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

FÁBIO HENRIQUE DE SOUSA REIS

**Cerâmicas Porosas à Base de Alumina
Incorporadas com Biovidro**

**Lorena – SP
2012**

FÁBIO HENRIQUE DE SOUSA REIS

**Cerâmicas Porosas à Base de Alumina
Incorporadas com Biovidro**

Tese apresentada à Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo para obtenção do título de **Doutor em Ciências** na Área de Concentração: Materiais Metálicos, Cerâmicos e Poliméricos.

Orientador: Prof. Dr. Fernando Vernilli Junior.

Edição reimpressa e corrigida

**Lorena – SP
Janeiro/2012**

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

Ficha Catalográfica

Elaborada pela Biblioteca Especializada em Engenharia de Materiais
USP/EEL

Reis, Fábio Henrique de Sousa

Cerâmicas porosas à base de alumina incorporadas com biovidro/
Fábio Henrique de Sousa Reis. ed. reimpr., corr.-2012
139 f.:Il.

Tese (Doutor em Ciências – Programa de Pós Graduação em
Engenharia de Materiais. Área de Concentração: Materiais
Metálicos, Cerâmicos e Poliméricos) – Escola de Engenharia de
Lorena - Universidade de São Paulo.

Orientador: Fernando Vernilli Júnior

1. Biomateriais 2. Alumina 3. Biovidro 4. Porosidade
controlada I. Título.

CDU 666.3

Para:

Lucimara, minha esposa e companheira de todas as horas, que ajuda a tornar meu chão mais firme com seu amor, apoio e compreensão.

Ao meu Pai (in memorian) e minha Mãe, pelo exemplo de luta e perseverança nos momentos difíceis.

Agradecimentos

Agradeço à Deus pela graça de me conceder as forças necessárias para chegar até aqui.

Ao Prof. Dr. Fernando Vernilli, orientador e amigo, a quem desprendo respeito e admiração, pela seriedade e dedicação dispensadas no desenvolvimento deste trabalho.

A Prof. Dr^a Daniela Vernilli, pelo apoio, incentivo e amizade dispensados nos momentos de dificuldades.

A todos os Professores e Pesquisadores da EEL-DEMAR, com, os quais tive intenso convívio profissional, pelas sugestões e discussões que foram decisivas para o desenvolvimento desta Tese.

Nas pessoas de Bento, Geraldo do Prado, Otávio, Francisco Paiva, Jorge Luiz presto agradecimento à todos os funcionários da EEL-DEMAR, sem distinção de cargo, função ou formação acadêmica, sempre nos atendendo com presteza, simpatia e respeito, participando na execução de tarefas e sugerindo melhorias para o desenvolvimento deste trabalho, pois a colaboração, cooperação e experiência profissional dessas pessoas foram fundamentais para a realização deste trabalho.

Resumo

REIS, F. H. S. Cerâmicas porosas à base de alumina incorporadas com biovidro, 139p. Tese (Doutorado em Ciências) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, São Paulo, 2012.

Com os avanços tecnológicos ocorridos nas últimas décadas, tornou-se possível às diversas áreas do conhecimento melhorar a qualidade e expectativa de vida da população. Dentre as diversas áreas da Engenharia de Materiais, a de Biomateriais é a que está se destacando, vindo ao encontro das necessidades crescentes de melhorar a qualidade de vida da população. O uso de materiais que possam substituir partes ósseas vem sendo motivo de estudos há muitos anos. Para isto, os materiais têm que possuir propriedades químicas e mecânicas semelhantes às do organismo. Materiais como: cerâmicas, polímeros, metais ou até mesmo combinações entre eles vem sendo utilizados como biomateriais. Uma linha de materiais cerâmicos que se destaca é a de produtos à base de alumina, em função de suas características de biocompatibilidade e excelentes propriedades mecânicas. Na medicina, as próteses assumiram um papel importante, tanto na questão estética quanto na funcional. Os desafios nesta área, no intuito de descobrir novos materiais que possam substituir os existentes com desempenho satisfatório e custos mais acessíveis, tornam-se objetos de pesquisa em todo mundo. Na literatura existem poucos trabalhos que correlacionam bioatividade e propriedades mecânicas de cerâmicas à base de alumina, com relação à área médica. Para contribuir nesta questão, propôs-se um estudo tendo como base a alumina. O trabalho tem como objetivo desenvolver cerâmicas a base de alumina porosa, utilizando para isto o hidróxido de alumínio como nucleador de microporos. Resultados obtidos para o material mostram que a porosidade cresce com o aumento da concentração de hidróxido de alumínio na amostra. O preenchimento dos poros da matriz com biovidro tem por objetivo facilitar o processo de osteocondução. A vantagem do processo é a diminuição do tempo de recuperação para o paciente. Os resultados obtidos mostram que a adição de hidróxido de alumínio leva a uma porosidade maior nas amostras. Ensaio realizados verificaram que a concentração máxima de hidróxido é de 20 % em volume, e que concentrações maiores levam os corpos de prova a instabilidade. Os ensaios com o biovidro em forma de gel mostraram-se promissores, devido a facilidade para impregnação nos corpos de prova. Testes de bioatividade *in vitro* revelaram que o biovidro poderá ser utilizado como material bioativo, revelando um material útil no uso em próteses médicas.

Palavras chave: Biomateriais. Alumina. Biovidro. Porosidade controlada.

Abstract

REIS, F. H. S. Porous ceramic based on alumina incorporated with bioglass. 139p. Thesis (Doctoral of Science) - Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, São Paulo, 2012.

