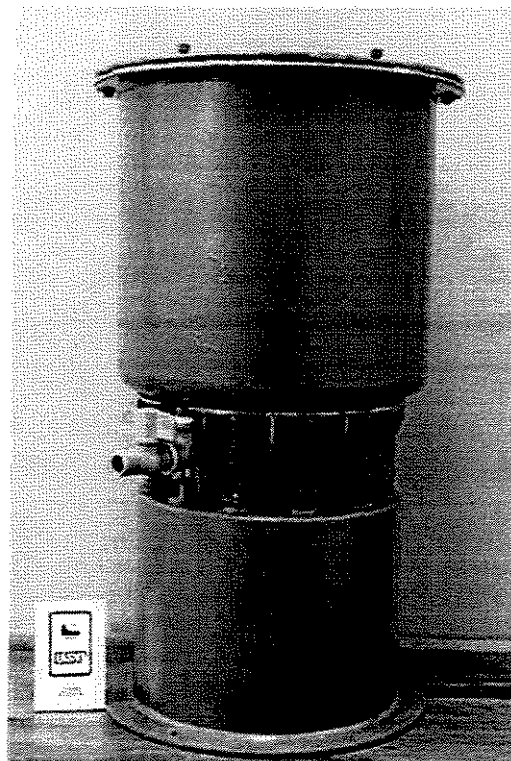


Figura 3.8: Moinho Vibrador

3.3.2. Secagem dos pós cerâmicos

Após cada uma das moagens, as composições foram colocadas por aproximadamente 72 horas em estufa QUIMIS-Q 316.B.22, na temperatura de 80°C.

3.3.3. Desaglomeração

Para desaglomeração da hidroxiapatita utilizou-se de 50g de pó de hidroxiapatita, 120g de água destilada e 3g de Darvan C; tudo isso misturado por 48 horas em moinho vibrador, dentro de um jarro de 300ml de HDPE contendo 1kg de elementos de moagem, no caso, cilindros de zircônia ($\varnothing$ 8mm, h 8mm; em média). O objetivo desse processo é obter partículas de tamanhos entre 0 e 1 μm , com a finalidade de se obter a máxima tenacidade à fratura, pois uma microestrutura para fins estruturais deve ter tamanho de grão em torno de 1-2 μm .

No caso da zircônia, o processo é o mesmo. Porém as quantidades de materiais são diferentes. Adiciona-se ao jarro 240g de ZrO_2 , 105g de água destilada e aproximadamente 2g de defloculante.

A dispersão da alumina foi feita misturando-se 120 g de alumina, o que corresponde 30 ml em volume e 70 ml de água destilada o que corresponde a 70 g de água, mantendo a proporção de 30% em volume de sólidos. A barbotina foi, então, colocada em frasco contendo meio de moagem e colocada em moinho vibrador por 12 horas.

Após a secagem, os pós foram desaglomerados em gral e pistilo de ágata. O peneiramento das composições foi feito em peneiras com abertura que variaram de 0,250 a 0,044 mm, com ajuda de um pincel grosso para desaglomerar o pó.

3.3.4. Preparação da barbotina

A conformação dos materiais cerâmicos pode ser realizada por diferentes técnicas, dentre as quais podem ser citadas a colagem de barbotina, a colagem em fita, prensagem uniaxial e isostática, injeção e deposição por eletroforese (FORTULAN, 1999). Todas estas dependem da mistura do pó com um fluido em alguma etapa do processamento. Na preparação de suspensões, onde o material adquire a fluidez suficiente para a conformação, há a mistura dos pós com os aditivos necessários à sua homogeneização, tais como dispersantes e ligantes; e, em alguns casos, a moagem das matérias-primas.

As características da barbotina influenciam o arranjo das partículas no corpo a verde, o que, por sua vez, determina o comportamento da sinterização e as propriedades finais da peça fabricada. Assim, a barbotina tem que ser homogênea e estável, e essas características necessitam ser preservadas durante todas as etapas do processamento. Portanto, para se obter um produto de boa qualidade, é necessário inicialmente o entendimento dos mecanismos de estabilização e das características reológicas da barbotina.

A estabilidade de uma suspensão com respeito à coagulação (floculação) é determinada pelas forças de atração e repulsão entre as partículas, o que depende de suas características físico-químicas e da interface partícula-solvente. A estabilidade da suspensão é atingida quando as forças repulsivas

são suficientemente grandes para superar as forças de atração. Para se obter uma barbotina estável são usados dispersantes (defloculantes) que, adsorvidos pelas partículas, aumentam a magnitude da repulsão. A força de atração está sempre presente, devido à tendência das partículas de estarem em contato umas com as outras através da força de Van der Waals, que é função basicamente das propriedades dielétricas das partículas e do solvente. A interação repulsiva é fundamentalmente produzida por dois mecanismos diferentes. Um é a repulsão eletrostática, como resultado da formação de uma dupla camada elétrica em torno de cada partícula de pó dispersa em um líquido polar. Um outro mecanismo é a estabilização estérica, na qual polímeros de cadeias longas adicionados à barbotina são adsorvidos sobre a superfície da partícula (OLIVEIRA, 1999).

Os solventes são usados no preparo da barbotina para dissolver os componentes orgânicos adicionados à barbotina (dispersantes, ligantes e plastificantes). Eles devem ser quimicamente inertes em relação aos pós cerâmicos utilizados, ter um baixo ponto de ebulição (termólise a temperaturas mais baixas) e uma baixa viscosidade (melhor escoamento na colagem). Como solventes podem ser usados água ou líquidos orgânicos, como etanol, isopropanol, acetona, e metiletilcetona, em concentrações normalmente de 30 a 50% em massa (HEINRICH, 1991).

As características da barbotina são naturalmente determinadas pelas propriedades de seus constituintes (matriz cerâmica, solvente, dispersante, ligante e plastificante) e da interação entre eles. São estudados no presente trabalho quatro tipos diferentes de pós cerâmicos. A quantidade desses pós, na barbotina varia em geral de 40 a 50% em massa (HEINRICH, 1991). Os parâmetros importantes que devem ser controlados num pó cerâmico usado são o tamanho médio de partícula e sua distribuição, a área superficial e o nível de impurezas (MISTLER *et al*, 1978; ROOSEN, 1988).

Na preparação da barbotina para a formação do compósito hidroxiapatita-zircônia foi feita uma mistura de 40,90g de cada um dos materiais em peso, o que corresponde a 14,9 ml de ZrO_2 e 7,3 ml de hidroxiapatita em volume, perfazendo um total de 21,9 ml de material em forma de pó. Para completar o volume adequado na preparação da barbotina, foram adicionados 51,1 ml de água destilada. Essa mistura foi inserida em um jarro da marca Nalgene de 500 ml, mais adequado a moagem, contendo 600 g de bolas de zircônia (elementos de moagem) em moinho de bolas por 12 horas. É necessário a combinação do uso de defloculante associada à mistura mecânica para garantir uma adequada homogeneização da mistura ZrO_2 -HAp (FORTULAN, 1999).

Para os compósitos hidroxiapatita-alumina e hidroxiapatita-titânia, o procedimento e quantidades de materiais foram os mesmos, exceto para a quantidade de defloculante citada no item 3.3.3 do presente trabalho.

3.3.5. Conformação dos corpos-de-prova (prensagem uniaxial e isostática)

Na confecção das amostras utilizou-se prensagem uniaxial e posteriormente, prensagem isostática. Na prensagem uniaxial, o pó é compactado em um molde metálico através de uma pressão que é aplicada ao longo de uma única direção. A peça conformada assume a configuração do molde e do cursor da prensa através do qual a pressão é aplicada. Para tal etapa foi utilizado um molde cilíndrico de aço inox 310 apresentando uma cavidade no centro de 10 mm de diâmetro. Dentro dessa cavidade, por outro lado, se encaixava um cilindro sobre o qual foram colocadas as porções de material, enquanto que pelo outro lado do molde se encaixava outro cilindro sobre o qual foram exercidas as cargas. A fim de se obter amostras padronizadas quanto às dimensões, foram pesadas quantidades iguais da mistura: 2,4 g para cada amostra em se tratando de corpos-de-prova para ensaio de compressão e 2,0g para os corpos-de-prova destinados à ensaio de compressão diametral. As cargas foram exercidas por meio de uma prensa hidráulica operada manualmente. Esta prensa tem capacidade para até 15 t. A carga utilizada na preparação das amostras foi de 1 t por aproximadamente 60 s. A prensagem uniaxial foi utilizada devido a disponibilidade de moldes metálicos no laboratório e por ser um método mais barato.

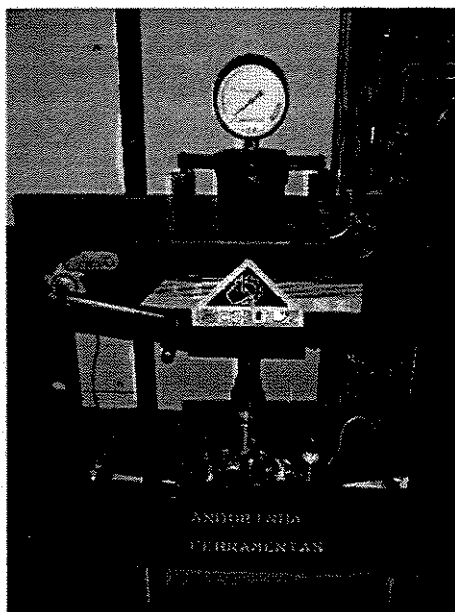


Figura 3.9 – Prensa uniaxial

Na prensagem isostática, o material, agora já em forma de pastilhas prensadas uniaxialmente, está contido em uma bexiga de borracha ou preservativos de látex não lubrificados, e a pressão é aplicada por um fluido, isostaticamente (isto é, ele aplica a mesma magnitude de pressão em todas as direções). A carga utilizada na prensagem isostática foi de 2556Kgf (250,4MPa).



Figura 3.10 – Prensa isostática

3.3.6. Sinterização

Antes da sinterização, os corpos-de-provas foram apoiados sobre uma placa de alumina pulverizada com hidroxiapatita para não haver contaminação na superfície de contato entre a amostra e a placa.

Logo em seguida, os corpos-de-prova dos compósitos obtidos foram sinterizados a 1200°C em um forno modelo Lindberg Blue-M, de temperatura máxima de 1700 °C, gentilmente disponibilizado pela Universidade Federal de São Carlos-Departamento de Engenharia de Materiais.

3.3.7. Preparação das amostras (lixamento e polimento)

As amostras foram embutidas em resina acrílica. Na sequência, suas superfícies foram devidamente aplainadas por lixamento e polidas. Os ensaios foram realizados em politriz automática MINIMET 1000, adaptada para fixação das amostras. Através dos movimentos aleatórios produzidos, pode-se evitar desgastes em direções preferenciais. Como meio abrasivo, utilizou-se lixas de carvão de silício, cuja sequência de lixas foi de (mesh) #100, #320, #400, #800, #1200 e #2400 em meio aquoso por 5 minutos, seguido de polimento com panos para materiais não-ferrosos de 6µm e 1µm com suspensão de alumina a 0,05 micra por 10 minutos e posteriormente vibradas no ultra-som por 3 minutos em meio aquoso para remoção de eventuais resíduos. Outros parâmetros fixados foram a velocidade de rotação (50 r.p.m) e a carga aplicada (5N).

Logo em seguida, as amostras embutidas passaram por um processo de metalização, sendo recobertas por uma camada de alumínio (20-40 nm) pelo método de evaporação térmica de alumínio, para melhor visualização da microestrutura e para facilitar a leitura do comprimento das trincas formadas na etapa de medida de dureza. Esta etapa foi realizada no Laboratório de Preparação e Caracterização de Materiais/ IFGW/UNICAMP.

3.4. Caracterização da microestrutura e propriedades dos materiais sinterizados

3.4.1. Avaliação das propriedades físicas

3.4.1.1. Cálculo da densidade e porosidade através do método de Archimedes

No presente trabalho, o material encontra-se na forma de pó. Após a compactação ou conformação dessas partículas pulverizadas na forma desejada, existirão poros ou espaços vazios entre as partículas do pó. Durante o tratamento térmico posterior, a maior parte da porosidade será eliminada; entretanto, é freqüente o caso de este processo de eliminação de poros ser incompleto e alguma porosidade residual irá permanecer. Qualquer porosidade residual terá uma influência negativa tanto sobre as propriedades elásticas como sobre a resistência (CALLISTER et al, 2002). A partir desse conceito será utilizada uma técnica básica de caracterização de materiais, ou seja, a determinação da densidade e porosidade através do princípio de Archimedes; onde pretende-se detectar as diferenças de densidade entre os compósitos seguindo a norma ASTM C373-88.

A densidades aparentes, densidades teóricas, absorção de água, volumes aparentes e a porosidades aparentes das pastilhas foram avaliadas pelo método de Archimedes em água destilada para as amostras do compósito hidroxiapatita-zircônia, hidroxiapatita-alumina e hidroxiapatita-titânia, uma vez que estes permitem a imersão de pastilhas sinterizadas sem que ocorra a desagregação das mesmas.

O método de Archimedes consiste em medir a massa do corpo de prova seco (M_q), massa do corpo de prova úmido (M_{qu}) e após 24h, medir a massa do corpo de prova imerso na água (M_i).

M_q - massa do corpo de prova seco.

M_{qu} - massa do corpo de prova úmido.

A_a - absorção de água.

M_i - massa do corpo de prova imerso na água.

P_a - porosidade aparente.

As equações utilizadas foram:

$$Aa = (M_{qu} - M_q / M_q) \times 100 \quad (\text{Equação 3.2})$$

$$Pa = (M_{qu} - M_q / M_{qu} - M_i) \times 100 \quad (\text{Equação 3.3})$$

3.4.1.2. Avaliação da superfície de fratura através de Microscopia Eletrônica de Varredura

Para a visualização da superfície de fratura das amostras já prensadas e sinterizadas, utilizou-se um Microscópio Eletrônico de Varredura modelo LEO 440i, Leica da FEQ/UNICAMP.

3.5. Caracterização das propriedades mecânicas

3.5.1. Determinação dos valores de Microdureza Vickers

Os ensaios de dureza Vickers foram feitos segundo a norma ASTM C 1327-99 (ASTM, 1999). Utilizou-se um microdurômetro Buehler modelo Micromet 2100. Foram feitas 7 indentações em cada amostra de cada compósito (30%, 40%, 50% particulado em peso) com uma carga de 1 kgf e um tempo de aplicação de carga de 15 segundos para os compósitos hidroxiapatita-zircônia e hidroxiapatita-alumina. Para o compósito hidroxiapatita-titânia foi utilizada uma carga de 0.3 kgf.

3.5.2. Determinação da tenacidade á fratura pelo método de impressão Vickers

Foram feitas 7 indentações em um durômetro modelo Micromet 2100 Series-Microhardness testers, fabricante Buehler para o caso da medida de dureza do compósito hidroxiapatita-titânia. O tempo de aplicação de cada indentação foi de 15 segundos com uma carga de 1 kgf. Os ensaios foram feitos segundo a norma ASTM C 1327-99 (ASTM, 1999). Para os compósitos hidroxiapatita-zircônia e hidroxiapatita-alumina utilizou-se uma carga de 5 kgf em um durômetro modelo Heckert (VEB Leipzig), para gerar as trincas.

3.5.3. Microscopia ótica das amostras para verificação das indentações e trincas

Como a microscopia ótica, o microscópio eletrônico é utilizado para estudar a microestrutura; sistemas óticos e de iluminação são seus elementos básicos. Para materiais opacos à luz visível (todos os metais e muitos materiais cerâmicos e poliméricos), apenas a superfície do material está sujeita a observação e o microscópio ótico deve ser usado em uma modalidade de reflexão. Os contrastes na imagem produzida resultam das diferenças na reflexividade das várias regiões da microestrutura. As investigações desse tipo são frequentemente chamadas de metalográficas, uma vez que os metais foram os primeiros materiais a serem examinados utilizando-se esta técnica.

Em alguns materiais cerâmicos é necessário fazer um ataque químico ou tratamento térmico, para a revelação das microestruturas.

Para a revelação das indentações e trincas formadas utilizou-se um microscópio ótico Neophot Carl Zeiss com analisador de imagens Q500MC, Leica do DEMA/FEM/UNICAMP.

3.5.4. Ensaio de compressão e compressão diametral

O material que possui boa resistência à compressão deve ser aquele que não se deforme facilmente e que assegure boa precisão dimensional quando solicitado por esforços de compressão.

O equipamento utilizado foi o TestStar II MTS do DEMA/FEM/UNICAMP e velocidade do ensaio foi de 0,01mm/s, com célula de carga de 100 kgf para as amostras do compósito a 30% e célula de carga de 1000 kgf para as composições de 40 e 50% em peso de cada particulado. Utilizaram-se corpos-de-prova em forma cilíndrica de (10 mm de diâmetro e 18 mm de espessura (e) para o caso das amostras destinadas ao ensaio de compressão seguindo a norma ASTM 773) (ASTM, 1999). Os corpos-de-prova feitos para ensaio de compressão diametral possuem 10 mm de diâmetro e 2 mm de espessura (e).

A resistência à tração por compressão diametral foi medida no mesmo equipamento utilizado para a determinação da resistência à compressão, com taxa de força aplicada igual a 41,833 N/s (1 MPa/min), de acordo com a norma ASTM C496-96.

Primeiramente mediu-se a altura (H) do corpo-de-prova com o paquímetro, em quatro posições diametralmente opostas. Adotou-se a altura fazendo uma média aritmética dos valores obtidos nas medições das três leituras.

Logo em seguida, mediu-se o diâmetro (D) do corpo-de-prova com o paquímetro, em três posições paralelas, adotando como diâmetro, o valor da média aritmética das três leituras.

A carga foi aplicada progressivamente, com uma velocidade de deformação de $0,8 \pm 0,1$ mm/s, até que acontecesse a ruptura, por separação das duas metades do corpo-de-prova segundo o plano diametral vertical.

3.5.5. Cálculo da resistência à tração por compressão diametral

Este método de ensaio de determinação da resistência à tração por compressão diametral, conhecido mundialmente como Brazilian Test, foi desenvolvido pelo brasileiro Fernando Lobo Carneiro Barboza em 1968. Os cálculos de resistência à tração por compressão diametral foram feitos segundo a norma da ABNT - NBR 7222/94.

A equação utilizada para tais cálculos é:

$$\text{Tensão} = (2P) / (\pi \cdot LD), \quad (\text{Equação 3.4})$$

Onde P é a carga de ruptura e π vale 3,14,

D é o diâmetro da amostra e L a altura do corpo-de-prova.

Os corpos-de-prova são os mesmos utilizados para o ensaio de compressão diametral. Todos os procedimentos para a realização do ensaio estão descritos na norma citada.

Capítulo 4

Resultados e Discussões

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados referentes às diferentes etapas do trabalho: síntese dos pós cerâmicos, propriedades físicas dos compósitos estudados, bem como as propriedades mecânicas. A partir destas discussões, serão escolhidas composições mais adequadas para a continuidade do trabalho.

4.1. Caracterização dos pós

4.1.1. Síntese de hidroxiapatita (discussão dos 2 métodos)

O método segundo Bavaresco mostrou-se mais adequado em relação ao método de Padoin. O primeiro método garantiu uma hidroxiapatita mais pura e a metodologia a ser seguida para a obtenção do pó é relativamente simples. Na etapa de sintetização da hidroxiapatita encontrou-se uma certa dificuldade em acertar o pH que deveria estar em 12. Para tal condição, foi necessário adicionar à solução uma grande quantidade de amônia. Sendo assim, foram feitas várias filtragens para a eliminação da amônia que não é interessante no caso de materiais a serem implantados no corpo humano.

O método segundo Padoin, apesar de ser mais simples que o método Bavaresco se mostrou inadequado para aplicações biomédicas, pois se detectou na hidroxiapatita a presença de resíduos provenientes da síntese da mesma; são eles: amônia, acetona e éter. Além disso, o processo de obtenção do pó é bastante demorado.

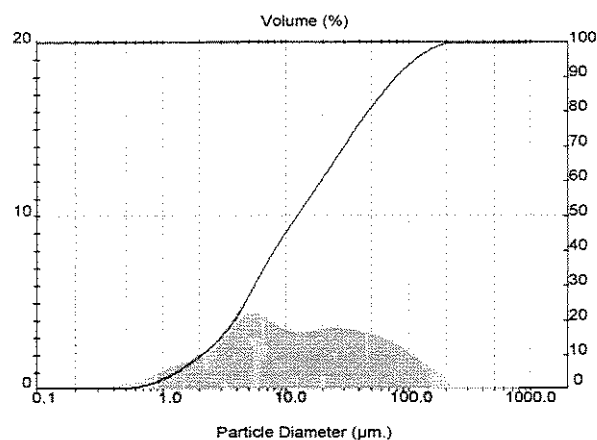
Ambos os processos de obtenção da hidroxiapatita por via úmida apresentam a vantagem de serem relativamente baratos (R\$ 50,00 cada 500g).

4.1.2. Moagem dos materiais

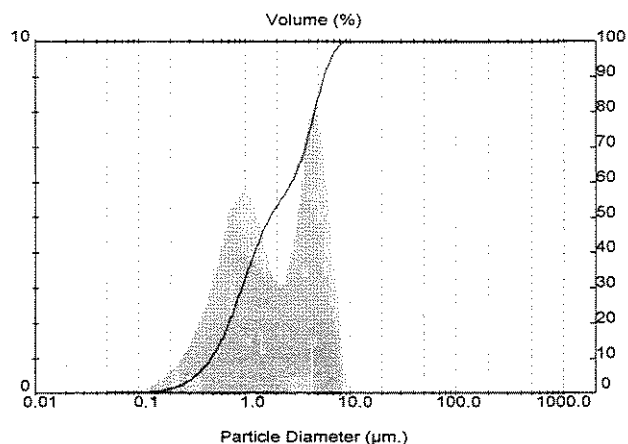
Foi disponibilizado gentilmente pela DEMa/UFSCAR, o moinho Attritor, que possui grande eficiência, porém processa pequenas quantidades de material. Sendo assim, o processo de moagem foi todo realizado em moinho vibrador, que comporta grandes volumes de material. Este equipamento foi gentilmente disponibilizado pela EESC/USP.

4.1.2.1. Tamanho de partículas

Para a hidroxiapatita (figura 4.1) verifica-se que 50% do volume da amostra analisada está formado por partículas com tamanho menor que $5.64 \mu\text{m}$ após 110 horas de moagem. O diâmetro médio (volume) foi de $1,74 \mu\text{m}$. Antes da moagem a hidroxiapatita apresentava uma média tamanho de partícula igual $79,25 \mu\text{m}$.



a)



b)

Figura 4.1: Medida de tamanho de partícula da hidroxiapatita. a) antes da moagem; b) depois da moagem.

Para a zircônia observou-se que 50% do volume da amostra analisada está formado por partículas com tamanho menor que 3.98 μm e que diâmetro médio (volume) foi de 0.39 μm após 110 horas de moagem. Antes do processo de moagem a zircônia apresentava tamanho médio de partículas igual a 23,45 μm .

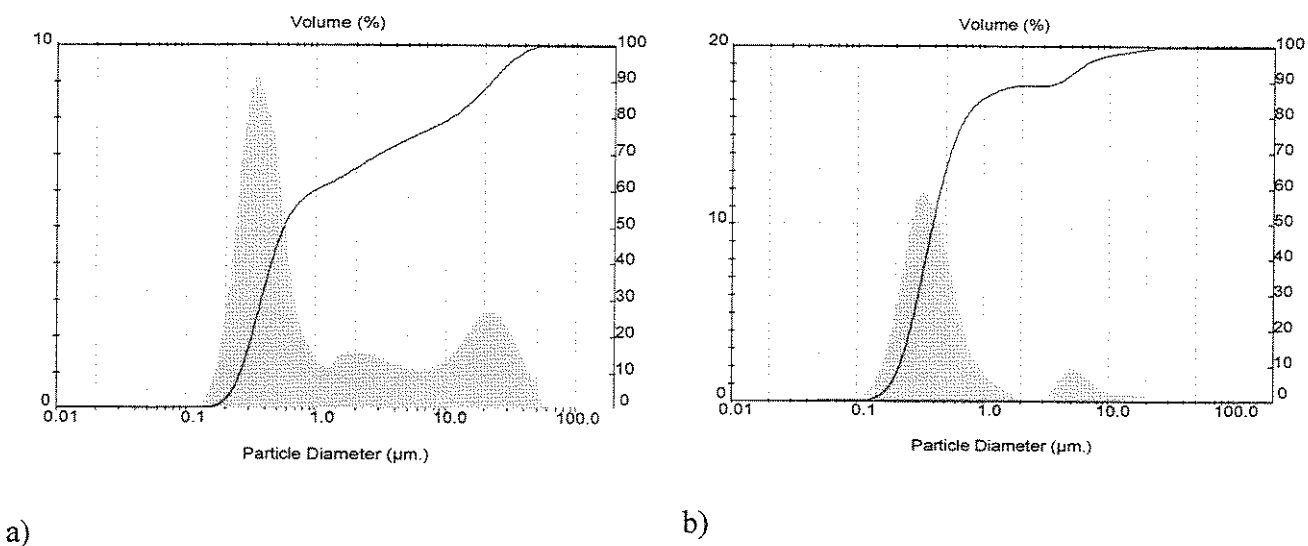


Figura 4.2: Medida de tamanho de partícula da zircônia. a) antes da moagem; b) depois da moagem.

O gráfico apresentado na figura 4.3 indica a distribuição de tamanho de partículas da alumina obtida através do equipamento Mastersizer 2000. Verifica-se que 50% do volume da amostra analisada está formado por partículas com tamanho menor que 3.85 μm . O diâmetro médio (volume) foi de 0,43 μm .

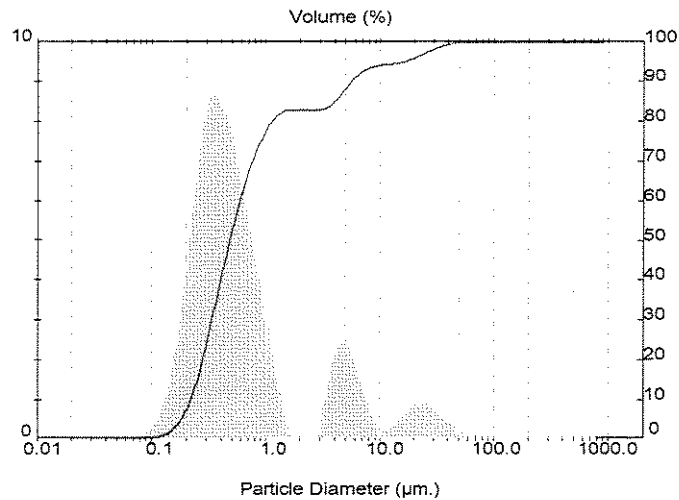
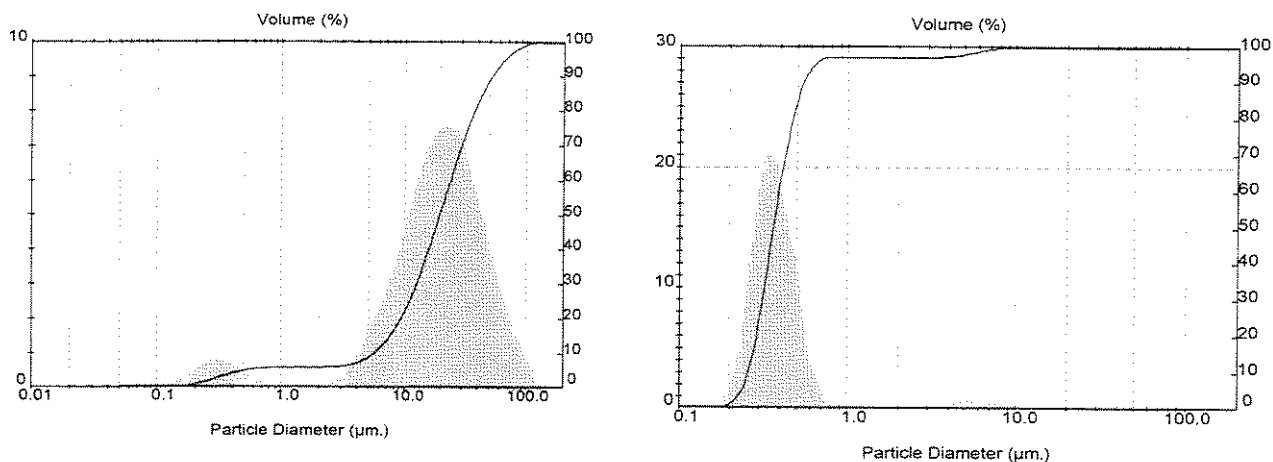


Figura 4.3: Medida de tamanho de partícula da alumina.(não houve moagem para a alumina)

A moagem da titânia foi realizada por 96 horas em moinho vibrador; pode-se observar através do gráfico de distribuição média de partículas(figura 4.4) que 50% do volume da amostra analisada está formado por partículas com tamanho menor que 0.56 μm e que diâmetro médio (volume) obtido foi de 0.34 μm , após 110 horas de moagem. Antes da moagem a titânia apresentava um tamanho médio de partícula igual a 19,26 μm .



a) b)

Figura 4.4: Medida de tamanho de partícula da titânia. a) antes da moagem; b) depois da moagem.

A grande diferença de tamanho de partícula da zircônia e da hidroxiapatita se mostra interessante na formação do compósito, pois para se elevar o fator de empacotamento e obter maiores densidades na sinterização é necessário utilizar misturas com partículas de granulometria diferente (agregados de tamanhos dispersos). Nesse tipo de mistura, as partículas pequenas se localizam nos interstícios das grandes.

Para um fator de empacotamento elevado e uma porosidade baixa deve haver na mistura, partículas finas suficientes para preencher os espaços porosos entre as partículas grosseiras do agregado. Desta forma o compósito apresenta baixa permeabilidade e alta resistência mecânica (VAN VLACK, 1973). Uma referência que ilustra bem este ponto é o trabalho de Burger e Richter (2001). Eles prepararam um compósito de partículas de zircônia em matriz de alumina. As partículas de zircônia teriam tamanhos entre 0,2 e 0,6 μm; até 3 a 4 vezes menores que as partículas de alumina. Com base nisso, espera-se que os corpos sinterizados apresentem propriedades mecânicas adequadas para tal finalidade. Entretanto, sabe-se que as propriedades dos materiais compósitos dependem de uma grande quantidade de variedades e uma relação de tamanho das partículas dos pós sinterizados pode ser suficiente para garantir, por exemplo, uma maior tenacidade à fratura e um

desempenho adequado em condições fisiológicas. É necessária a realização de mais pesquisas nesse sentido, variando a relação de tamanho de partículas nos pós.

Conclui-se que o procedimento adotado para a moagem em moinho vibrador se mostrou bastante adequada, uma vez que os pós cerâmicos (zircônia, alumina, titânia) apresentam tamanho de partícula entre 0 e 1 μm . Este intervalo de tamanho é o mais adequado para se obter corpos-de-prova que apresentem melhor tenacidade á fratura.

4.1.3.Processamento cerâmico dos compósitos

A metodologia empregada no preparo da barbotina mostrou-se satisfatória, pois pode-se verificar que os compósitos hidroxiapatita-zirconia, hidroxiapatita-alumina e hidroxiapatita-titânia apresentaram-se bem semelhantes e homogeneizados .No anexo I encontram-se medidas de viscosidade e gráficos referentes a esta etapa do trabalho. Observou-se que a suspensão de Al_2O_3 requereu menor quantidade em massa de defloculante Darvan C, em relação ao compósito hidroxiapatita-zircônia analisado pelo ensaio de viscosidade (ANEXO I). Tal efeito pode ser devido, principalmente, ao tamanho de partículas da alumina, o que facilita o recobrimento desta pelo defloculante. Além disso, devido o Darvan C ser um defloculante aniônico, este gera uma repulsão entre suas moléculas e as partículas de Al_2O_3 que tem predomínio de cargas superficiais negativas na faixa acima de pH 9.

4.1.4. Prensagem uniaxial e isostática (conformação dos pós cerâmicos)

Neste trabalho a prensagem dos corpos-de-prova foi realizada em duas etapas: prensagem uniaxial e prensagem isostática. O objetivo de tal metodologia foi o de se obter amostras com baixa porosidade. Primeiramente foi utilizada a prensagem uniaxial para confecção das amostras. Este método permite obter vários corpos-de-prova com apenas uma matriz (ou molde metálico). Em seguida as amostras pré-conformadas foram submetidas à prensagem isostática, para que a porosidade remanescente fique ainda menor.

4.1.5. Sinterização

Para verificar a temperatura mais adequada de sinterização da hidroxiapatita, ensaios preliminares efetuados a temperaturas de 300, 1000, 1100, 1200 e 1500°C foram realizados. Constatou-se através de difratometria de Raios X que a temperatura de 300°C não foi suficiente para sinterizar os corpos-de-prova, pois os picos característicos da hidroxiapatita não ficaram evidentes. Nas temperaturas de 1000, 1100 e 1200°C a sinterização foi completa. Observa-se que à medida que a temperatura aumenta, os picos ficam mais intensos. A figura 4.5 mostra a evolução das fases cristalinas em função da temperatura para a hidroxiapatita tratada termicamente.

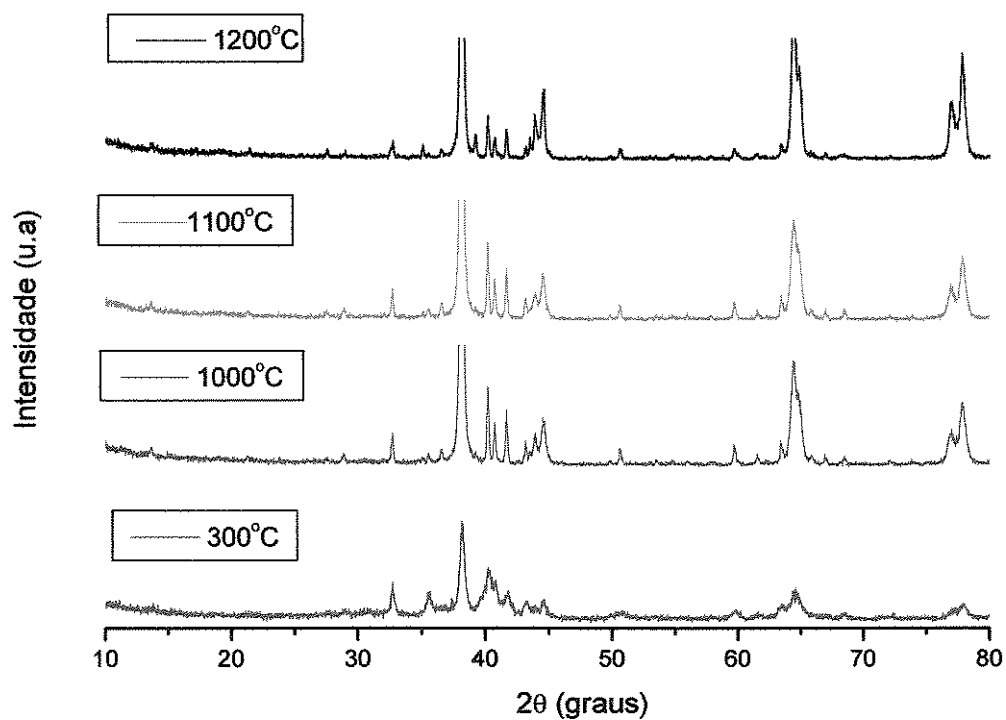


Figura 4.5: Difratomogramas da hidroxiapatita mostrando a variação dos picos com o aumento da temperatura de sinterização.