With technological advances in the past decades, it became possible for various areas of knowledge to improve the quality and life expectancy of the population. Among the various areas of Materials Engineering, the Biomaterials is one that is emerging, coming to meet the growing needs to improve the quality of life. The use of materials that can replace bony parts has been subject of study for many years. For this, the materials have to possess chemical and mechanical properties similar to the body. Materials such as ceramics, polymers, metal or even combinations of them have been used as biomaterials. A line of ceramic materials that stands out is that of alumina-based products, due to their biocompatibility and excellent mechanical properties. In medicine, prosthetics played an important role in both aesthetics and functionality. The challenges in this area in order to discover new materials that can replace the existing performance and costs more affordable, they become objects of research worldwide. In the literature there are few studies that correlate bioactivity and mechanical properties of alumina ceramic base with respect to the medical field. To contribute to this issue, a proposed a study based on alumina. The work aims to develop ceramic-based porous alumina, using study has been aluminum hydroxide as nucleator of micropores. Results obtained for the material show that the porosity increases with increasing concentration of aluminum hydroxide in the sample. The filling of pores of the matrix with bioglass aims to facilitate the process of osteoconduction. The advantage of the process is to reduce the recovery time for the patient. The results show that the addition of aluminum hydroxide leads to a higher porosity in the samples. Tests carried out found that the maximum concentration of hydroxide is 20%, and higher concentrations lead to specimens instability. The tests with the bioglass gel have show promising due to ease of impregnation in the specimens. Bioactivity in vitro tests revealed that the bioglass can be used as a bioactive material, revealing a useful material for medical prostheses.

Keywords: Biomaterials. Alumina. Bioglass. Controlled porosity.

Lista de ilustrações

2.1	Principais aplicações para as cerâmicas.	23
2.2	Fluxograma ilustrando as quatro etapas do processamento dos materiais cerâmicos.	24
2.3	Desenho Esquemático da estrutura da α - Alumina	25
2.4	Fluxograma do processo Bayer.	28
2.5	Alteração da forma do grânulo durante a compactação.....	32
2.6	Esquema representativo da prensagem uniaxial.....	33
2.7	Prensagem isostática: (A) "wet bag", (B) "dry bag".....	34
2.8	Compactação em um molde de seção variada.....	35
2.9	Morfologia das fraturas: (a) "end capping"; (b) laminação; (c) formação de cones; (d) fratura de um cilindro prensado isostaticamente.	36
2.10	Esquema representativo de partículas durante os estágios da sinterização: (a) pó inicial, (b) primeiro estágio, (c) estágio intermediário e (d) estágio final.	37
2.11	(a) Esquema representativo; (b) micrografias do crescimento de pescoço entre os contatos das partículas na etapa de sinterização.	38
2.12	Mudanças na forma do poro. (a) sem retração, (b) com retração.	39
2.13	Mecanismos de transporte de matéria durante os estágios da sinterização.	40
2.14	Estrutura microscópica do osso cortical.	43
2.15	Seção óssea ilustrando trabeculado ósseo. Internamente osso esponjoso e externamente osso compacto.....	45
2.16	Solubilidade de várias fases de fosfatos no sistema $\text{Ca}(\text{OH})_2$ - H_3PO_4 , H_2O em função da concentração de cálcio e pH.....	53
2.17	Classificação dos materiais para implante relativamente à interação com o meio fisiológico.	55
2.18	Modelo de microestrutura porosa, homogênea; interconectada e com poros de 100 μm 300 μm	63
2.19	Faixas de composição do Biovidro.	63

2.20	Composições de Biovidro x nomes comerciais.	67
3.1	Fluxograma das etapas realizadas: preparação da matriz e preparação do Biovidro	76
3.2	Esquema do ensaio de flexão em 4 pontos.....	83
3.3	Fluxograma de preparação do biovidro	84
3.4	Desenho esquemático do teste biocompatibilidade.....	88
3.5	Esquema da matriz cerâmica mergulhada no gel de biovidro.....	89
4.1	Difratogramas da amostra de Hidróxido de Alumínio após tratamento térmico.	91
4.2	Ensaio de compressão das amostras de mistura de pós.....	92
4.3	Variação do comprimento dos corpos de prova após compactação em relação a dimensão da matriz	93
4.4	Variação dimensional em relação a amostra sem adição $Al(OH)_3$	93
4.5	Variação da massa em função do teor de $Al(OH)_3$ após sinterização	94
4.6	Massa Específica Aparente e Porosidade Aparente em função da concentração de $Al(OH)_3$	95
4.7	Distribuição de tamanhos de poros amostra A.....	95
4.8	Distribuição de tamanhos de poros amostra A10H.....	96
4.9	Distribuição de tamanhos de poros amostra A20H.....	96
4.10	Valores de resistência à fratura para as amostras A, A10H e A20H.	98
4.11	Efeito da porosidade nas propriedades físicas da Alumina	98
4.12	Micrografia da amostra sem Hidróxido de Alumínio.....	99
4.13	Micrografia da amostra com 10% vol. de Hidróxido de Alumínio .	99
4.14	Micrografia da amostra com 20% vol. de Hidróxido de Alumínio .	100
4.15	Análise DSC no pó biovidro, antes do tratamento térmico.....	101
4.16	Círculo Vermelho mostrando a região bioativa onde a amostra se encontra	102
4.17	Variação de massa após tempo em dias	102
4.18	Curva de Calibração para o Sódio.	104

4.19	Concentração do íon Sódio na solução SBF após tempo de ensaio	105
4.20	Curva de Calibração para o Cálcio	106
4.21	Concentração do íon Cálcio na solução SBF após tempo de ensaio	106
4.22	Representação do mecanismo de formação da Hidroxiapatita na superfície de um vidro bioativo do sistema $\text{SiO}_2 - \text{CaO} - \text{Na}_2\text{O} - \text{P}_2\text{O}_5$	107
4.23	Micrografia de biovidro controle (sem tratamento SBF) e EDS da superfície	108
4.24	Micrografia de biovidro com 1 semanas de imersão em solução SBF.	109
4.25	Micrografia de biovidro com 2 semanas de imersão em solução SBF.....	109
4.26	Micrografia de biovidro com 3 semanas de imersão na solução SBF.....	110
4.27	Micrografia de biovidro com 4 semanas de imersão na solução SBF	111
4.28	Matriz de Alumina pura	112
4.29	Matriz Alumina impregnada com biovidro e EDS da superfície ...	112