Para a sinterização a 1500 °C, o material se decompõe aparecendo outros picos referentes a decomposição em fosfatos de cálcio que não caracterizam tal material. Isso já foi observado por Hench, que recomenda que sejam usadas temperaturas inferiores a 1300 °C (HENCH, 1993).

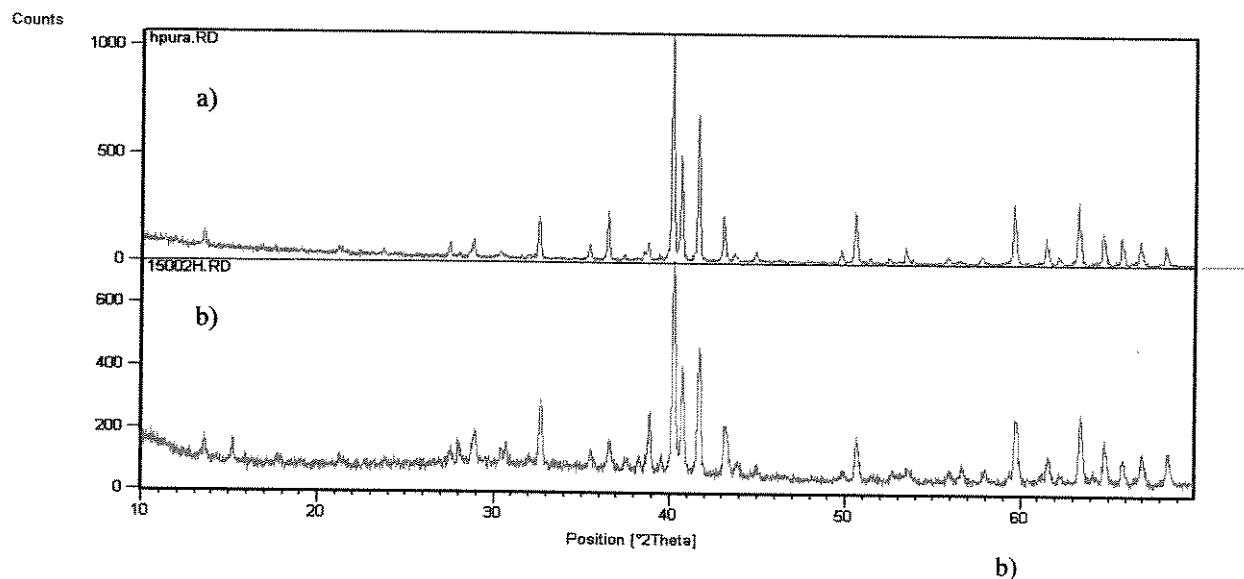


Figura 4.6: Comparação da hidroxiapatita padrão e da hidroxiapatita sinterizada à 1500°C.(a): difratograma da hidroxiapatita padrão, (b): difratograma da hidroxiapatita sinterizada à 1500°C.

Tendo em vista o fator limitante da temperatura de sinterização da hidroxiapatita que deve ser inferior a 1300°C, para a sinterização dos compósitos a temperatura escolhida foi de 1200°C, embora para a zircônia a faixa de temperatura de sinterização varie entre 1380,0 a 1840, para a alumina pura varie de 1018,5 a 1358 como visto na tabela 4.1 e a titânia, a temperatura de sinterização varie de 912,5 a 1216,6, pode-se concluir que a sinterização não foi completa. Sendo assim, analisando todas as propriedades avaliadas neste trabalho, observou-se que o processo de sinterização não foi muito adequado, pois como a hidroxiapatita foi sinterizada a 1200°C, os compósitos também tiveram que ser sinterizados a esta mesma temperatura evitando assim a decomposição da hidroxiapatita. Isto pode ser visto no difratograma da figura 4.6. Pode-se verificar na tabela 4.5 as temperaturas de sinterização de cada material estudado, partindo da idéia de que a temperatura de sinterização deve ser de 1/2 a 2/3 da temperatura de fusão do material.

Tabela 4.1: Temperaturas de fusão e patamar de sinterização dos materiais estudados.

Materiais	Temperatura de fusão em °C	Patamar de sinterização em °C
ZrO₂	2760	1380,0 a 1840
Al₂O₃	2050	1018,5 a 1358
TiO₂	1825	912,5 a 1216,6
HAp	1760	1200 a 1350

4.2. Avaliação das propriedades físicas dos compósitos

4.2.1. Espectroscopia de Fluorescência de Raios X

Esta técnica foi utilizada de maneira complementar à difração de raios X, detectando as impurezas presentes nas amostras. Na realização deste ensaio verificou-se que os compósitos apresentavam impurezas em quantidades irrelevantes para o caso de uma possível influência nos resultados referentes às propriedades mecânicas. Elementos químicos como Si, Al, S, Sr e As foram identificados nos compósitos 30, 40 e 50% zircônia em hidroxiapatita. Para os compósitos com 30,40 e 50% de alumina em hidroxiapatita foram encontrados Si, Zr, Sr, e S como impurezas. Para os compósitos 30, 40 e 50% de titânia em hidroxiapatita foram encontradas as seguintes impurezas: Al, Si, Zr e Sr. Isto se deu devido à utilização de reagentes que se apresentaram contaminados.

Tabela 4.2: Resultados semi-quantitativos dos compósitos HAp/ZrO₂ por fluorescência de Raios X

Elemento Químico	(massa%)
O	36.9138
Zr	26.5024
Ca	25.6050
P	8.5415
Y	1.4396
Al	0.7963
Si	0.0806
S	0.0628
As	0.0305
Sr	0.0276

Tabela 4.3: Resultados semi-quantitativos dos compósitos HAp/Al₂O₃ por fluorescência de Raios X

Elemento Químico	(massa%)
O	48.4442
Ca	30.6631
P	10.44740
Al	9.2009
Si	0.7305
Zr	0.2082
Ti	0.1415
Na	0.1201
Sr	0.0325
S	0.0117

Tabela 4.4: Resultados semi-quantitativos dos compósitos HAp/TiO₂ por fluorescência de Raios X

Elemento Químico	(massa%)
O	42.8473
Ca	31.1090
Ti	12.2468
P	12.0975
Al	0.6690
Si	0.3637
Na	0.2759
Zr	0.1913
Y	0.1644
Sr	0.0350

4.2.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (superfície de fratura)

Para os compósitos HAp /ZrO₂, verifica-se através das figuras 4.7, 4.8 e 4.9 que com o aumento da porcentagem de zircônia, o material tem sua porosidade reduzida, mas não tão significativamente se comparado ao compósito HAp /TiO₂.

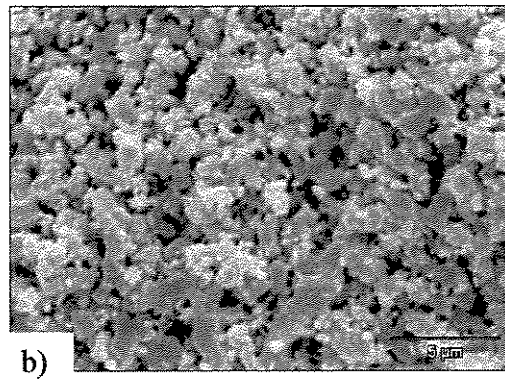
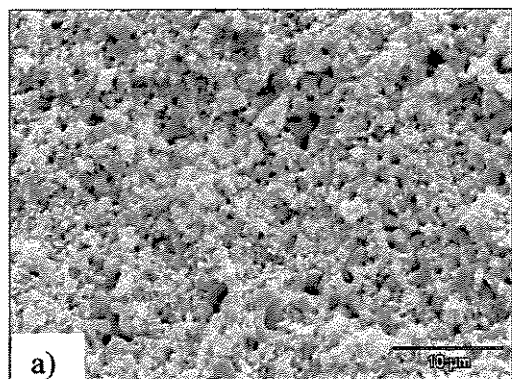


Figura 4.7 Micrografias da superfície de fratura do compósito HAp /30% ZrO_2 . (a) aumento original de 2500X. (b) aumento original de 5000X.

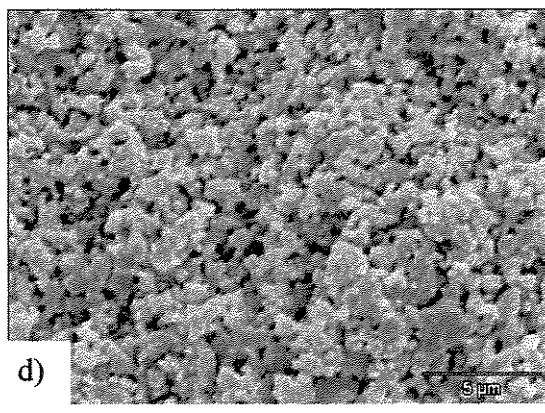
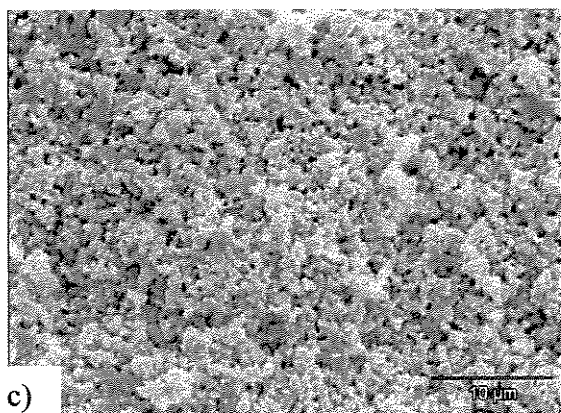


Figura 4.8: Micrografias da superfície de fratura do compósito HAp/40% ZrO_2 . (c) aumento original de 2500X. (d) aumento original de 5000X

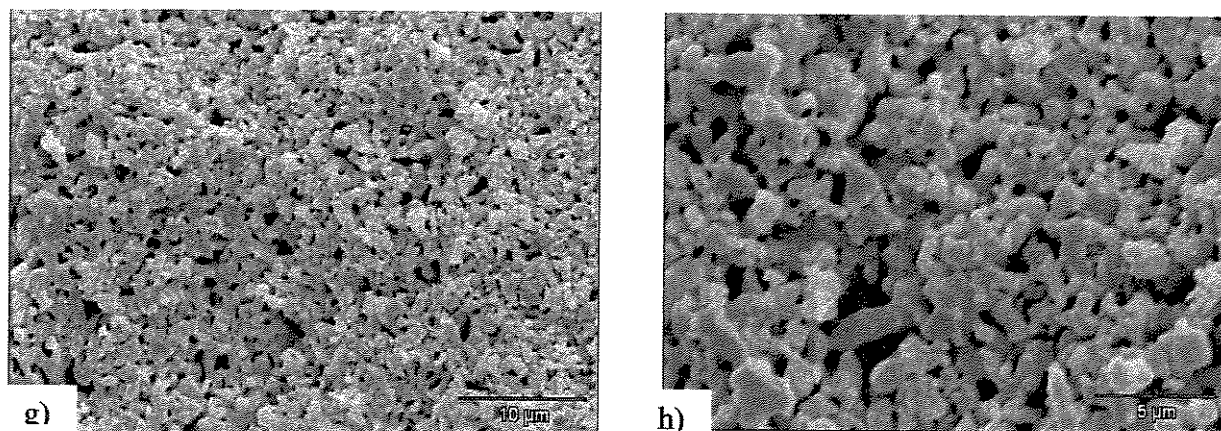


Figura 4.9: Micrografias da superfície de fratura do compósito HAp /50% ZrO_2 . (g) aumento original de 2500X. (h) aumento original de 5000X.

Os compósitos HAp/ Al_2O_3 também tiveram uma variação na porosidade. Isto pode ser visto nas figuras 4.10, 4.11 e 4.12 abaixo. Verifica-se que à medida que se adiciona alumina à hidroxiapatita, a porosidade diminui sensivelmente assim como nos compósitos HAp/ ZrO_2 .

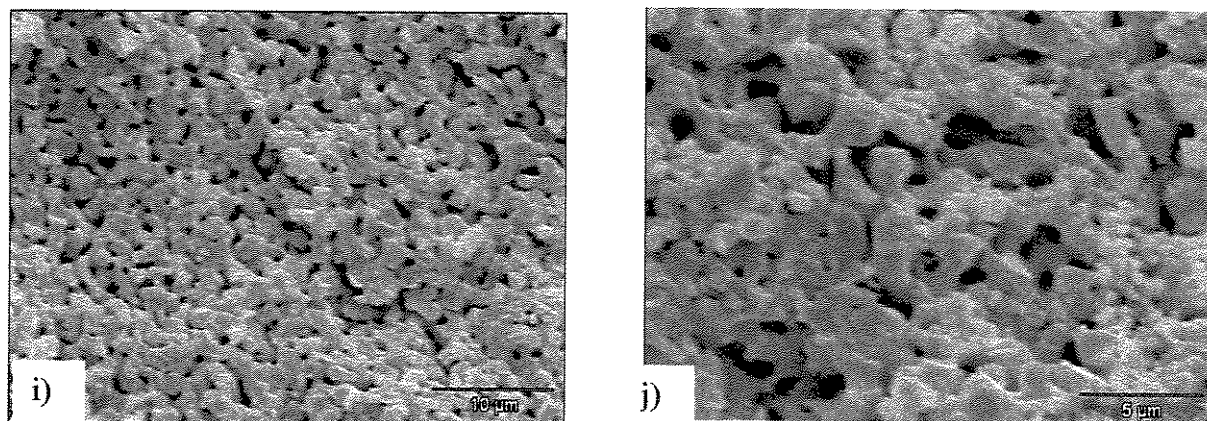


Figura 4.10: Micrografias da superfície de fratura do compósito HAp /30% Al_2O_3 . (i) aumento original de 2500X. (j) aumento original de 5000X.

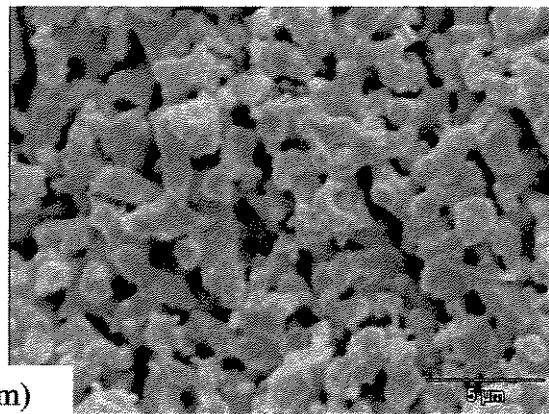
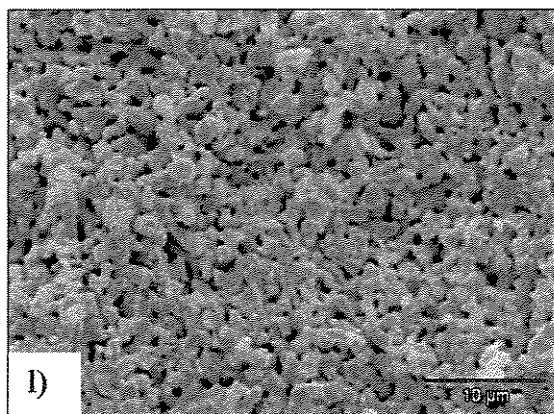


Figura 4.11: Micrografias da superfície de fratura do compósito HAp /40% Al_2O_3 . (l) aumento original de 2500X. (m) aumento original de 5000X.

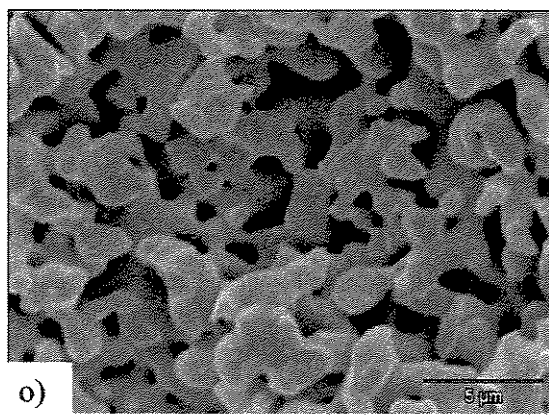
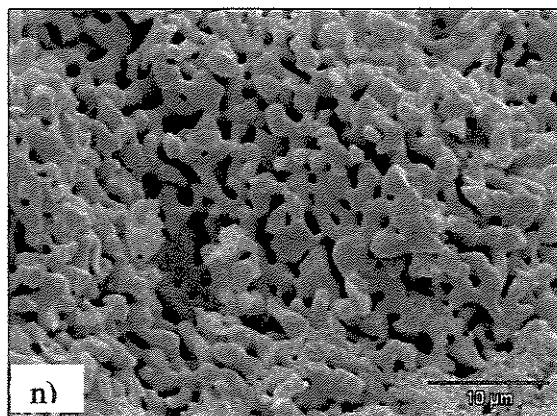


Figura 4.12: Micrografias da superfície de fratura do compósito 50% HAp / Al_2O_3 . (n) aumento original de 2500X. (o) aumento original de 5000X.