Lista de Tabelas

2.1	Propriedades ABNT NBR ISO – 6474 da alumina policristalina.	26
2.2	Mecanismos de cicatrização/regeneração de enxerto ósseo.....	49
2.3	Características das principais fases de fosfato de cálcio.....	53
2.4	Concentrações das espécies químicas, em mmol L ⁻¹ , das soluções simuladas em comparação com o plasma sanguíneo.	69
3.1	Porcentagens em volume de Alumina e Hidróxido de Alumínio para cada amostra.	78
3.2	Quantidade de Alumina e Hidróxido de Alumínio em gramas e a porcentagem em volume para cada amostra.....	78
3.3	Composição Solução SBF, segundo Andrade.....	87
4.1	Resultados da análise de porosimetria das amostras.....	97
4.2	Resultados da análise por fluorescência de raios X.....	101
4.3	Composição dos reagentes utilizados na confecção da solução SBF.	103
4.4	Concentração mg/L dos elementos na solução SBF.....	103

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	19
1.1	Justificativas	20
1.2	Objetivos	21
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	22
2.1	Cerâmicas	22
2.2	Processamento	23
2.2.1	Matérias-Primas	24
2.2.2	Alumina	25
2.2.3	Conformação e Aditivos	29
2.2.4	Prensagem a Seco: Uniaxial, Isostática	29
2.2.4.1	Prensagem Uniaxial	33
2.2.4.2	Prensagem Isostática	33
2.2.4.3	Defeitos e Problemas Associados à Prensagem	35
2.2.5	Sinterização	36
2.2.6	Sinterização no Estado Sólido	38
2.3	Tecido Ósseo	42
2.4	Considerações sobre enxertos ósseos	47
2.5	Considerações Sobre Cicatrização/Regeneração e Osteointegração	48
2.6	Biomateriais	49
2.6.1	Classificação dos Biomateriais	50
2.6.1.1	Bioinertes	50
2.6.1.2	Bioativos	50
2.6.1.3	Reabsorvíveis	51
2.7	Fosfatos de Cálcio	52
2.8	Biocerâmicas	58
2.9	Biovidro	63
2.10	Estudos “ <i>In Vitro</i> ” e Osteointegração de Escafolds	67
2.11	Soluções Simuladoras do Fluido Corpóreo	68
2.12	Processo de Nucleação dos Fosfatos de Cálcio	71
3	MATERIAIS E MÉTODOS	76
3.1	Materiais e Reagentes	76

3.2	Metodologia Experimental	77
3.2.1	Preparação da Matriz de Alumina	77
3.2.2	Cálculo das Massas	78
3.2.3	Preparação da mistura e prensagem	79
3.2.4	Sinterização	79
3.3	Caracterização dos Corpos de Prova.....	79
3.3.1	Análise por difratometria de raios X	79
3.3.2	Estudo da contração da matriz de Alumina após Tratamento Térmico	80
3.3.3	Teste de Umidade	80
3.4	Estudo de compressão das misturas Alumina/Hidróxido de Alumínio	81
3.5	Massa Específica Aparente (MEA), Volume Aparente (V_a) e Porosidade Aparente (P_a)	81
3.6	Teste de Porosidade	82
3.7	Resistência à fratura por flexão em 4 pontos	82
3.8	Preparação do biovidro	83
3.9	Caracterização do biovidro	85
3.9.1	Análise Térmica	85
3.9.2	Análise por Fluorescência de raios X	85
3.10	Análise por Microscopia Eletrônica de Varredura	85
3.10.1	Preparo das amostras para Microscopia	85
3.11	Teste de Bioatividade (Teste <i>in vitro</i>)	86
3.11.1	Preparo das amostras	86
3.11.2	Preparo da solução SBF	86
3.11.3	Procedimentos para o Teste de Bioatividade	87
3.12	Incorporação do biovidro nos corpos de prova	88
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	90
4.1	Caracterização do hidróxido de alumínio	90
4.1.1	Análise por Difratometria de raios X	90
4.1.2	Caracterização da mistura de alumina com hidróxido de alumínio	90

4.1.2.1	Estudo de compressão das misturas Alumina/Hidróxido de Alumínio	90
4.1.3	Caracterização dos corpos de prova	92
4.1.3.1	Estudo da Variação de Massa e Área Superficial da Matriz de Alumina nas diferentes Concentrações após Tratamento Térmico	92
4.1.3.2	Massa Específica Aparente (MEA), Volume Aparente (Va) e Porosidade Aparente	94
4.1.3.3	Teste de Porosidade	95
4.1.3.4	Resistência à fratura por flexão em 4 pontos	97
4.1.3.5	Análise por Microscopia Eletrônica de Varredura	99
4.2	Caracterização do biovidro	100
4.2.1	Análise Térmica	100
4.2.2	Análise por Fluorescência de raios X	101
4.2.3	Teste de Bioatividade (Teste <i>in vitro</i>)	102
4.2.4	Análise por Espectrofotometria de Absorção Atômica na solução SBF	103
4.2.5	Análise Microscópio Eletrônico de Varredura	108
4.2.6	Impregnação da matriz com biovidro	111
5	Conclusões	114
6	Referências	116
ANEXOS		
	Anexo A	131
	Anexo B	133

1. INTRODUÇÃO

O desafio de trabalhar no desenvolvimento de produtos que possam de certa maneira ajudar na recuperação de pessoas vítimas de acidentes ou simplesmente pela idade avançada é o principal objetivo da Medicina e também da Engenharia de Materiais. A união da Biotecnologia à Engenharia dos Materiais propicia uma vasta gama de produtos com um mercado em ascensão em todo mundo.

Nos últimos anos, com o avanço tecnológico, a expectativa de vida da população aumentou significativamente. Com o aparecimento de novas técnicas, inclusive na Medicina, as pessoas passaram a ter tratamentos que possibilitaram uma sobrevida maior.

O aumento do poder aquisitivo da população adquirido nestes últimos anos facilitou o acesso de uma grande massa a adquirir seu próprio veículo, o que consequentemente contribuiu para um alto índice de pessoas acidentadas. Outro fato importante foi o crescimento da população idosa com problemas relacionados a perdas ósseas que propiciou à Medicina e a Engenharia de Materiais o desenvolvimento de novos produtos, visto que os implantes tornaram-se cada vez mais usuais e eficazes na reparação de membros perdidos.

No Brasil, segundo o IBGE (Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística) há um crescimento constante da população de idosos, e a propensão de pessoas com algum tipo de deficiência não é diferente. Observa-se que na população brasileira há aproximadamente 24,5 milhões de pessoas portadoras de deficiência, ou seja, 14,5% da população e destes aproximadamente 26% têm deficiência física ou motora, sendo que 6% possuem falta de um ou mais membros e 48% apresentam problemas visuais [1].

Segundo estatísticas a área Odontológica também é promissora, pois serão realizados 2,5 milhões de implantes dentários no Brasil, e a expectativa é que esse número triplique nos próximos 3 anos. Podemos considerar um mercado promissor, visto que o poder aquisitivo da população tem aumentado gradativamente. Dados do Ministério da Saúde apontam que aproximadamente 70 % da população idosa têm alguma deficiência dentária, enquanto que na população entre os 30 e 44 anos chega aos 30% [2].

1.1 - Justificativas

O atual trabalho visa colaborar com o parque tecnológico brasileiro na área de implantes dentários, que é carente, sendo quase todo material importado de países desenvolvidos, que detêm da tecnologia de fabricação de implantes.

O uso de materiais que possam substituir partes ósseas vem sendo motivo de estudos há muitos anos. Para tanto, os materiais têm que possuir propriedades químicas e mecânicas semelhantes as do organismo. Materiais como: cerâmicas, polímeros, metais ou até mesmo combinações entre eles vem sendo utilizados como biomateriais.

Uma linha de materiais cerâmicos que se destaca são os produtos à base de alumina, em função de suas características de biocompatibilidade e excelentes propriedades mecânicas.

Na literatura existem poucos trabalhos que correlacionam biocompatibilidade e propriedades mecânicas de cerâmicas a base de alumina, com relação à área médica. Para contribuir nesta questão, propôs-se um estudo tendo como base a alumina impregnada com um material bioativo, utilizando para isso uma variação do *Bioglass*® 45S5 [3]. A impregnação do material tem por objetivo, contribuir para o progresso da recuperação do paciente.

1.2 - Objetivos

O trabalho tem como objetivo desenvolver cerâmicas à base de alumina com gradiente de propriedades, utilizando o hidróxido de alumínio como nucleador de microporos. Este processo visa promover variações controladas de propriedades mecânicas ao longo do material. O preenchimento dos poros da matriz com biovidro tem por objetivo facilitar o processo de osteocondução. A vantagem do processo é a diminuição do tempo de recuperação para o paciente. O trabalho será composto pelas seguintes etapas:

- ✓ Produção de corpos de prova a partir de Al_2O_3 com gradiente de composição, utilizando hidróxido de alumínio a fim de gerar porosidade ao material;
- ✓ Verificação das propriedades, tais como: resistência mecânica à flexão em quatro pontos; porosidade aparente e total;
- ✓ Preparação do biovidro e sua caracterização utilizando as técnicas de difração de Raios X, de fluorescência de Raios X e teste bioatividade (in vitro);
- ✓ Introdução do biovidro nos poros da matriz cerâmica visando a estabelecer uma melhor osteocondução (designada pelo crescimento ósseo) para dentro dos poros gerados na matriz cerâmica.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1- Cerâmicas

Cerâmicas são compostos formados entre elementos metálicos e não-metálicos frequentemente constituídos por óxidos, nitretos e carbetos. A larga faixa de materiais que caem dentro desta classificação, inclui cerâmicas que são compostas de minerais de argilas, cimento e vidro [4].

Os materiais cerâmicos apresentam características das quais podemos citar:

- Alto ponto de fusão;
- Geralmente são isolantes elétricos, embora possam existir materiais cerâmicos semicondutores, condutores e até mesmo supercondutores (estes dois últimos, em faixas específicas de temperatura);
- São comumente estáveis sob condições ambientais severas;
- São geralmente duros e frágeis.

Dentre os principais materiais cerâmicos podemos destacar:

1. Materiais Cerâmicos Tradicionais: cerâmicas estruturais, louças, refratários (provenientes de matérias-primas argilosas).
2. Vidros e Vitro-Cerâmicas;
3. Abrasivos;
4. Cimentos;
5. Cerâmicas “Avançadas”: aplicações eletroeletrônicas, térmicas, mecânicas, ópticas, químicas, biomédicas.

A Figura 2.1, mostra algumas das principais aplicações dos materiais cerâmicos.

Figura 2.1: Principais aplicações para as cerâmicas [4].

2.2- Processamento

O processamento de pós cerâmicos consiste em uma sequência de atividades que se iniciam com as matérias-primas, prosseguem através da preparação e conformação das peças, concluindo com seu tratamento térmico. O processamento vai depender do tipo de produto requerido e das propriedades que ele terá que desenvolver.

As cerâmicas avançadas só foram desenvolvidas graças ao avanço das técnicas de processamento, que tiveram imensa contribuição para a melhoria dos processos convencionais. A Figura 2.2, mostra as etapas que envolvem a preparação de materiais cerâmicos.

Figura 2.2 - Fluxograma ilustrando as quatro etapas do processamento dos materiais cerâmicos.

2.2.1- Matérias-Primas

As matérias-primas utilizadas na indústria cerâmica podem ter origem natural ou sintética, dependendo do produto final requerido e das características que ele terá que desempenhar.

As matérias-primas para produtos de aplicação em grande escala (tijolos, concreto, etc.) recebem pouco ou nenhum processamento prévio, ao passo que aquelas que se destinam a produtos de aplicação em pequena escala (cerâmica para eletrônica, ferramentas de corte, vidros ópticos) são intensamente beneficiadas [5].

Atualmente, devido aos depósitos de matérias-primas estarem escassos, as indústrias realizam processamentos adicionais em sua escala de produção, devido a enorme exigência quanto às propriedades destes materiais [5].

Já nas cerâmicas avançadas, uma grande parte das matérias-primas utilizadas para a manufatura de produtos não são encontradas na natureza. Além disso, para que tenham únicas e excelentes propriedades, exigem um alto grau de pureza. Assim, muitas delas são sintetizadas, tais como o SiC e o Si_3N_4 [6].