Pode-se verificar através das figuras 4.13, 4.14 e 4.15, a seguir que a porosidade aumenta à medida que a porcentagem de titânia aumenta.

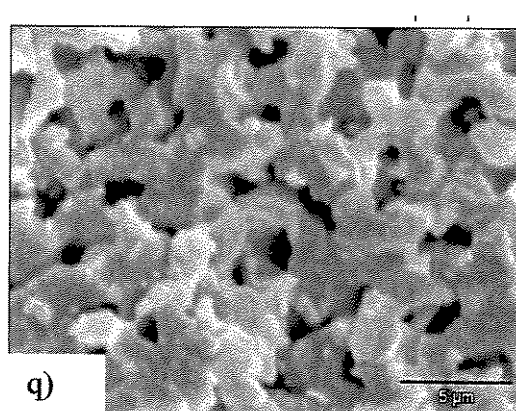
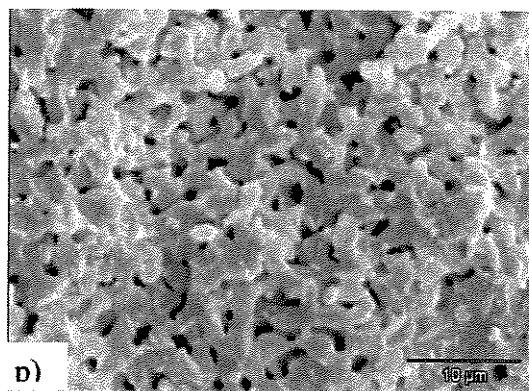


Figura 4.13: Micrografias da superfície de fratura do compósito 30% HAp /TiO₂. (p) aumento original de 2500X. (q) aumento original de 5000X.

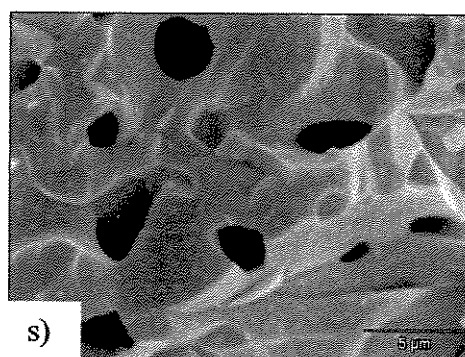
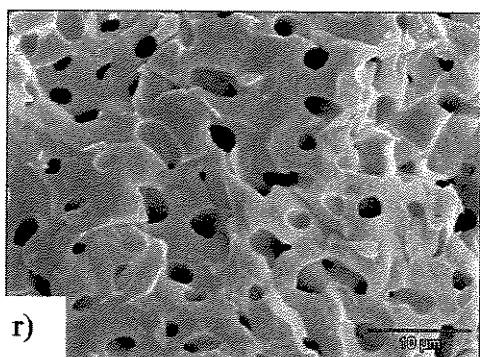


Figura 4.14: Micrografias da superfície de fratura do compósito 40% HAp/TiO₂. (r) aumento original de 2500X. (s) aumento original de 5000X.

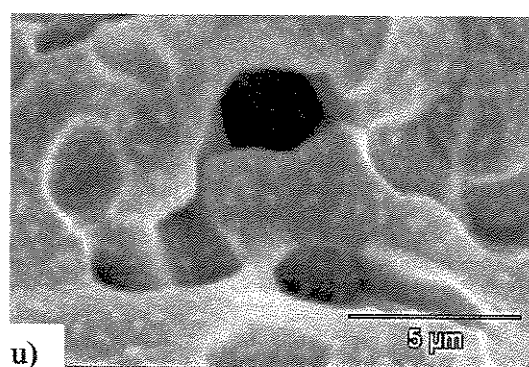
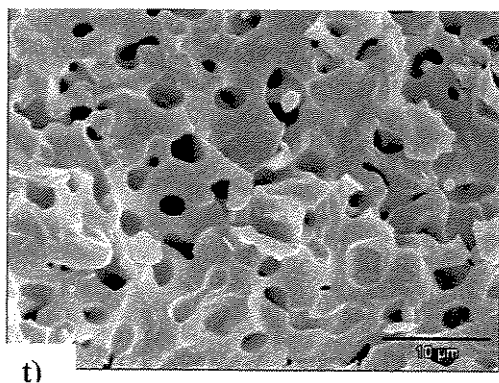


Figura 4.15: Micrografias da superfície de fratura do compósito 50% HAp /TiO₂. (t) aumento original de 2500X. (u) aumento original de 5000X.

A verificação da porcentagem de poros em cada compósito através do programa UTHSCSA Image Tool. A tabela 4.5 mostra as porcentagens de porosidade de cada um dos compósitos.

Comparando os nove tipos diferentes de compósitos apresentados na tabela 4.5, é possível verificar que os compósitos hidroxiapatita-50% zircônia e hidroxiapatita-30% titânia apresentam-se menos porosos.

Tabela 4.5: Porcentagens de porosidade de cada compósito.

Materiais	Média da Porosidade (%)
HAp/30%ZrO₂	14,74
HAp/40%ZrO₂	10,98
HAp/50%ZrO₂	7,73
HAp/30%Al₂O₃	9,90
HAp/40%Al₂O₃	11,92
HAp/50%Al₂O₃	14,13
HAp/30%TiO₂	6,26
HAp/40%TiO₂	6,75
HAp/50%TiO₂	7,86

4.2.3. Difração de Raios X: identificação das fases cristalinas

A seguir são apresentados os difratogramas de raios X dos compósitos estudados:

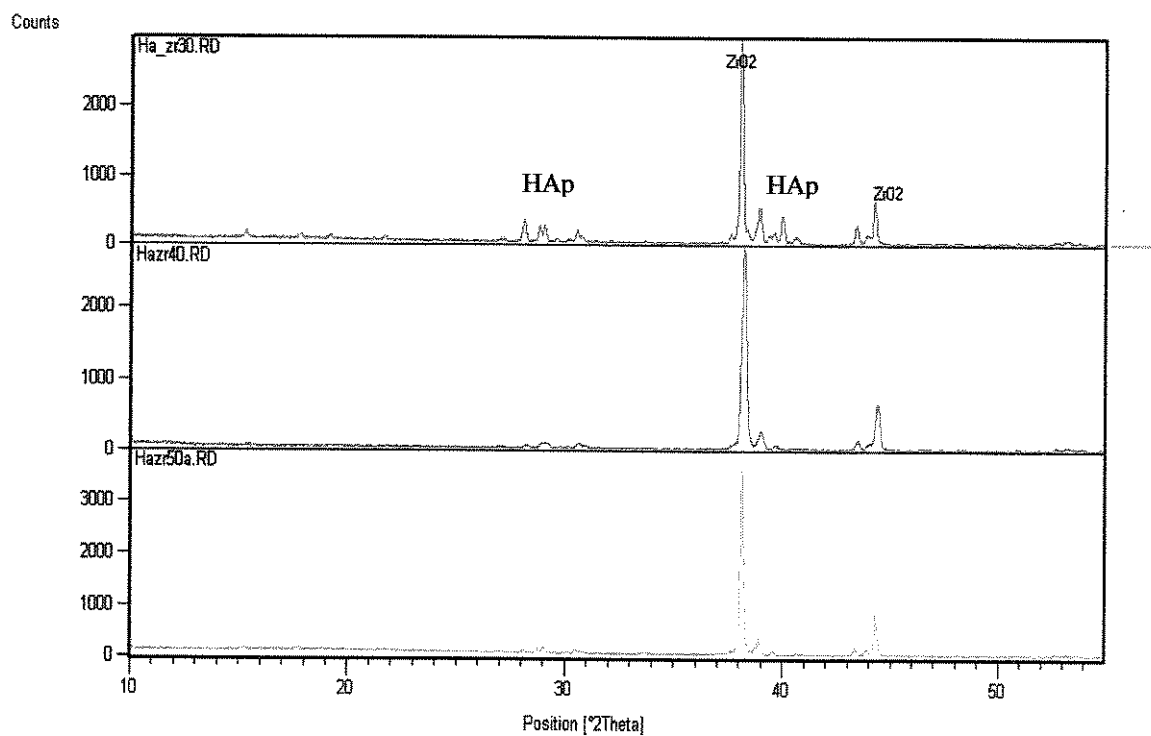


Figura 4.16: Difractogramas dos compósitos de 30, 40 e 50% ZrO_2 /HAp respectivamente, sinterizados à 1200°C .

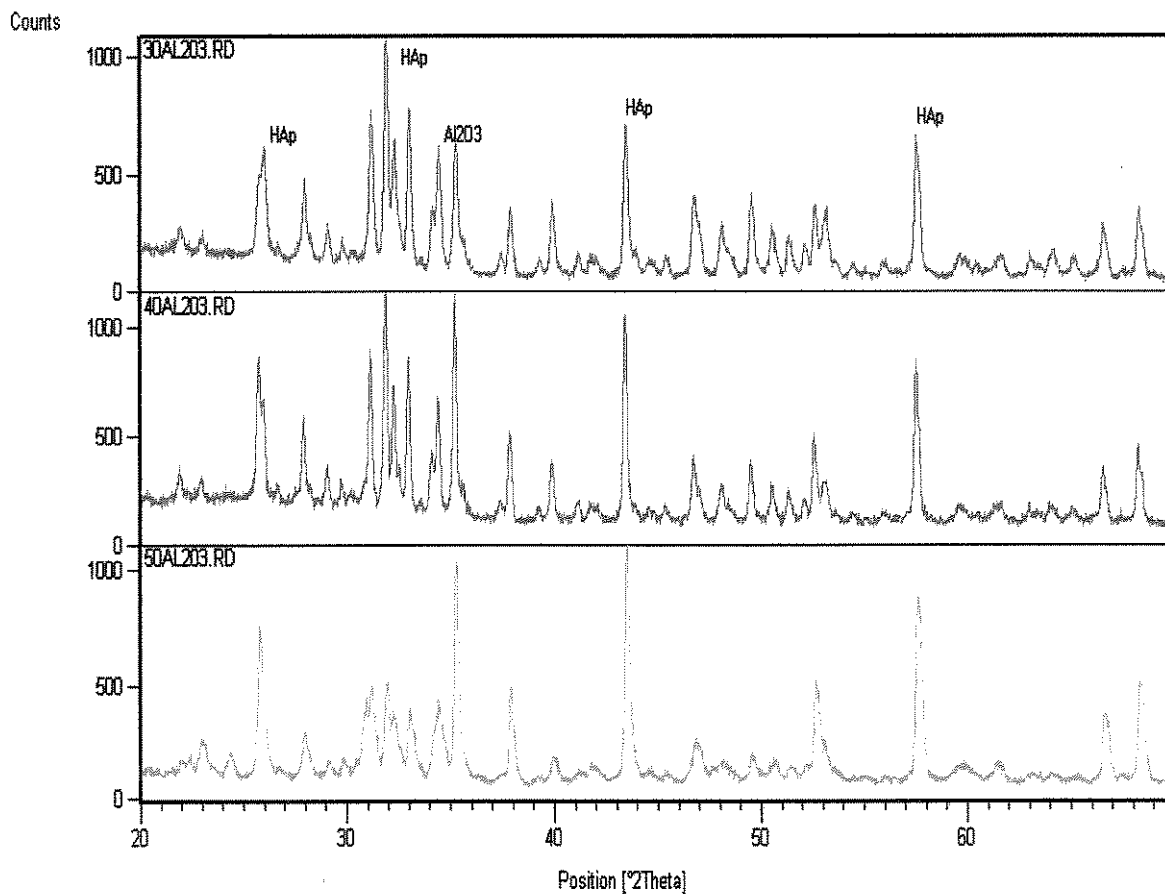


Figura 4.17: Difrátogramas dos compósitos de 30, 40 e 50% Al_2O_3 /HAp respectivamente, sinterizados à 1200°C.

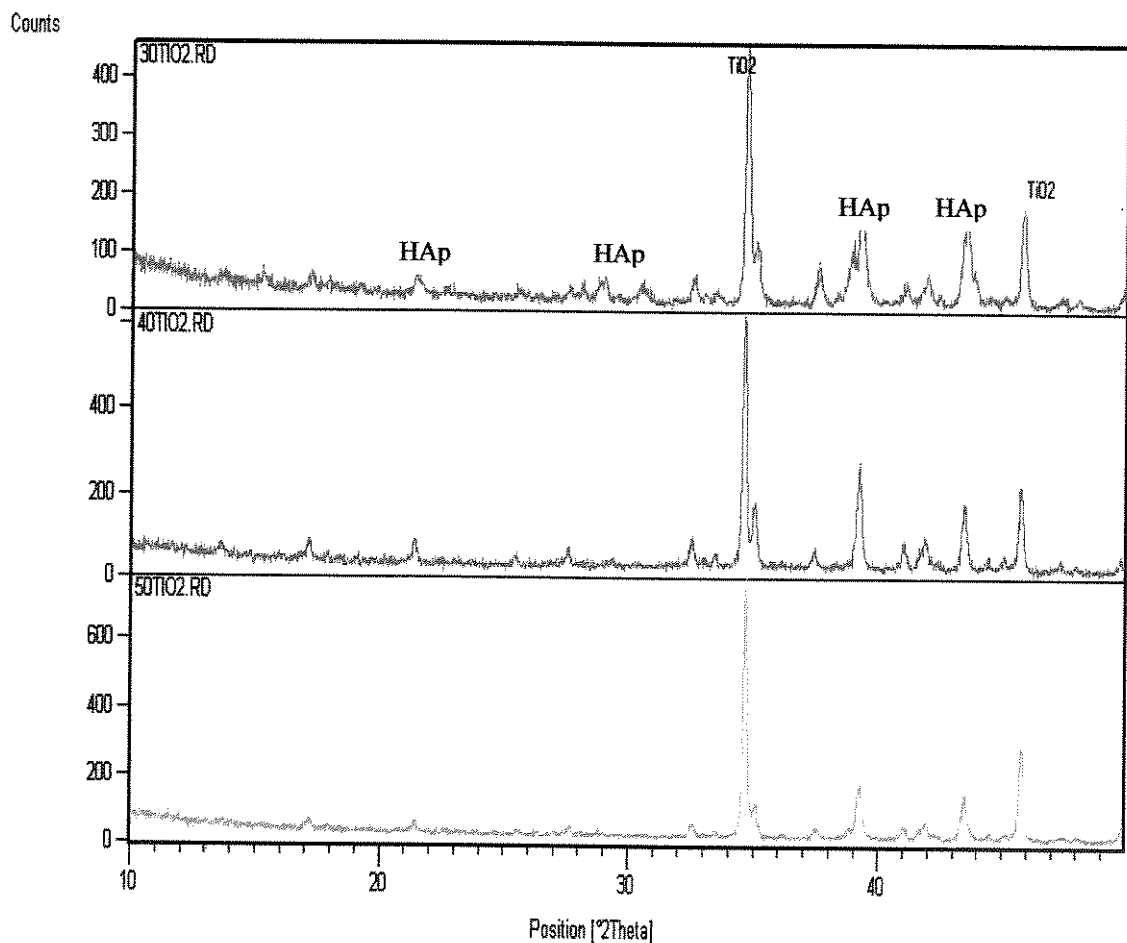


Figura 4.18: Difratomogramas dos compósitos de 30, 40 e 50%TiO₂/HAp respectivamente, sinterizados à 1200°C.

Através dos difratogramas das figuras 4.16, 4.17 e 4.18 pode-se verificar que os picos ficam mais intensos à medida que se adiciona os particulados de zircônia, alumina e titânia à hidroxiapatita. Os picos correspondentes às impurezas não são detectados, pois estão em porcentagens menores que 2% do total de material constituinte do compósito; são valores que o difratômetro não consegue detectar.

4.3. Caracterização e determinação das propriedades do material sinterizado

O conjunto de medidas realizadas a seguir visa caracterizar o material dos corpos-de-prova de forma que os resultados e o comportamento observados durante os ensaios possam ser explicados e associados a suas peculiaridades.

4.3.1. Composições analisadas

Nessa avaliação, procurou-se identificar e eliminar amostras com falhas ou defeitos, capazes de alterar as condições de ensaio propostas. Falhas nas etapas de prensagem e sinterização, assim como irregularidades na geometria podem ser identificadas visualmente e posteriormente eliminadas.

Foram então separados 9 lotes de compósitos com 8 amostras em cada composição para a realização dos ensaios. Segundo normas ASTM, são necessários no mínimo 5 amostras para a confiabilidade dos resultados referentes aos ensaios de compressão, compressão diametral e tenacidade à fratura (ASTM, 1993).

4.3.2. Porcentagem de absorção de água e porosidade aparente dos corpos-de-prova

De acordo com a tabela 4.6 que apresenta os resultados do ensaio de Archimedes para todas as amostras, pode-se observar que para os compósitos HAp-ZrO₂ a porosidade aparente é menor para o compósito HAp-50% ZrO₂. Para os compósitos HAp-30 e 40 % ZrO₂ não há uma diferença muito significativa nesses valores.

Para os compósitos HAp-50% Al_2O_3 a porosidade é menor se comparada ao compósito HAp-40% Al_2O_3 . O compósito HAp-30% Al_2O_3 apresenta-se bastante poroso com cerca de 60% de porosidade aparente.