2.2.2- Alumina

Alumina é um material granular branco, chamado de óxido de alumínio (Al_2O_3). A alumina é um material cerâmico com fórmula molecular Al_2O_3 , estrutura cristalina hexagonal compacta, comportamento elástico anisotrópico, com alta dureza. A Figura 2.3 ilustra a estrutura cristalina da α -alumina.

Figura 2.3 – Desenho esquemático da estrutura da α - alumina [7].

A alumina está presente na natureza em abundância nas argilas, caulim e feldspatos. A principal fonte de alumina isolada na natureza, ou seja, 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 [7].

O uso comercial em larga escala de cerâmicas com alto teor de alumina (superior a 99% em massa) teve início na década de 1930, consolidando-se por volta de Segunda Guerra Mundial com sua utilização em isoladores de velas de ignição, substituindo a porcelana e em produtos para uso laboratorial. As

cerâmicas de alta alumina têm encontrado aplicações nas mais diversas áreas, destacando-se as aplicações para fins estruturais, como guias-fio têxteis, eixos, selos mecânicos, ferramentas de corte, tubos para proteção de termopares, cadinhos, elementos de moagem, bicos pulverizadores, cabeças de pistão, entre outros [8].

Além disso, a alumina é o material de maior aceitação para aplicação em casos que necessitam de inércia como em aplicações biomédicas, devido à combinação de excelente resistência à corrosão, boa biocompatibilidade, alta resistência ao desgaste, alta resistência mecânica à compressão e alta rigidez, sendo a maioria das aplicações obtidas com o emprego de Alumina- α policristalina com pequenas quantidades de MgO (<0,1% em massa) como aditivo de sinterização, que inibe o crescimento de grão durante a sinterização e assim, contribui para o aumento das propriedades mecânicas relativas à sua micro-estrutura [9].

As propriedades da alumina policristalina são normalizadas pela ABNT NBR ISO – 6474 (Implantes para cirurgia - Materiais cerâmicos à base de alumina de alta pureza) [10], conforme mostra a Tabela 2.1.

Tabela 2.1 – Propriedades ABNT NBR ISO – 6474 da alumina policristalina.

Propriedades	Unidades	NBR ISO - 6474
Al_2O_3	%	$\geq 99,5$
$\text{SiO}_2 + \text{Na}_2\text{O}$	%	$< 0,1$
Densidade	g/cm^3	$\geq 3,90$
Tamanho médio de grão	μm	< 7
Dureza Vickers	HV	> 2000
Módulo de ruptura à flexão	MPa	> 400

Apenas as características físico-químicas são normatizadas, e são as que visam a garantir o desempenho do material quando submetido às condições de uso. Quando se utiliza uma alumina como material para implante, a sua composição química não deverá envolver utilização excessiva de auxiliares de sinterização que possam comprometer as propriedades mecânicas do material,

principalmente as características de resistência à fadiga em um meio agressivo como é o meio fisiológico.

A alumina densa ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) policristalina é utilizada principalmente para ponto de apoio de carga em próteses de quadril e implantes dentários, em função da boa combinação de suas propriedades físicas, visando a prevenir falhas ao longo do tempo, sendo importante em implantes ortopédicos e buco-maxilo-facial.

Existem aplicações também para a alumina monocristalina (safira) como biomaterial, uma vez que esta apresenta resistência mecânica cerca de três vezes superior à alumina policristalina, além das suas características de biocompatibilidade. Entretanto, os custos de produção e os tamanhos relativamente reduzidos das peças produzidas inviabilizam a sua utilização mais ampla.

A alumina pode ser empregada na forma de suporte poroso. O aumento da porosidade, todavia, diminui a resistência mecânica do material isoladamente, pois os poros são intensificadores de tensões. Porém a existência de poros com dimensões adequadas favorece o crescimento de tecido através deles, e um forte entrelaçamento do tecido com o implante ocorre com consequente aumento da resistência do material *in vivo*.

O processo de obtenção da alumina é conhecido como Bayer, que é amplamente utilizado na obtenção de alumina no mundo todo e não é um processo relativamente caro. Envolve quatro passos:

- 1) Digestão;
- 2) Clarificação;
- 3) Precipitação e;
- 4) Calcinação.

A Figura 2.4 mostra as etapas de produção da alumina segundo o processo Bayer.

Figura 2.4: Fluxograma do processo Bayer [11].

Para se transformar bauxita em alumina, o minério é moído e misturado com cal e soda-cáustica, esta mistura é bombeada para recipientes de alta pressão e aquecida. O hidróxido de alumínio é dissolvido pela soda-cáustica e depois precipitado fora desta solução, lavado e calcinado. O que resta é um pó branco chamado de alumina que pode ser transformado em metal (alumínio) no processo de fundição.

Principalmente por causa da proliferação de métodos e faixas de temperatura de calcinação, muitas formas de alumina têm sido descritas, mas se formos restringir nossos pensamentos para a alumina pura, só há um tipo de cristal, α - Al_2O_3 , o qual tem uma estrutura hexagonal. Outras formas como a β - Al_2O_3 são óxidos ternários que representam os efeitos que as impurezas podem estar causando na estrutura hexagonal básica da alumina. Não há polimorfismo na alumina pura [12].

Devido às excelentes propriedades a altas temperaturas, as aluminas calcinadas são utilizadas em muitas aplicações refratárias com a finalidade de

melhorar a resistência mecânica e a resistência à abrasão por meio do melhor empacotamento das partículas.

2.2.3- Conformação e Aditivos

Os processos de conformação visam transformar um grupo de partículas em um corpo coerente consolidado possuindo uma determinada geometria e microestrutura, cuja resistência mecânica é suficiente para o manuseio.

O processamento de materiais cerâmicos tem início na preparação da matéria-prima, seguido da conformação a verde do produto que pode ser obtida, por exemplo, por prensagem a seco, conformação hidroplástica e moldagem em barbotina [13,14 e 15].

A escolha do método de conformação depende da forma, do tamanho e das tolerâncias dimensionais do produto a ser obtido, das suas características microestruturais e dos níveis de reprodutibilidade para as peças desejadas [16].

Na conformação por prensagem a seco ou semi-seco, recomenda-se adicionar de 1 a 3 % em peso de ligantes e/ou plastificantes, enquanto que na conformação por extrusão, por injeção e por colagem de fita, o teor de plastificantes, em geral, está entre 20 e 30% em massa [17 e 18].

2.2.4- Prensagem a Seco: Uniaxial, Isostática

A compactação a seco é o procedimento de conformação mais utilizado pela indústria cerâmica devido à sua elevada produtividade, facilidade de automação, capacidade de produzir peças de variadas formas e tamanhos, sem contração de secagem e com baixa tolerância dimensional [19].

Esta operação de conformação baseia-se na compactação do pó granulado (massa) contido no interior de uma matriz rígida ou de um molde flexível, através da aplicação de pressão. A operação compreende três etapas:

- 1) preenchimento da cavidade do molde,
- 2) compactação da massa e
- 3) extração da peça [19].

Essa técnica requer pós que escoem facilmente para encher uniformemente a cavidade do molde. Um bom escoamento é fundamental para se obter uma densidade de enchimento uniforme e utilizar elevadas velocidades de compactação.

O objetivo dos processos de fabricação por pressão, de forma idêntica a qualquer operação de conformação, como colagem ou extrusão, são: obter peças uniformes, de acordo com as dimensões e a geometria preestabelecidas, bem como contribuir para a obtenção de uma microestrutura adequada às características finais desejadas. Ou seja, promover uma agregação de partículas num contato mais íntimo e, portanto, aumentar a densidade de forma a se obter uma melhor ligação e, assim, menor contração nos processos de queima subsequentes. Podemos dizer que as partículas das matérias-primas são comprimidas até um volume tão pequeno quanto possível, através da aplicação de pressão, obtendo-se dois efeitos: empacotamento e agregação das partículas [19].

Tanto a seleção e dosagem das matérias-primas a serem empregadas como as condições de operação envolvidas em todas as etapas do processo de fabricação devem ser consideradas como uma sequência de etapas integradas. De acordo com esse conceito de processo global, a técnica de preparação empregada na obtenção da massa (granulação ou atomização) irá influenciar as características da massa resultante, como sua distribuição de tamanho de partículas, a forma e textura dos grânulos (atomização) ou aglomerados (granulação), que por sua vez irão influenciar a etapa de prensagem e as características microestruturais da peça a verde obtida. Por sua vez, as características estruturais da peça a verde não só determinam as propriedades mecânicas, mas também exercem influência nas etapas posteriores do processamento.

Para que a operação de prensagem se desenvolva de maneira adequada é imprescindível que a massa possua uma elevada fluidez, para que durante a fase de preenchimento das cavidades do molde, a massa escoe rapidamente e preencha o molde de maneira homogênea e reprodutível a uma elevada densidade de preenchimento, para que a quantidade de ar a ser expulsa durante a fase de compactação seja mínima.

Estes dois primeiros requisitos implicam que a massa deverá ser constituída por grânulos de geometria aproximadamente esférica, e textura o mais lisa possível. Os grânulos devem ser suficientemente moles e deformáveis, para que durante a fase de compactação, em pressões moderadas, se deformem plasticamente, facilitando o deslizamento das partículas que o compõem. Por outro lado, os grânulos não podem ser tão moles, frágeis e deformáveis a ponto de se romperem, deformarem ou aglomerarem uns aos outros durante as operações de armazenagem e transporte que antecedem a etapa de prensagem.

As características mecânicas dos grânulos, da mesma forma que nas peças conformadas, dependem, sobretudo, de sua porosidade, do tamanho das partículas primárias que os compõem e da natureza e resistência das ligações químicas que se estabelecem entre elas. Esta última propriedade pode ser alterada mediante o emprego de aditivos [19].

O material a ser prensado contém, geralmente, distintos aditivos de processamento tais como ligantes, plastificantes, lubrificantes que modificam as características superficiais do sólido, devido à alta área superficial dos pós, melhorando assim as condições de compactação [20].

Desta forma, os aditivos a serem utilizados, bem como a proporção com que são adicionados à massa deverão ser definidos tendo em vista o efeito que possam exercer sobre o comportamento mecânico tanto dos grânulos como da peça conformada. A definição da mistura de aditivos a ser utilizada é uma operação complicada, uma vez que uma determinada mistura pode ser bastante adequada à uma determinada fase da operação de prensagem, e ao mesmo tempo apresentar sérios inconvenientes para a execução de outras etapas, ou mesmo para as características mecânicas da peça conformada a verde [19].

Os ligantes orgânicos têm a função de conferir ao grânulo e a peça conformada uma suficiente resistência mecânica, e devem ser empregados em proporções inferiores a 5% em peso. Os plastificantes aumentam a deformabilidade do ligante e reduzem sua capacidade de adsorção da umidade ambiente. A umidade normalmente atua como plastificante secundário, fator pelo qual deve ser controlada sua quantidade adsorvida no intervalo entre as etapas de granulação e prensagem [19].

O lubrificante tem como funções reduzir a fricção entre os grânulos da massa e a parede do molde durante a etapa de compactação, e também reduzir o

atrito entre a peça conformada e a parede do molde durante a etapa de extração da peça. Os lubrificantes podem ser adicionados durante a formação dos grânulos ou posteriormente, como forma de recobrimento.

Alguns ligantes, como aqueles formados por mistura de ceras e polietilenoglicol, apresentam também propriedades lubrificantes [19].

Para um dado sistema de pó e ligante, a relação entre pressão/densidade é afetada por dois parâmetros de prensagem: velocidade da prensa (mais importante nas aplicações industriais) e sequência de carregamento. Um aumento na velocidade, geralmente, é prejudicial para a densidade porque o ligante tem um comportamento viscoso, reduzindo assim a habilidade das partículas de se rearranjarem. Também será prejudicial na qualidade da amostra, pois o ar incluso não terá tempo suficiente para escapar, o que resultará em um desenvolvimento de uma pressão de poro e, por conseguinte em uma possível fratura durante o descarregamento e ejeção do corpo verde [20].