Os compósitos HAp- TiO_2 apresentaram porcentagens de porosidade aparente bem baixas em relação aos outros compósitos estudados, apresentando porcentagens que variam de 1 a 9% aproximadamente para os compósitos HAp-30,40 e 50% TiO_2 . Os compósitos HAP-50% TiO_2 apresentam 1,2% de porosidade aparente, o que confirma um processo de prensagem e sinterização adequados para tal material.

Tabela 4.6: Resultados do ensaio de Archimedes para uma média de 5 amostras (ASTM C373-88) dos compósitos hidroxiapatita-zircônia, hidroxiapatita- alumina e hidroxiapatita-titânia.

30%ZrO2/HAP							
cp	Ma	Mau	%Aa	Média	Mi	Média	%Pa
1	1.13	1.34	18.58	18.3	0.84	0.952	41.67
2	1.37	1.62	18.25	-	1.00	-	40.19
3	1.4	1.66	18.57	-	1.02	-	40.75
40%ZrO2/Hap							
1	1.32	1.55	17.42	17.56	0.97	0.922	39.59
2	1.21	1.42	17.36	-	0.90	-	40.00
3	1.23	1.45	17.89	-	0.90	-	40.22
50%ZrO2/Hap							
1	1.34	1.52	13.43	13.6	1.02	1.021	35.71
2	1.44	1.64	13.89	-	1.09	-	36.36
3	1.26	1.43	13.49	-	0.96	-	35.86
30%Alumina/HAp							
1	0.94	1.15	22.34	20.83	0.836	0.83	66.88
2	1.22	1.47	20.49	-	0.843	-	39.87
3	1.17	1.4	19.66	-	0.811	-	39.05
40%Alumina/HAp							
1	1.44	1.73	20.14	21.09	1.013	0.923	40.45
2	1.26	1.52	20.63	-	0.891	-	41.34
3	1.2	1.47	22.50	-	0.864	-	44.55
50%Alumina/HAp							
1	1.17	1.46	24.79	20.89	0.654	0.831	35.98
2	1.12	1.34	19.64	-	0.789	-	39.93
3	1.48	1.75	18.24	-	1.05	-	38.57
30%TiO2/HAp							
1	1.54	1.59	3.25	2.84	1.06	0.981	9.49
2	1.47	1.51	2.72	-	1.00	-	7.91
3	1.17	1.2	2.56	-	0.88	-	9.26
40%TiO2/HAp							
1	1.4	1.41	0.71	1.79	0.99	0.932	2.38
2	1.43	1.45	1.40	-	1.00	-	4.45
3	1.23	1.27	3.25	-	0.81	-	8.60
50%TiO2/HAp							
1	2.08	2.09	0.48	0.87	1.48	1.176	1.63
2	1.47	1.48	0.68	-	1.05		2.35
3	1.38	1.4	1.45	-	1.00		4.94

Mq - massa do corpo de prova seco.

Mqu - massa do corpo de prova úmido.

Aa - absorção de água.

Mi - massa do corpo de prova imerso na água.

Pa - porosidade aparente

4.3.3. Volume aparente, Densidade teórica e Densidade aparente

O volume aparente representa o volume do material sólido mais o volume dos poros fechados (cm³). Foi calculado pela expressão:

$$V_a = (M_{qu} - M_i) / \rho_{H_2O(T)} \quad (\text{Equação 4.1})$$

Onde ρ_{H_2O} é a densidade da água na temperatura T.

A massa específica aparente ou densidade aparente é o quociente da massa de cada corpo-de-prova seco pelo volume aparente (g/cm³). Foi calculada pela expressão:

$$M_{ea} = M_q + V_a \quad (\text{Equação 4.2})$$

A densidade teórica do compósito é a soma das porcentagens de cada material constituinte do compósito multiplicado pela densidade teórica de cada material:

$$\rho_{teórica} = \% \text{ do material } W \times \rho_w + \% \text{ do material } Z \times \rho_z + \% \text{ do material } Y \times \rho_y + \dots \quad (\text{Equação 4.3})$$

Tabela 4.7: Valores obtidos para compósitos hidroxiapatita-zircônia, hidroxiapatita-alumina e hidroxiapatita-titânia: Volume aparente, densidade aparente e densidade teórica.

Compósito	Volume aparente (cm³)	Densidade teórica (g/cm³)	Densidade aparente (g/cm³)
HAp/ 30% ZrO₂	0,50	3,6	1,6
HAp/ 40% ZrO₂	0,58	3,8	1,9
HAp/ 50% ZrO₂	0,55	4,2	2,0
HAp/ 30% Al₂O₃	0,31	3,1	1,2
HAp/ 40% Al₂O₃	0,71	3,2	2,1
HAp/ 50% Al₂O₃	0,55	3,3	1,7
HAp/ 30% TiO₂	0,32	3,1	1,5
HAp/ 40% TiO₂	0,41	3,2	1,8
HAp/ 50% TiO₂	0,40	3,4	2,5

Abaixo, estão relacionados à porcentagem da densidade aparente em relação à densidade teórica de cada compósito:

HAp/ 30% ZrO₂	-A densidade aparente é 44,4% da densidade teórica
HAp/ 40% ZrO₂	-A densidade aparente é 50% da densidade teórica
HAp/ 50% ZrO₂	-A densidade aparente é 47,9% da densidade teórica
HAp/ 30% Al₂O₃	-A densidade aparente é 38,8% da densidade teórica
HAp/ 40% Al₂O₃	-A densidade aparente é 65,4% da densidade teórica
HAp/ 50% Al₂O₃	-A densidade aparente é 51,2 % da densidade teórica
HAp/ 30% TiO₂	-A densidade aparente é 48% da densidade teórica
HAp/ 40% TiO₂	-A densidade aparente é 55,4% da densidade teórica
HAp/ 50% TiO₂	-A densidade aparente é 74,2 % da densidade teórica

4.4 Propriedades Mecânicas

4.4.1. Valores de Microdureza Vickers

Na tabela 4.8 são apresentados os valores de microdureza Vickers obtidos com aplicação de uma carga de 1 kgf para os compósitos hidroxiapatita- zircônia e hidroxiapatita- alumina; para os compósitos hidroxiapatita-titânia a carga aplicada foi de 0,3 kgf para as diferentes composições analisadas.

Realizando o ensaio de microdureza Vickers, foi possível verificar que os compósitos de 50% em peso de zircônia e 50% de hidroxiapatita apresentam valores mais elevados de dureza (tabela 4.8), enquanto que os compósitos hidroxiapatita-alumina apresentaram valores relativamente baixos em comparação aos outros compósitos. Não se observa uma grande diferença de dureza quando se varia a porcentagem de alumina em hidroxiapatita.

A escolha da carga de indentação é decisiva na medida de dureza e tenacidade à fratura por indentação Vickers, pois a quantidade de carga aplicada pode afetar na formação da trinca e da indentação. Ao utilizar-se uma carga de 1kgf para os compósitos hidroxiapatita-titânia houve uma descaracterização da indentação, não permitindo assim, a medição das diagonais que deveriam ser formadas. A carga foi gradualmente diminuída para 0.9, 0.8, 0.7, 0.6, 0.5 e 0.4 kgf; em todos os casos observou-se o mesmo comportamento.

No caso dos compósitos hidroxiapatita- zircônia e hidroxiapatita- alumina, a carga de 1kgf mostrou-se adequada, uma vez que a indentação ficou nítida ao se observar microscópio ótico, permitindo assim, as medidas das diagonais.

Para a obtenção das trincas utilizou-se cargas de 5 kgf para os compósitos hidroxiapatita-zircônia e hidroxiapatita- alumina e 1kgf para os compósitos hidroxiapatita-titânia. De acordo com Lin & Duh (2002), tanto a dureza quanto o K_{IC} variam com a carga aplicada, logo os valores obtidos de microdureza Vickers apresentados na tabela 4.8 variam de acordo com a carga aplicada (LIN & DUH, 2002).

Uma explicação viável para valores tão dispersos é que segundo Lin (2002), para cargas inferiores a 9 kgf há um espalhamento dos dados, provavelmente devido a um menor comprimento do indentador (LIN, 2002).

Pode ser observado também na tabela 4.8 que com o aumento da porcentagem de zircônia, alumina e titânia em hidroxiapatita, aumenta-se também a microdureza. Este aumento não é tão significativo, uma vez que todos os materiais apresentaram baixos valores de dureza sendo inferiores aos materiais puros. Porém, elevadas durezas implicam em boa resistência ao risco e desgaste, entretanto acarretam maior dificuldade de usinagem. Materiais que apresentam menores valores de dureza seriam mais indicados para aplicações biomédicas como em próteses de cabeça de fêmur. Estas próteses, em um procedimento final, necessitam ser usinadas para a obtenção da forma final adequada para adaptação na parte do corpo humano a ser reabilitada.

Os compósitos com porcentagens de 30, 40% e 50% em peso de titânia apresentam durezas bastante elevadas se comparados aos outros compósitos estudados, isso se deve á temperatura de sinterização que se mostrou bastante adequada, pois foi utilizada uma temperatura de 1200°C, correspondente a 2/3 da temperatura de fusão do material (1825°C), o que é recomendado pela literatura especializada.

Tabela 4.8: Valores de Microdureza Vickers para os compósitos hidroxiapatita-zircônia, hidroxiapatita-alumina e hidroxiapatita-titânia.

Compósito	Microdureza Vickers (HV)	Carga aplicada em kgf
HAp/ 30% ZrO ₂	37,6	1
HAp/ 40% ZrO ₂	44,3	1
HAp/ 50% ZrO ₂	139,3	1
HAp/ 30% Al ₂ O ₃	34,6	1
HAp/ 40% Al ₂ O ₃	63,2	1
HAp/ 50% Al ₂ O ₃	65,9	1
HAp/ 30% TiO ₂	413,2	0,3
HAp/ 40% TiO ₂	416,9	0,3
HAp/ 50% TiO ₂	440,2	0,3

Os dados de dureza são inferiores aos de hidroxiapatita pura (600 HVN) e compósitos hidroxiapatita-titânia (até 950 HVN para 50% de titânia em amostra) preparados por Yokoyama e colaboradores (YOKOYAMA et al., 2001). Também são inferiores aos reportados por Clément (390 HVN) para um vidro de composição 50% P₂O₅, 39% CaO, 8% ZnO e 3% TiO₂ (CLÉMENT et al., 2001). Provavelmente esses valores se devem à sinterização incompleta dessas cerâmicas.

As figuras 4.19, 4.20 e 4.21 apresentam exemplos de indentações obtidas com carga de 0,3 kgf em ensaio de Microdureza Vickers:

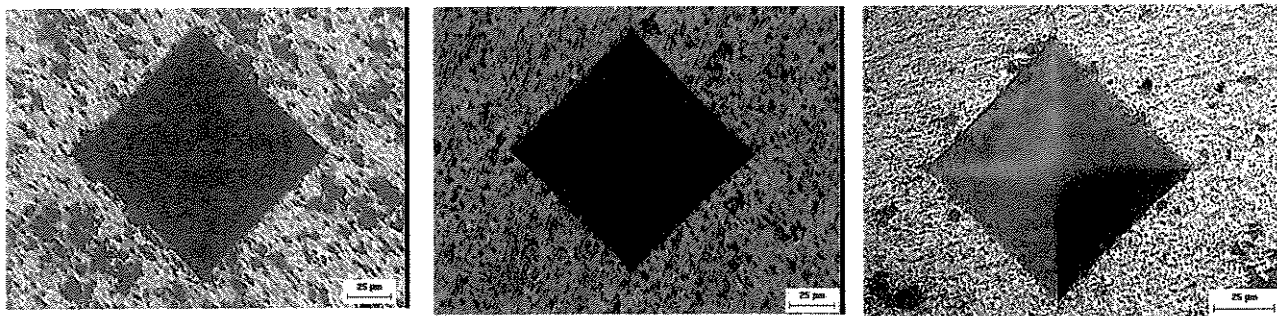


Figura 4.19: (a) Indentação realizada na amostra de 30% de titânia e 70% em peso de hidroxiapatita. (b) indentação feita na amostra de 40% de titânia e 60% em peso de hidroxiapatita. (c) indentação realizada na amostra de 50% de titânia e 50% em peso de hidroxiapatita.

4.4.2. Valores de resistência à compressão

Os valores de resistência à compressão são mostrados nas tabelas 4.10 e permitem constatar que com o aumento da porcentagem de zircônia, alumina e titânia há também um aumento importante na resistência mecânica. Na tabela 4.9 verifica-se os valores de limite de resistência mecânica à compressão encontrados na literatura em MPa. Estes valores se apresentam muito superiores aos obtidos pelos compósitos hidroxiapatita-zircônia, hidroxiapatita-alumina e hidroxiapatita-titânia. A razão destas diferenças, também nesse caso, deve-se provavelmente à sinterização incompleta.

Tabela 4.9: Limite de resistência mecânica à compressão encontrados na literatura em (MPa)

(Matweb, Material Property; Data de acesso: 06/10/2004).

Materiais	Limite de resistência mecânica à compressão encontrados na literatura (MPa)
ZrO₂	3900
Al₂O₃	2600
TiO₂	688
HAp	350-450

Tabela 4.10: Valores experimentais médios da resistência mecânica à compressão dos compósitos hidroxiapatita-zircônia, hidroxiapatita-alumina e hidroxiapatita-titania (MPa).

Compósito	Limite de resistência mecânica à compressão (MPa)	Desvio padrão
HAp/ 30% ZrO₂	22,8	0,05
HAp/ 40% ZrO₂	35,0	0,42
HAp/ 50% ZrO₂	34,8	0,15
HAp/ 30% Al₂O₃	27,3	0,50
HAp/ 40% Al₂O₃	28,1	0,70
HAp/ 50% Al₂O₃	36,2	0,45
HAp/ 30% TiO₂	13,8	0,05
HAp/ 40% TiO₂	40,9	0,98
HAp/ 50% TiO₂	53,6	0,96

Os resultados da resistência a compressão, obtidos através da média de todos os corpos-de-prova, apresentaram-se coerentes, uma vez que com a aditivação desses materiais (particulados com altos valores de resistência à compressão) os valores de resistência mecânica são fortemente afetados, podendo cair até cerca de 10 vezes de acordo com a fração adicionada (HENCH, 1996).

4.4.3. Cálculo da resistência à tração por compressão diametral

Existem vários métodos para determinação da resistência à tração dos materiais. O ensaio de tração direta é usado principalmente em corpos-de-prova metálicos. Para realizar a tração direta em concretos, argamassas, materiais cerâmicos existe uma grande dificuldade na preparação do corpo de prova, além da dificuldade de prender o corpo de prova na máquina de ensaio. Por isso é que para estes materiais, costuma-se utilizar o ensaio de tração indireta, isto é, tração por flexão ou tração por compressão diametral. Nestes casos o corpo de prova é submetido à flexão ou compressão diametral, mas as forças que atuam no corpo de prova que promovem a ruptura são esforços de tração.

Na flexão, a superfície do corpo de prova onde está atuando o carregamento tem-se o estado de compressão, mas na parte inferior da seção transversal temos tração então se diz resistência à tração na flexão. Por outro lado, no ensaio de compressão diametral, o esforço atuante tende a separar as duas metades do corpo de prova onde está atuando esforço de tração, então se diz resistência à tração por compressão diametral.

Tabela 4.11: Limite de resistência mecânica à compressão diametral dos compósitos zircônia/hidroxiapatita, alumina/hidroxiapatita e titânia/hidroxiapatita em (MPa).

Compósito	Limite de resistência mecânica à tração através da compressão diametral (MPa)	Desvio Padrão
HAp/ 30% ZrO ₂	2,3	0,45
HAp/ 40% ZrO ₂	1,5	0,56
HAp/ 50% ZrO ₂	4,5	0,65
HAp/ 30% Al ₂ O ₃	6,8	0,41
HAp/ 40% Al ₂ O ₃	7,0	0,25
HAp/ 50% Al ₂ O ₃	9,0	0,05
HAp/ 30% TiO ₂	4,8	0,81
HAp/ 40% TiO ₂	4,9	0,43
HAp/ 50% TiO ₂	8,1	1,10

4.4.4. Valores de tenacidade à fratura

A tabela 4.12 apresenta os valores de tenacidade à fratura obtidos para os materiais analisados, utilizando o método de indentação Vickers e uma equação reportada na literatura.

Pode-se observar que para os compósitos hidroxiapatita-zircônia não há uma variação muito significativa entre eles, apresentado valores altos de tenacidade à fratura, resultado também verificado por NIIHARA et al, 1983 quando estudou o comportamento da zircônia e da alumina.

Em todos os casos, quando feita uma comparação entre os 3 tipos de compósitos estudados, os valores de dureza aumentam gradualmente com o teor de cada particulado, assim como os valores de tenacidade à fratura. Isso depende da equação utilizada no presente trabalho e sugerida por

NIIHARA et al, 1983 que relaciona a dureza e a tenacidade como grandezas diretamente proporcionais:

$$HV \propto K_{IC}$$

Para os compósitos hidroxiapatita- alumina e hidroxiapatita- titânia o mesmo acontece, apenas para as porcentagens de HAp/50% Al₂O₃ e HAp/50% TiO₂. Estes dois casos podem ser estudados separadamente. Verifica-se que com o aumento do teor desses particulados em HAp a tenacidade à fratura diminui inversamente proporcional à microdureza Vickers. Uma vez que o grau de deformação pode ser considerado como o da transformação, ou ainda, a dureza está inversamente correlacionada com a facilidade de transformação, uma relação inversa entre dureza e tenacidade à fratura pode ser esperada, resultado também verificado por MORAES, 2004; LIN e DUH, 2002 e CASELLAS et al, 2004.