O comportamento dos grânulos durante a compactação pode ser descrito pela transmissão da tensão inicial através dos pontos de contato entre as partículas recobertas pelo ligante. A deformação dos grânulos ocorre devido ao escorregamento e rearranjo das partículas no interior dos grânulos; sua deformação reduz a porosidade e aumenta o número de contatos intergranulares. O ar comprimido migra através dos poros, sendo eliminado parcialmente no espaço existente entre o punção e a matriz. A Figura 2.5 mostra as alterações da forma do grânulo e de sua distribuição de poros durante a compactação. A tecnologia de compactação a seco engloba dois principais métodos: compactação uniaxial e compactação isostática.

Figura 2.5: Alteração da forma do grânulo durante a compactação [20].

2.2.4.1- Prensagem Uniaxial

Na compactação uniaxial, a tensão é aplicada por uma prensa em um molde no qual suas paredes laterais não se movem. Este processo permite a compactação de peças mais complicadas e maiores taxas de produção, garantindo um bom controle das dimensões do corpo verde [20].

Se a espessura da peça que se deseja obter é pequena e sua geometria é simples, a carga pode ser aplicada em apenas um sentido (ação simples). A Figura 2.6 mostra três estágios de compactação: enchimento da matriz, compactação e moldagem e ejeção. Devido ao atrito existente entre os aglomerados e a parede do molde, surgem gradientes de densidade na peça.

Por outro lado, para conseguir peças de grande espessura e geometria complexa, com uniformidade de compactação, é indispensável que a prensagem seja feita nos dois sentidos (dupla ação), ou então se empregue um molde complexo com múltiplos punções.

Figura 2.6: Esquema representativo da prensagem uniaxial [19].

2.2.4.2- Prensagem Isostática

Na compactação isostática o pó é colocado dentro de um invólucro de borracha e a pressão é aplicada por um líquido, que age como um transmissor de

pressão. Com a aplicação de pressão em todas as direções da peça se consegue alcançar uma grande uniformidade na compactidade das peças, independente da sua forma. Devido ao uso do invólucro de borracha, as dimensões do corpo a verde não são tão bem controladas se comparadas à compactação uniaxial [20].

Existem duas variações desse método que podem ser vistas pela Figura 2.7. Na primeira (chamada de "wet bag"), o pó é colocado em um invólucro que é então imerso em um líquido. Após a compactação o invólucro é retirado do líquido e aberto para remoção do compactado. Esse método é utilizado para produção de grandes peças. A etapa mais crítica da operação é o preenchimento do molde. As principais vantagens são: a obtenção de peças com distribuição de compactidade praticamente homogênea, grande versatilidade de formas e baixo custo do invólucro [21]. As principais desvantagens são: a excessiva duração do ciclo de prensagem, da ordem de minutos ou mesmo dezenas de minutos, a dificuldade de se automatizar a operação e o elevado custo da mão de obra.

Na segunda variação (chamada de "dry bag"), o invólucro de borracha faz parte do equipamento. A pressão é aplicada por um líquido nas paredes da amostra e por um punção em cima e em baixo. Por esse método, o preenchimento do invólucro e a ejeção do compacto podem ser automatizadas, tendo com consequência altas taxas de produção, para pequenas peças com formas relativamente simples.

A maior dificuldade deste método é o desenho do molde, que além de ser mecanicamente resistente, deve ser capaz de transmitir de maneira uniforme a pressão à massa.

Figura 2.7: Prensagem isostática: (A) "wet bag", (B) "dry bag" [20].

Existem alguns problemas de compactação nos processos de prensagem a seco tais como: variação de densidade, controle dimensional, fraturas durante o descarregamento [20].

2.2.4.3- Defeitos e Problemas Associados à Prensagem

A variação de densidades nos corpos verdes irá gerar uma retração diferencial e um processo inicial de fissura na sinterização. Para evitar esse problema, as variações de tensão e deformação na amostra devem ser minimizadas.

Na compactação uniaxial, uma das causas da variação de tensão é o atrito contra as paredes. Esse problema pode ser reduzido com uma lubrificação do molde. Outra causa, é a variação geométrica da amostra. A Figura 2.8 mostra um molde com seção transversal variável. No caso de um único efeito de compactação, o anel externo da amostra será mais densificado que o centro do cilindro.

Figura 2.8: Compactação em um molde de seção variada [20].

Para conseguir a forma mais próxima do produto final, após a compactação, e reduzir assim os custos de usinagem, os corpos verdes e suas dimensões devem sustentar uma reprodutibilidade dentro de precisas tolerâncias. Assim, o controle dimensional se torna essencial para a produção de corpos manufaturados pela prensagem uniaxial [20].

Fraturas são um problema muito comum, tanto na compactação isostática quanto na uniaxial. Vários tipos de fraturas são possíveis, dependendo da forma do molde e das características do pó (Figura 2.9). Fraturas do tipo "end capping" (Figura a) ocorrem principalmente a altas pressões. Pós finos estão geralmente sujeitos à laminação, isto é, formação de lâminas durante a ejeção do corpo verde devido ao aumento da pressão durante a compactação (Figura b). Após compactações sem o uso de ligantes, observam-se fraturas cônicas (Figura c). Na prensagem isostática, o relaxamento de um molde de borracha cilíndrico pode gerar fraturas (Figura d).

Figura 2.9: Morfologia das fraturas: (a) "end capping"; (b) laminação; (c) formação de cones; (d) fratura de um cilindro prensado isostaticamente [20].

A etapa seguinte do processamento de materiais cerâmicos é a sinterização. Durante esta etapa os corpos verdes, porosos e frágeis, adquirem propriedades para se tornarem úteis às aplicações requeridas, tornando-se mais densos e resistentes.

2.2.5- Sinterização

Durante o processamento usual das cerâmicas, pós cristalinos ou não cristalinos são conformados e depois sinterizados a uma temperatura suficientemente elevada para desenvolverem propriedades úteis.