Tabela 4.12: Tenacidade à fratura dos compósitos hidroxiapatita- zircônia, hidroxiapatita- alumina, e hidroxiapatita-titânia em MPa.m^{0,5}.

Compósito	Tenacidade à fratura (média em MPam ^{0,5})	Desvio Padrão
HAp/ 30% ZrO ₂	7,10	0,10
HAp/ 40% ZrO ₂	9,03	0,96
HAp/ 50% ZrO ₂	9,50	0,60
HAp/ 30% Al ₂ O ₃	10,50	0,26
HAp/ 40% Al ₂ O ₃	10,86	1,61
HAp/ 50% Al ₂ O ₃	7,60	0,45
HAp/ 30% TiO ₂	6,83	0,25
HAp/ 40% TiO ₂	6,46	0,11
HAp/ 50% TiO ₂	11,43	0,68

O indentador Vickers produz dois tipos de sistema de trincas, um sistema de trincas radial/mediano e um sistema de trincas do tipo Palmqvist. De forma geral, o material com baixa tenacidade apresenta sistema radial/ mediano, enquanto que o material com alta tenacidade apresenta o sistema Palmqvist (NIIHARA, 1983).

De fato, a maioria dos materiais irá exibir ambos os sistemas de trincas dependendo da carga aplicada. É possível verificar a dependência do comprimento da trinca com a carga aplicada. Uma maneira de verificar o sistema de trinca presente no material é através da razão c/a . Se for menor que 2,5 é do tipo Palmqvist, se for maior que 2,5 é do tipo radial/mediano (NIIHARA et al, 1983; WANG et al, 2002).

A tabela 4.13 apresenta valores obtidos para a razão c/a e o valor médio dos comprimentos de trincas (c) medidas no microscópio ótico com auxílio do analisador de imagens para cada amostra.

Tabela 4.13: Valores obtidos da razão c/a para identificação dos tipos de trincas

Materiais	Comprimento das trincas(c) em μm	Metade da diagonal da indentação (a)	Razão c/a
HAp/ 30% ZrO_2	276,0	265,3	1,0
HAp/ 40% ZrO_2	221,6	248,6	0,9
HAp/ 50% ZrO_2	158,5	218,5	0,7
HAp/ 30% Al_2O_3	202,8	276,8	0,7
HAp/ 40% Al_2O_3	194,2	195,9	1,0
HAp/ 50% Al_2O_3	330,4	342,6	0,9
HAp/ 30% TiO_2	107,5	270,9	0,4
HAp/ 40% TiO_2	200,8	257,8	0,8
HAp/ 50% TiO_2	211,3	236,7	0,9

De acordo com os dados obtidos para determinação do tipo de trinca existente nos compósitos, foi verificado que todas as trincas são do tipo palmqvist, ou seja, apresentam razão c/a menor que 2.5., concluindo assim, que os compósitos exibem de forma geral, boa tenacidade à fratura.

Na figura 4.22 pode ser observado o aspecto típico das trincas obtidas por indentação Vickers. O valor do comprimento da trinca, inserido permite estimar a tenacidade a fratura das distintas amostras. Os resultados, em $\text{MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$ estão especificados na tabela 4.6:

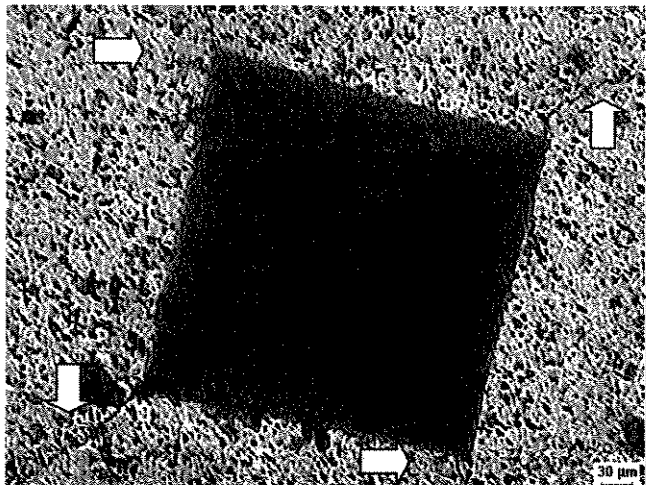


Figura 4.22: Trincas obtidas por impressão Vickers no compósito de 30% de titânia e 70% de hidroxiapatita em peso.

Estes valores podem-se comparar com os reportados por Yokoyama et al. para hidroxiapatita pura densa e para o compósito Ti (30%)-Hap: $0.6 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$ e $2.2 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$ respectivamente. Para seu vidro, CLÉMENT reportou o valor de $0.88 \pm 0.04 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$. Pode-se observar que a adição de titânia à hidroxiapatita aumenta sua tenacidade à fratura.

Capítulo 5

Conclusões

De modo geral pode-se concluir que nesta dissertação o objetivo principal foi alcançado, que foi a obtenção de materiais compósitos cerâmica-cerâmica, adequados para aplicação em preenchimento de defeitos ósseos e próteses crânio-faciais, com características mecânicas melhores do que as da hidroxiapatita pura.

5.1) O procedimento cerâmico dos compósitos foi efetuado com sucesso. Houve um bom aprendizado durante a execução do trabalho experimental: processamento de pós, preparação de barbotinas, conformação, sinterização e caracterização das propriedades.

5.2) Os dois métodos de síntese de hidroxiapatita utilizados foram satisfatórios, porém o método segundo Bavaresco apresentou um produto final isento de resíduos químicos (amônia, éter e acetona).

5.3) Quanto à utilização de aditivos, pode-se concluir que para o tipo de aditivo usado, Darvan C, é necessário uma grande quantidade desse defloculante para a homogeneização do compósito. Sendo assim, faz-se necessário avaliar outros tipos de defloculantes para evitar gastos desnecessários e ter mais eficiência com menor quantidade dessa solução.

5.4) Pode-se concluir que o processo de moagem mostrou-se bastante adequado, pois foi obtido a granulometria adequada às características que se desejava obter desses materiais. O moinho vibrador é um equipamento eficiente para moagem de pós cerâmicos.

5.5) A prensagem uniaxial se mostrou bastante adequada, apesar disso, deve-se tomar cuidado em trabalhos futuros com a pressão de prensagem que não deve ser muito alta, pois na parte experimental observou-se laminação, deslocamento da tampa e deslocamento de aresta como explicado no capítulo 2, item 2.11.2. A prensagem isostática poderia ter sido mais alta; cerca de 600MPa, de acordo com a literatura consultada. Porém, isso não foi possível por limitações encontradas com a prensa isostática.

5.6) Através de difratometria de raios X, pode-se verificar a presença de todas as fases cristalinas que compõem os compósitos. Conclui-se que a medida que se aumenta o teor de zircônia, alumina e titânia em hidroxiapatita, os picos ficam mais intensos; isso indica um aumento na cristalinidade dos materiais. A difratometria de raios X mostrou-se uma excelente ferramenta na determinação da temperatura de sinterização.

5.7) Os compósitos HAp-ZrO₂ mostraram um aumento na tenacidade à fratura com o aumento do teor de zircônia. As resistências mecânicas à compressão e à tração por compressão diametral também aumentaram com o teor de zircônia.

5.8) Os compósitos HAp-TiO₂ mostraram resultados surpreendentes: boas características mecânicas (resistência à compressão e a tração por compressão diametral), baixa porosidade, elevada densidade aparente e boa tenacidade à fratura. Esses materiais poderiam ser aproveitados em outras aplicações, em que a tenacidade à fratura não for uma grande necessidade.

5.9) Os compósitos HAp-Al₂O₃ mostraram um aumento das resistências mecânicas à compressão e à tração com o aumento do teor de alumina. Porém, não houve um comportamento marcante com relação à tenacidade à fratura com o aumento do teor de Al₂O₃.

5.10) Os valores de tenacidade à fratura de todos os compósitos estão satisfatórios, uma vez que a tenacidade à fratura do tecido ósseo varia de 2 a 12 MPa.m^{0,5} (CAMPBELL, 2003).

5.11) Tendo em vista os resultados globais deste trabalho, foram escolhidos para a execução de ensaios “in vitro” e “in vivo” os compósitos HAp- 50% ZrO₂ e HAp- 50%TiO₂

Sugestões para trabalhos futuros

Para dar continuidade a este projeto, tem-se como plano de trabalho desenvolver por prototipagem rápida ou por usinagem dois tipos de próteses crânio-faciais do compósito 50% hidroxiapatita-50% zircônia. Essas próteses serão caracterizadas quanto a citotoxicidade (ensaios “in vitro” e “in vivo”). Aspectos superficiais e caracterização mecânica também serão avaliadas.

Outra idéia seria fazer um compósito hidroxiapatita-titânia e zircônia com o objetivo de aumentar ainda mais a tenacidade à fratura e melhorar outras características que se mostraram relevantes para o caso dos compósitos hidroxiapatita- titânia.

Uma sugestão para estudos futuros seria um estudo mais detalhado dos compósitos hidroxiapatita-titânia que apresentaram resultados relevantes quanto às propriedades mecânicas. Para aplicações biomédicas seria necessário um estudo de tensões no crânio.

Dentro dessas três opções de trabalho, devem ser estudados ainda a sinterização dos compósitos escolhidos a 1300°C-1350°C, acompanhando a sinterização com ceramografia e aumentar ainda mais a força aplicada para o caso da prensagem isostática. Devem ser estudados também cada material puro, com relação aos parâmetros de processamento como por exemplo outras pressões de conformação isostática e outras temperaturas de sinterização. Análises ceramográficas devem acompanhar esses estudos.

Referências Bibliográficas

ABIMO (Associação Brasileira da Indústria de Artigos e Equipamentos Médicos Odontológicos, Hospitalares e de Laboratórios). *Histórico*. Junho 2001.

ABIMO (Associação Brasileira da Indústria de Artigos e Equipamentos Médicos Odontológicos, Hospitalares e de Laboratórios), 2004. Palestra proferida no III COLAOB-julho de 2004.

ADAMS, J.C. (1976). *Manual de fraturas*. São Paulo: Editora Artes Médicas.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard Specification for High Purity, Dense Aluminum Oxide for Surgical Implant Application: F603-00: 1995. West Conshohocken (PA): 1995.

ANSTIS, G.R., CHNLIKUL.P., LAWN, B.R.MARSHALL.D.B. A critical evaluation of indentation techniques for measuring fracture toughness:/ direct crack measurements. J. of American Ceramic Society. V.64 (9). p.533-538, 1981.

AOKI, H. - Science and Medical Applicatins of Hydroxyapatite. In: Takayama Press System Center Co., Inc.(1994)

AOKI, H., “ Hidroxyapatite of Great Promise for Biomaterials”, p. 107-115, 1998.

ARAÚJO, F. G. Curso de ciência dos materiais- Ouro Preto- Minas Gerais, instituto de Ciências exatas e biológicas, Universidade Federal de Ouro Preto-2000; p.3-6.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Implantes para cirurgia: Materiais Cerâmicos à base de alumina de alta pureza: NBRISO06474: 1998. Rio de Janeiro: 1998.

ASTM C 1327-99. Standard test method for vickers indentation hardness of advanced ceramics, 1999; p.1-8.

ASTM C- 1421-99. Standard test method for determination of fracture toughness of advanced ceramics at ambient temperature, 1999, p. 1-32.

ASTM C373-88, Standard test method for water absorption, bulk density, apparent porosity and apparent specific gravity of fired whiteware products, 1988, p.115-116.

ASTM, Standard Test Method for Microindentation Hardness of Materials, E 384-99, v.15, 1999, p.4.

ASTM, Standard Test Method for Vickers Indentation Hardness of Advanced Ceramics, C 1327-99, v.14, 1999, p.3.

ASTM, Standard Test Method for Vickers Indentation Hardness of Advanced Ceramics, C 1327-99, v.14, p.3, 1999.

BAVARESCO, V.P; Efeitos das variáveis de Processamento sobre as propriedades e comportamento em uso da hidroxiapatita. Campinas-Universidade Estadual de Campinas-2000. Dissertação de mestrado.

BENETAZZO, R. A. L- Biocerâmicas –desenvolvimento e aplicações, Faculdade de Engenharia Mecânica-Universidade Estadual de Campinas. 2003. Trabalho de graduação.

BOSCHI, A.O. “O que é necessário para que um material possa ser considerado um biomaterial” In: Congresso Anual da Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, 50. Agosto, São Pedro, São Paulo: ABM, v.6, p.43-53, 1995.

BRADY, G. S., CLAUSER, R. HENRY, VACCARI, A. JOHN; Materials Handbook- fourteenth Edition, Mc Graw-Hill, p.908, 1997.

BRAUN, J.H., A BAIDINS and R. E. MARGANSKI, Progress in organic coating 20 ,p.105;1992.

BRESSIANI, L. C-Desenvolvimento de biomateriais-Ministério da Ciência e Tecnologia, Conselho nacional de Desenvolvimento científico e Tecnológico-Instituto do milênio-2000.

BURGER, W., H.G.RICHTER. High strength and toughness Alumina Matrix Composites by Transformation Toughening and “In situ” Platelet Reinforcement (ZPTA)- The New Generation of bioceramics. Key Engineering Materials Vols. 192-195 (2001) pp. 545-548.

BURNY, F et al, Materials Science and Engineering A199 “Biomaterials education: a challenge for medicine and industry in the late 1990s” p.53-59, 1995.

CALLISTER, Jr, William D, Ciência Engenharia de Materiais - Uma Introdução Quinta edição. Editora LTC, 2002.

CALLISTER, Jr, William D, Materials Science and Engineering an introduction, 1999.

CAMPBELL, A. A; “Bioceramics for implant coatings. Materials today,p. 26-30, 2003.

CASELLAS, D.,NAGL,M.M. LLANES, L., ANGLADA, M., et al. Fracture toughness of alumina and ZTA ceramics: microstructural coarsening effects. J. of Materials Processing and Technology, 143-144, p. 148-152,2004.

CÜNET, A.T, et al. “An investigation of the chemical synthesis and high-temperature sintering behaviour of calcium hydroxyapatite (HA) and tricalcium phosphate (TCP) bioceramics.” Journal of Material Science: Materials in Medicine 8, p. 91-96,1997.

DUMBLENTON, J.H e MILLER, E. H., "Failure of metallic orthopaedic implants". In: Metals Handbook (American Society for metals –ASM, ed.), v.10, and pp.571-580. Oitava edição Ed. Metals Park: ASM international, 1975.

ELLIOT, J. C. Structure and chemistry of the Apatites and other Calcium Orthophosphates. Studies in inorganic chemistry 18, Elsevier Science B.V, 1994.

FORTULAN, A.C, Compósito alumina-zircônia: obtenção através de conformação coloidal e caracterização microestrutural-São Carlos-São Paulo -universidade federal de São Carlos-1999- p. 5-7. Relatório de pós -doutorado.

FORTULAN, C. A. Desempenho das cerâmicas estruturais associados aos métodos de conformação por injeção, prensagem isostática e projetos de equipamentos e moldes. 1997. 189f. Tese (Doutorado) - Escola de Engenharia, Universidade de São Carlos, São Carlos, 1997.

GARCIA, Amauri."Solidificação: Fundamentos e Aplicações", Campinas - SP, Editora da UNICAMP; 2001 399 p.

GEESINK, R.G.T,K de groot, C.P.A Klein- "Bonding of boner to apatite- coated- implants. J.of Bone and joint Surgery", 70B (1), p.17-22, 1988.

HAMANO, K, Fine Ceramics handbook, Asakura, Tokio, 1984, pp. 410-437.LANKFORD, J., Indentation Microfracture in the Palmqvist Crack Regime:Implications for fracture Toughness evalution by the Indentation Method,J. of Materials Science Letters, v.1, p.493, 1982.

HEIMANN, R.B, T.A.V, "Effect of CaO on thermal decomposition during sintering of composite hydroxyapatite- zircônia mixtures for monolithic bioceramic implants". J. Mater.Sci. Lett. 16, p. 437-439, 1997.

HEINRICH,J., FOLIENGUNß. In: J. KRIEGESMANN, (Ed.) Technische keramische Werkstoffe. Köln, Deutscher Wirtschaftsdienst, p. 3.4.6.0/1-13,1991.

HENCH, L. L., (Ed.) *Ceramic Processing Before Firing*. New York, John Wiley, p. 411-48, 1978.

HENCH, L. L.; WILSON, J. An introduction to bioceramics. London:World Scientific Publusing Company , p. 25-31 (Advanced Series in Ceramics, v.1), 1999.

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

HILL, David, Design engineering of biomaterials for medical devices England, 1998.

HOME PAGE :IPEN: <http://www.ipen.br/cctm/news-e.html>, acesso em 17 dez. 2004.

HOME PAGE: ITDS (International Trade Data System), Medical Equipament and devices Industry. June.2001. Adquirido em abril de 2003.

HOME PAGE: www.promed.com.br. Acesso em 25 de Janeiro de 2005.

HUBBLE ,M.J.W. Bone Transplantation. University of Bristol, UK and Departament of Orthopaedic Surgery, The Alfred Hospital, Melbourne, Australia.Current Orthopaedics, p. 199-205, 2001.

HÜBNER, H; DÖRRE, E. Alumina. Heidelberg: Springer-Verlag Berlin, 1984.

INTERNATIONAL STANDARD ISO-13356 Specifications for implants for surgery ceramic materials based on zircônia.

INTERNATIONAL STANDARD ISO-6474 Specifications for implants for surgery ceramic materials based on alumina.

JARCHO M. et al; " Retrospective Analysis of Hydroxyapatite Development for Oral Implant Applications", Dent.Clin.North Am., v.36, n.1, p. 19-26,1992.

JARCHO, M., et al., " hydroxyapatite synthesis and characterization in dense polycrystalline form", J. of Materials Science, 11, p. 2027, 1976.

KANNAN, M. Krishnan, " Magnetism and Microstructure: A spin through two decades of materials research at Berkeley", Proc. of ICEM-15 Durban, 2002.

KAWACHI & BERKMAN, L.F. Social epidemiology. Oxford University Press, Oxford.2000.

KAY, M. I. et al.,Crystal Structure of Hydroxyapatite. Nature vol 204, p.1050-1055, 1964.

KIM ,H.W, KOH, Y.H., YOON ,B.H., KIM H, E., J.Am.Ceram. Soc.85 (6), p.1634-1636, 2002.

KINGERY, W.D.; BOWEN, H.K.; UHLMANN, D.R. Introduction to Ceramics. 2nd Edition. New York: John Wiley & Sons, 1975.

KROON, P.O, M.A.R FREEMAN, "Hidroxyapatite coating of hip protheses, j.of Bone and joint surgery", 74B (4) p.518-522, 1992.

LANKFORD, J., Indentation Microfracture in the Palmqvist Crack Regime:Implications for fracture Toughness evalution by the Indentation Method,J. of Materials Science Letters, v.1, p.493, 1982.

LEGEROS, R.Z, J.P legeros In: C.C Hench and J. Wilson (Ed.), Advanced Series in ceramics, vol.1, introduction to bioceramics vol. 1, Introduction to Bioceramics. World Scientific, 1991.

LEGEROS, R.Z., Calcium Phosphates in Oral Biology and Medicine In: Monographs in Oral Science. Edited: Howard M. Myers, São Francisco, California, p. 45, 1991.

LI, Z.; GHOSH, A.; KOBAYASHI, A.S.; BRADT, C.R., Indentation Fracture Toughness of Sintered Silicon Carbide in the Palmqvist Crack Regime, J. Am. Ceram.Soc., v.72, n.6, p.904, 1989.

LUO, Z.P, GOLDSMITH, W. Reaction of a human head/neck/torso system to shock. J Biomech.; 24(7): p.499-510, 1991.

MARCHI, J. Estudo de sinterização de cerâmicas à base de nitreto de silício utilizando-se como aditivos óxidos de cério e alumínio. IPEN, São Paulo, Brasil, 1999. Tese de mestrado.

MATTHEWS, R.W., Journal of catalysis 111 (1988) 264.

MAVROPOULOS, E. "A hidroxiapatita como removedora de chumbo". Escola Nacional de Saúde Pública-FIOCRUZ)- 1999.p.38-44.Tese de doutorado.

MISTLER, R. E., SHANFIELD, D. J., RUNK, R. B., Tape Casting of Ceramics. In: G. Y. Onoda,

MOORE, K.T; JM Howe, AA Csontos, Scanning and transmission electron microscope investigation of preferential thinning during ion beam milling of an Al-Ag alloy containing gamma precipitate plates and the subsequent effects on microanalysis, Ultramicroscopy, 76(4), p.195-202, 1999.

MORAES, Maria Cecília Corrêa de Sá e Benevides de Moraes. " Microestrutura e propriedades mecânicas de compósitos alumina-zircônia para próteses dentárias. Rio de Janeiro: Instituto Militar de Engenharia, 2004.Tese de doutorado.

NIIHARA, K. Fracture mechanics analysis of indentation- induced Palmqvist crack in ceramics. J. Mat.Sci. Let. 2, p. 221-223,1983a.

NIIHARA, K. MORENA, R., HASSELMAN D.P.H In: Bradt R.C., Evans, A.G., Hasselman D.P.H, Lange, F.F., editors: Fracture mechanics of ceramics, New York, Plenum; 5, p. 97,1983b.

NIIHARA.K, MORENA .R., HASSEIMAN.D.P.H., Evalution of K_{IC} of Brittle Solids by Indentation Method with Low Crack-to- Indent Ratios.J. Mat.Sc.Letter. v.1, p.13.1982.

NISHIKAWA, H. et al, 1992. Shigen Kankyo Taisaku, 28 (50, 431-436.

NOMA, T., N. Shoji, S. Wada, T. Suzuki, J. Ceram. Soc. Jpn.101 –923, 1993.

OLIVEIRA, L.G., DUAILIBI, Fh, J., NÓBREGA, M.C.S. Efeito do tipo de eletrólito em suspensões de zircônia e misturas de alumina com zircônia parcialmente estabilizada com cálcia e ítria. Proceedings of the 46th Annual Meeting of the Brazilian Ceramic Society, São Paulo, 2002.

OLIVEIRA. I.R, “Heterodefloculação no sistema $Al_2O_3 -SiC$ ”, UFSCAR,1999. p.167. Tese de mestrado

ORÉFICE, R.L., LATORRE, G.P., WEST, J. K., HENCH, L. L. -Processing and Characterization of Bioactive Polysulfone-Bioglass® Composites, *Bioceramics* 8, p.400-414, (1995).

ORÉFICE, R.L.,”Evaluation of the interactions between polymeric chains and surfaces with different structures performed by an atomic force microscope”, *Material Research*, 1(1), p. 19-28, Outubro de 1998.

PARK. J.B.,Biomaterials Science and engineering USA, 1990.

PASCUCCI, MR; MANSUR, C; POPE, M; SHIVKUMAR,S. “Zirconia-calcium phosphate composites for bone replacement” 29 *Ceramic international*. Vol 24 (1): p. 77-79.1998.

PICONI, C. G. MACCAURO, *Biomaterials* 20, p. 1-25,1999.

RAMACHANDRA, R, T.S. KANNAN, *Mater. Sci. Eng. C* 20 187-193, 2002.

ROOSEN, A., Basic Requirements for Tape Casting of Ceramic Powders. In: G. L. Messing, E. R. Fuller, H. Hausner, (Ed.) *Ceramic Powder Science II*. Ceramic Transactions. v. 1. esterville (OH), Am. Ceram. Soc., p. 675-92, 1988.

SANTOS, A.P, Síntese e caracterização de zircônias estabilizadas com uma mistura de terras-raras de origem brasileira. Belo Horizonte. Universidade Federal de Minas Gerais, 1993, p.83. Dissertação de mestrado.

SANTOS, SEC. Contribuição ao Estudo da Avulsão Dentária Traumática, Rio de Janeiro, RJ: Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 1993. Monografia.

SANTOS, SEC. Contribuição ao Estudo da Neurofisiopatologia de Resposta ao Trauma Craniomaxilofacial, Rio de Janeiro, RJ: Instituto Brasileiro de Medicina de Reabilitação, 1996. Monografia.

SHEN, Z, E. ADOLFSSON, M. NYGREN, L. GAO, H. KAWAOKA, K. NIIHARA. Adv. Mater. 13 (No. 3) p.214-216, 2001.

SOUZA, Sergio Augusto de Araújo,. Ensaios Mecânicos dos materiais metálicos: fundamentos teóricos e práticos, São Paulo, –terceira edição, 1984.

SPIM, Jr., Jaime Alvares, SANTOS, Carlos Alexandre dos, GARCIA, Amauri. Ensaios dos Materiais. Rio de Janeiro: LTC - Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 2000. v.1. 247p.

STEINBOCK, R.T. *Paleopathological diagnosis and interpretation*. Springfield: Thomas Publisher, 1976.

STOCUM, DL “ Stem cells in regenerative biology and medicine”. Wound Repair and regeneration. Vol: 9 (6): p. 429-442 NOV 2001.

TIZIANI, V; REICHENBERGER, E.; BUZZO, C.L.; NIAZI, S.; FUKAI, N.; STILLER, M.; PETERS, H.; SALZANO, F.M.; RAPOSO Do AMARAL, C.M.; Olsen, B.R. “The gene for

Cherubism maps to chromosome 4p16". The American Journal of Human Genetics, Vol. 65 (1), 158-166, Washington / USA, 1999

VALLET-REGI, M; GONZALÉZ- CELLBET, J. "Calcium phosphates as substitution of bone tissues". Elsevier Science Pub, 31p, 2004.

VAN VLACK, L.H., Propriedades dos materiais cerâmicos. São Paulo, Edgard Blücher, Ed. da Universidade de São Paulo, p. 218-239, 1973.

WILLIAMS, D.F. The science and applications of biomaterials. Advances in materials thechnology monitor, v. 1,n.2, p. 1-10, 1994.

WILLIAMS, D.F.Definitions in biomaterials.Proceedins of a Consensus Conference of the European society for biomaterials, Chester, England. Progress in Biomedical Engineering 4. Elsevier, 1987.

YOKOBORI, AT, YOKOBORI T; AIZAWA, Y; "Fracture toughness of hydroxyapatite/mica composite, packed hydroxyapatite, alumina ceramics, silicon nitride and –carbide". Nordstrom EG, Bio- medical materials and engineering. Vol: 8 (1): p.37-43, 1998.

ZAVAGLIA.A.C. Aplicações de biocerâmicas em próteses ortopédicas. Campinas, São Paulo, Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 1993. Tese de livre docência.

ZAVAGLIA.A.C.Curso de Introdução à cerâmicas Campinas, São Paulo, Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, (2003). Apostila de biocerâmicas.

ZOLOTAR, Mayard Samis. "Degradação da microestrutura e da tenacidade à fratura da zircônia tetragonal policristalina com adições de ítria em meio aquoso fisiológico". São Paulo, 1995. p. 4-23. (Dissertação de mestrado).

ANEXO I

A seguir são apresentados dados do Ensaio de viscosidade realizado no ParqTec-São Carlos apenas do compósito hidroxiapatita-zircônia e da alumina. Esses ensaios foram feitos para serem incluídos em um dos artigos publicados deste trabalho. O objetivo dessa etapa do trabalho foi verificar a quantidade certa de defloculante a ser usado, observando a viscosidade.

Ensaio de viscosidade do compósito zircônia-hidroxiapatita e da alumina

Após 12 horas de mistura, as suspensões de alumina e da mistura hidroxiapatita-zircônia, foram descarregadas e submetidas ao ensaio de medida da viscosidade variando a quantidade de defloculante e utilizando um viscosímetro Brookfield, modelo RDV-II, trabalhando com spindle 4 a 20 rpm. A homogeneização de defloculante na suspensão foi feita manualmente com uma espátula devido à quantidade de material. Adicionou-se defloculante às suspensões até a obtenção da mínima viscosidade.

A seguir são mostradas as curvas das Figuras 1 e 2, referentes à defloculação para o compósito hidroxiapatita-zircônia e alumina (A1000). Nota-se que há uma diminuição da viscosidade das suspensões, quando da adição do defloculante Darvan C. No caso do compósito, nota-se que a viscosidade mínima da suspensão que foi alcançada ficou na faixa de 630 centipoise, enquanto que para a alumina, o valor mínimo da viscosidade foi 10 centipoise. Além disso, foi necessária uma massa menor de defloculante para a estabilização da suspensão da alumina. Era de se esperar, entretanto, que a viscosidade da alumina fosse bem menor que a do compósito, sem adição de defloculante. Contudo, os valores são bastante próximos.

As Figuras 1 e 2 ilustram os gráficos de distribuição de tamanho de partículas para ambos os materiais. Pode-se visualizar que a alumina possui tamanho médio de partículas bem menor ($D_{50} = 0,6 \mu\text{m}$) em relação ao compósito HAP- ZrO_2 ($D_{50}=12\mu\text{m}$). Por este motivo, a viscosidade inicial da alumina não foi tão baixa quanto o esperado, pois materiais com pequenos tamanhos de partículas tendem a formar aglomerados, dentro dos quais a água é aprisionada, aumentando assim a viscosidade da suspensão. Entretanto, a medida em que o defloculante é adicionado, as moléculas do

polieletrólito são adsorvidas na superfície das partículas formando uma alta barreira potencial a longas distâncias e estabilização estérica, a curtas distâncias, evitando a formação de aglomerados.

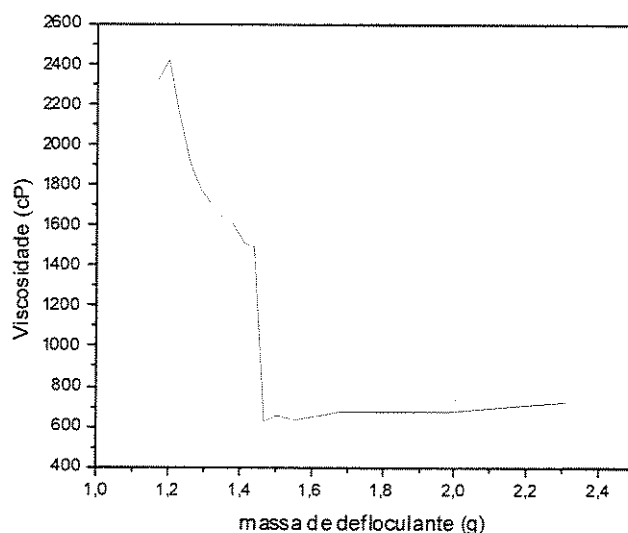


Figura 1: Curva de defloculação do composto hidroxiapatita-zircônia, com 30% em volume de sólidos, utilizando defloculante Darvan C.

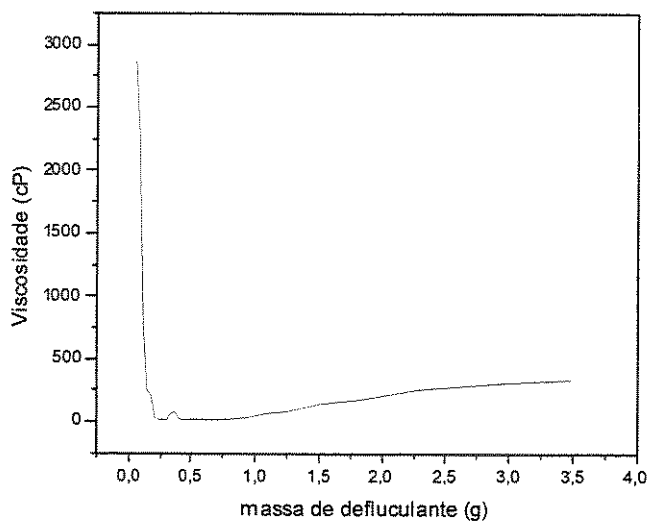


Figura 2: Curva de defloculação da alumina A1000, com 30% em volume de sólidos, utilizando defloculante Darvan C.

A eficiência maior do defloculante na Al_2O_3 pode ser devido, também, ao Darvan C ser um polieletrólito aniônico, derivado do ácido poliacrílico, neutralizado com sais de amônia. Este tipo de polieletrólito é mais eficiente quando a suspensão apresenta pH acima de 7, pois neste caso as partículas de alumina têm predomínio de cargas negativas. Com a adição de defloculantes aniônicos, a viscosidade da suspensão diminui, não apenas pelo efeito estérico, mas principalmente devido às cargas negativas da superfície repelirem as cargas negativas do defloculante polieletrólito.

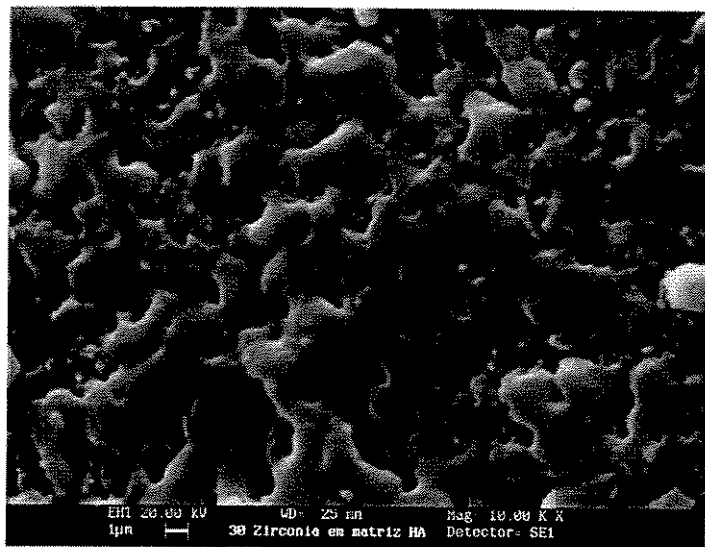
Na faixa de pH em que se encontra a Al_2O_3 (pH em torno de 9) o polieletrólito está, em geral, dissociado com suas cadeias estendidas devido à repulsão eletrostática. Quando ocorre a adsorção destes polieletrólitos por parte das superfícies das partículas há o recobrimento de grande área, o que requer uma baixa concentração de defloculante para diminuir a viscosidade da suspensão. Novamente, o tamanho das partículas é importante, pois partículas menores são mais facilmente recobertas que partículas maiores.

Uma alternativa para sobrepor o efeito de adição de grande massa de defloculante no sistema hidroxiapatita-zircônia seria a diminuição do teor de sólidos na suspensão. Sabe-se que o aumento do teor de sólidos na suspensão torna a estabilização mais difícil uma vez que as forças de atração entre as partículas é muito grande devido a proximidade entre as mesmas, e por consequência, requer que as forças repulsivas sejam igualmente grandes. Portanto, pode-se empregar suspensões com teor de sólidos abaixo de 40% para avaliar-se a defloculação das mesmas quando adiciona-se defloculante.

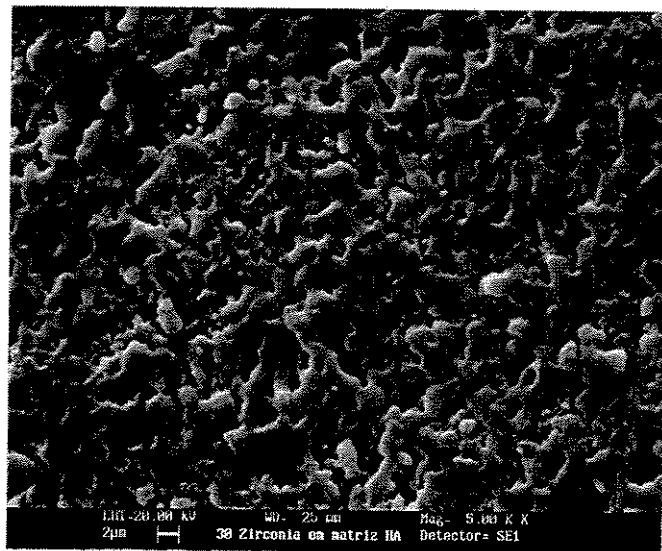
Observou-se que a suspensão de Al_2O_3 requereu menor quantidade em massa de defloculante Darvan C, em relação ao compósito. Tal efeito pode ser devido, principalmente, ao menor tamanho de partículas do primeiro material, o que facilita o recobrimento desta pelo defloculante. Além disso, devido o Darvan C ser um defloculante aniônico, este gera uma repulsão entre suas moléculas e as partículas de Al_2O_3 que tem predomínio de cargas superficiais negativas na faixa acima de pH 9.

ANEXO II

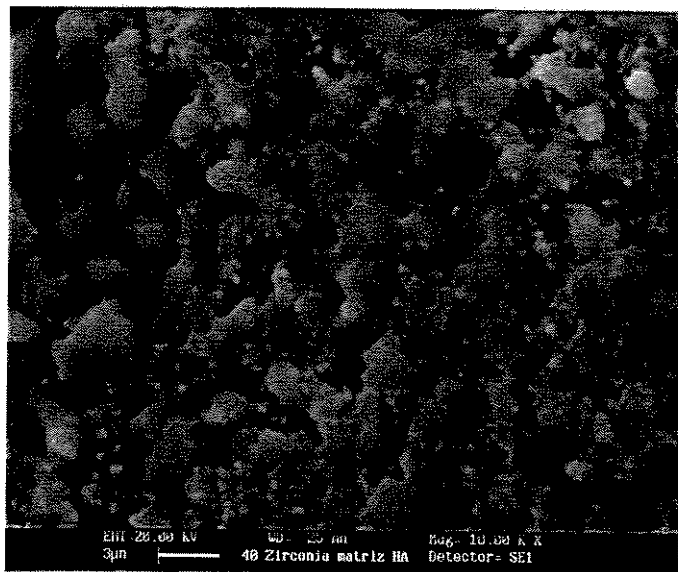
Análise da superfície do compósito hidroxiapatita-zircônia por MEV



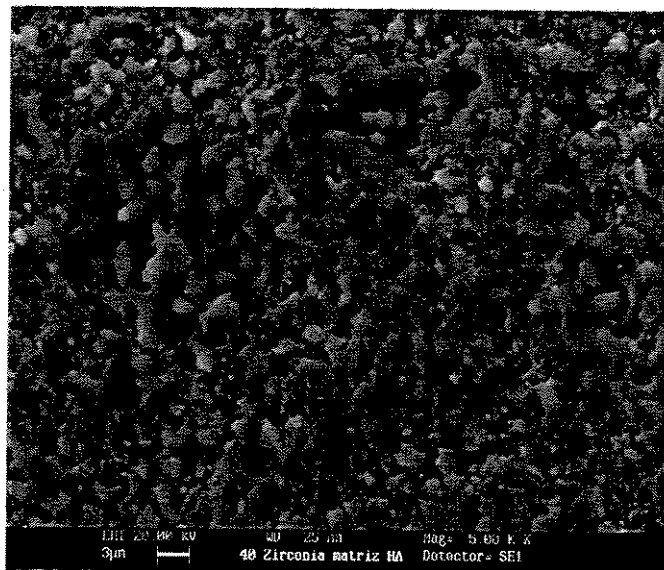
a)



b)



c)



d)

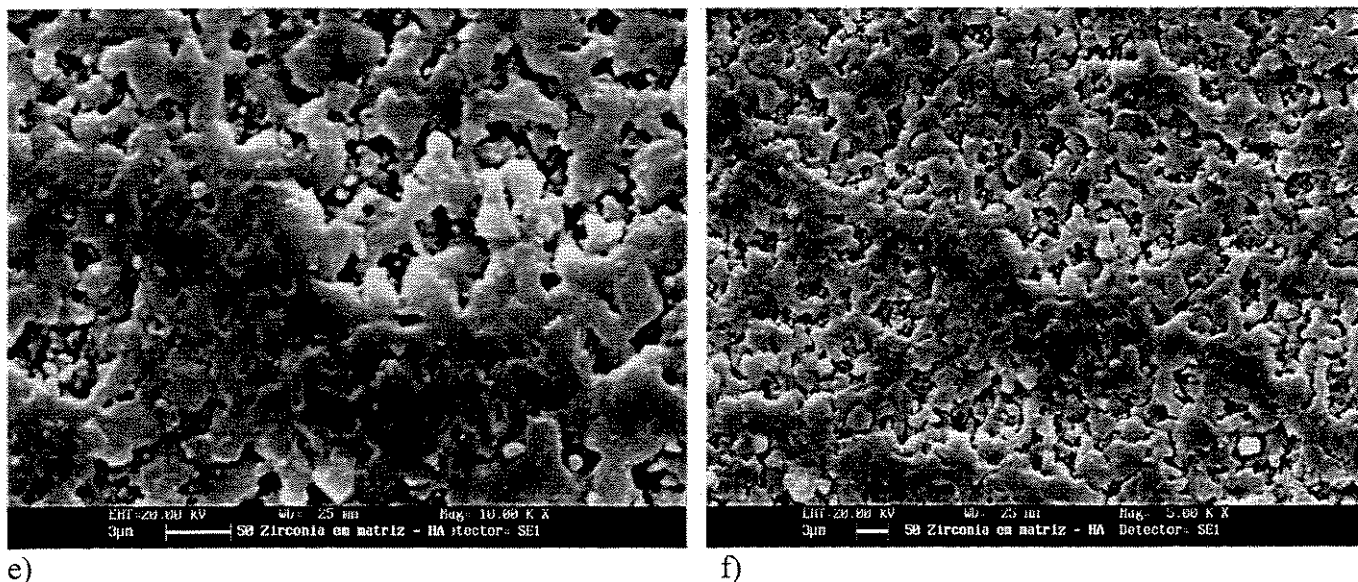
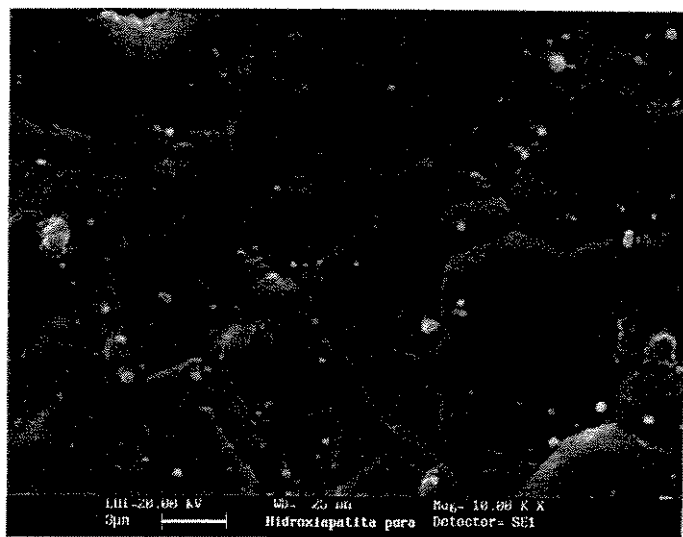


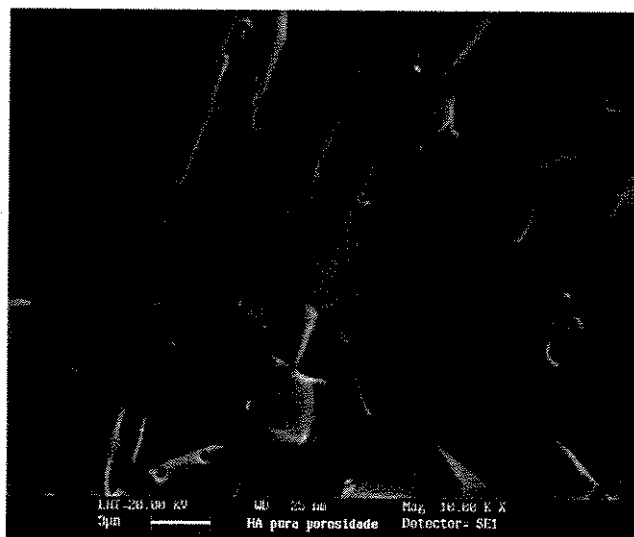
Fig 3: a) compósito 30%ZrO₂/HAp, aumento original de 1000x. b) compósito 30% ZrO₂/HAp, aumento original de 5000x. c) compósito 40% ZrO₂/HAp, aumento original de 10000x. d) compósito 40% ZrO₂/HAp, aumento original de 5000x. e) compósito 50% ZrO₂/HAp, aumento original de 10000x. f) compósito 50% ZrO₂/HAp, aumento original de 5000x.

Analisando as figuras dos compósitos mostrados acima, verifica-se que houve uma diminuição da segregação da zircônia adicionada em relação à matriz cerâmica de hidroxiapatita, muito provavelmente devido à mudança no método de moagem que se mostrou bastante adequado.

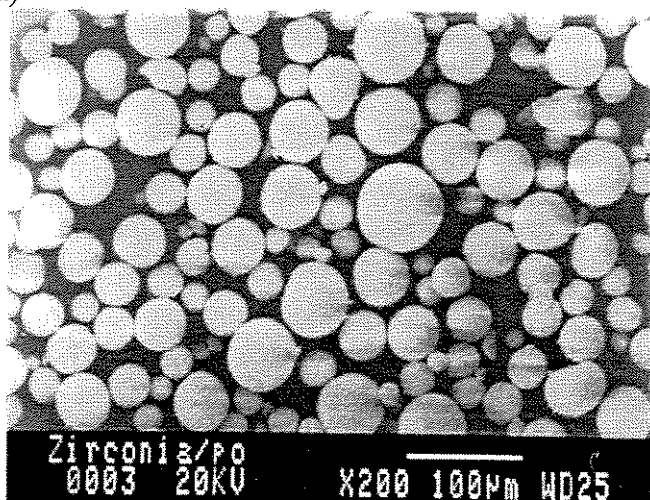
Pode-se notar também que com o aumento do teor de zircônia a porosidade vai diminuindo, entretanto não há uma densificação total dos corpos cerâmicos de compósitos, visto que pode se observar poros intergranulares nessas fotomicrografias, necessitando dessa forma, de uma maior pressão de prensagem e obtenção de um pó de hidroxiapatita mais fino.



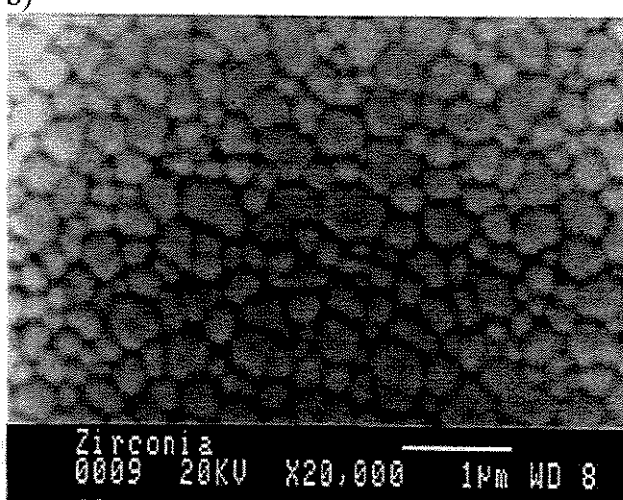
a)



b)



c)

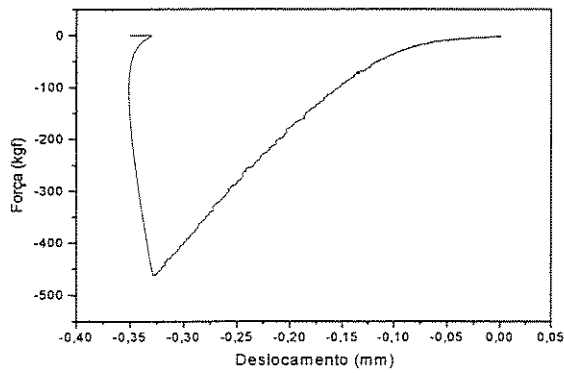


d)

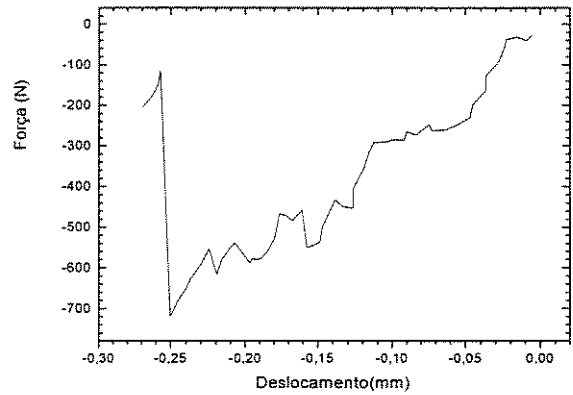
Figura 4: a) MEV da superfície da hidroxiapatita pura. b) Fotomicrografia da superfície de fratura da hidroxiapatita. c) Zircônia pura (pó) com um aumento original de 250x. d) Zircônia pura com um aumento original de 20000x.

ANEXO III

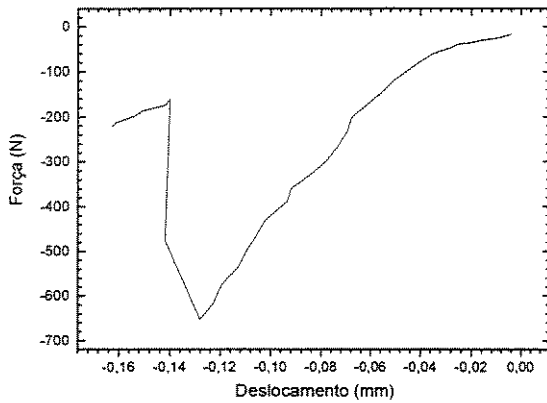
Abaixo estão as curvas características do comportamento da força com relação ao deslocamento para o ensaio de compressão diametral da hidroxiapatita pura, zircônia pura e para os compósitos HAp/30, 40 e 50% ZrO₂.



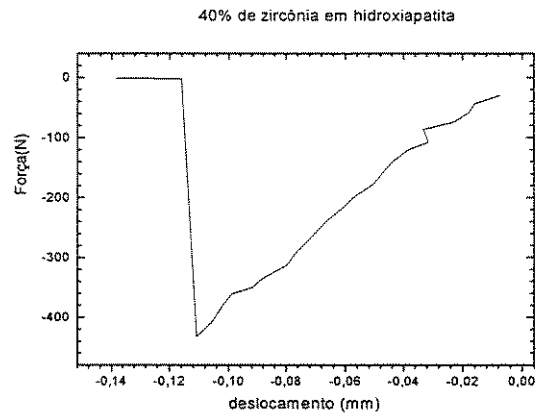
a)



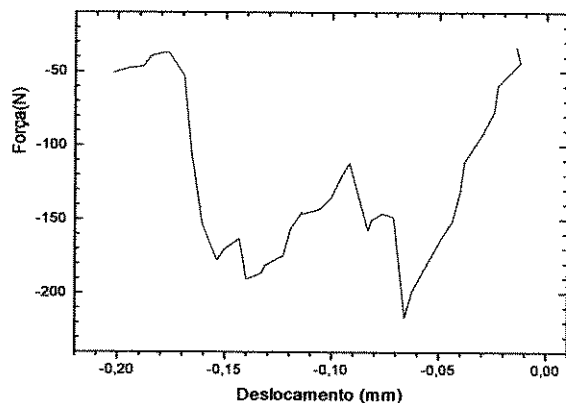
b)



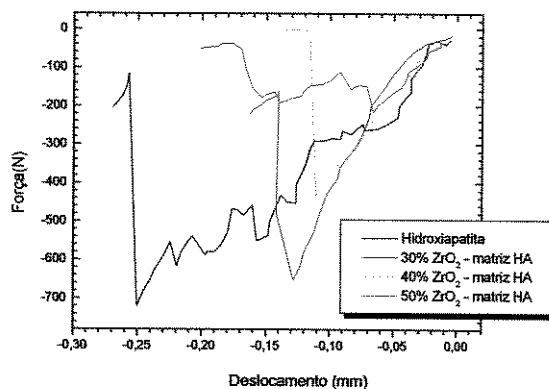
c)



d)



e)



f)

Figura 5: a) Força máxima para a zircônia pura b) Força máxima para a Hidroxiapatita c) Força Máxima para a amostra de 30% de ZrO_2 em matriz de HA. d) Força Máxima para a amostra de 40% de ZrO_2 em matriz de HAp.e) Gráfico 8.5: Força Máxima para a amostra de 40% de ZrO_2 em matriz de HAp.f) sobreposição de todas as curvas obtidas.