A sinterização pode ser definida como um tratamento térmico para ligar as partículas em uma estrutura sólida, coerente, via eventos de transporte de matéria que ocorrem em escala atômica. Elevando-se a temperatura, pode ocorrer uma

densificação do material pela maior adesão entre as partículas, com consequente aumento da resistência e uma diminuição da energia do sistema [22].

Sinterização é então, o processo de consolidação de compactos porosos com consequente crescimento de grão e diminuição da porosidade, resultando em aumento de densidade, resistência mecânica e retração, conforme exemplificado na Figura 2.10. É também o resultado da movimentação atômica estimulada pela alta temperatura e tempo, que age para eliminar a elevada energia superficial do pó não sinterizado.

Figura 2.10: Esquema representativo de partículas durante os estágios da sinterização: (a) pó inicial, (b) primeiro estágio, (c) estágio intermediário e (d) estágio final [6].

Em um ciclo de sinterização, os parâmetros mais importantes são: temperatura, tempo, características das partículas (morfologia, tamanho médio, distribuição de tamanho, empacotamento), pressão aplicada, formação de fase líquida, taxa de aquecimento, densidade inicial, composição do material e atmosfera de sinterização.

A força motriz que comanda o processo de densificação é a redução da área superficial e diminuição da energia livre superficial através da eliminação das interfaces sólido-vapor que são substituídas por interfaces sólido-sólido [6].

Pequenas partículas têm mais energia superficial (pois têm maior área superficial) e sinterizam mais rápido que as maiores.

O compacto poroso experimenta durante o processo de sinterização uma mudança na forma dos poros e uma retração volumétrica caracterizada pela eliminação dos mesmos e do crescimento de partículas em contato entre si [22].

Em uma escala micrométrica, a ligação das partículas ocorre como um crescimento de pescoço entre os contatos das partículas, que mais tarde serão contornos de grãos (Figura 2.11) [6].

O transporte de massa se dá através dos seguintes mecanismos: difusão no estado sólido (através do volume e do contorno de grão), pela formação de fase líquida e através da formação de líquido viscoso [17].

Figura 2.11: (a) Esquema representativo; (b) micrografias do crescimento de pescoço entre os contatos das partículas na etapa de sinterização [17].

2.2.6– Sinterização no Estado Sólido

O corpo verde é composto de partículas separadas individualmente por poros (porosidade variando entre 40% e 60% (em volume) dependendo do material usado e do tipo de processamento). Para maximizar propriedades tais como resistência, translucidez e condutividade térmica deseja-se eliminar o máximo de porosidade.

As variações que ocorrem durante o processo de sinterização estão relacionadas com as seguintes mudanças:

1º na forma e no tamanho de grão;

2º na forma dos poros;

3º no tamanho dos poros.

As mudanças na forma dos poros podem ser observadas na Figura 2.12.

Figura 2.12: Mudanças na forma do poro. (a) sem retração, (b) com retração [6].

Os poros inicialmente presentes podem mudar a forma, se tornando canais ou esferas isoladas, sem necessariamente mudança no tamanho. No entanto, mais comumente há mudanças no tamanho e na forma dos poros presentes durante o processo de aquecimento. Os poros se tornam mais esféricos na forma e menores no tamanho com a continuidade do tratamento térmico.

Assim, o decréscimo da área superficial baixando a energia livre superficial através da eliminação das interfaces sólido-vapor leva ao aumento da densificação. Uma nova interface, com menor energia aparece: interface sólido-sólido. Durante o aquecimento, diversos mecanismos de transporte de massa podem ocorrer.

Em uma escala microscópica, a transferência de material é afetada pela diferença de pressão e pelas mudanças na energia livre através da superfície curvada. Se a pressão de vapor é baixa, a transferência do material pode ocorrer

mais facilmente pelos processos do estado sólido, os quais um ou mais de um contribuem significativamente para o processo de sinterização.

Como mostrado na Figura 2.13, a matéria pode ser removida da superfície da partícula, do interior da partícula, ou do contorno de grão entre partículas pela superfície, rede cristalina ou pela difusão de contorno de grão. Há uma diferença principal entre esses processos de transporte de matéria: a transferência de material da superfície para o pescoço, por qualquer dos processos difusionais, não diminui a distância entre os centros das partículas.

Esses processos não resultam em retração do compacto e decréscimo da porosidade. Somente a transferência de matéria do interior da partícula ou do contorno de grão entre as partículas causam retração e eliminação da porosidade, levando à densificação.

Figura 2.13: Mecanismos de transporte de matéria durante os estágios da sinterização [22].

Na sinterização no estado sólido, verifica-se a presença de três estágios de sinterização, não simultaneamente exclusivos, apresentados no desenho esquemático da Figura 2.13. As etapas de adesão, rearranjo e reempacotamento das partículas ocorrem espontaneamente, quando as partículas soltas formam os contatos em orientações aleatórias. Depois de ligadas, as partículas formam um arranjo preferencial com alta densidade de empacotamento e uma estrutura de contornos de grãos de baixa energia [22].

O primeiro estágio (Figura 2.12 (b)) é caracterizado por um crescimento de pescoço gerado pela ligação formada nos contatos entre as partículas, correspondente a uma microestrutura com gradiente de curvatura, pequena retração do material (geralmente inferior a 3%), mantendo-se as mesmas dimensões da partícula inicial, apresentando uma pequena densificação como resultado dos eventos de coalescimento. Os poros são abertos e interconectados, em um primeiro momento, mas com o prolongamento do aquecimento a estrutura de poros se torna mais uniforme, induzindo ao estágio intermediário.

O estágio intermediário é caracterizado por uma estrutura de poros conectados entre si e por canais à superfície livre. A força motriz é menor e termina quando os poros conectados entre si e com a superfície tornam-se isolados aprisionando o gás do ambiente de sinterização.

A eliminação desses poros se torna muito difícil. A densidade neste estágio aumenta até 95% da densidade final e é importante ressaltar que as propriedades do compacto são predominantemente desenvolvidas neste estágio.

No estágio final, os poros cilíndricos colapsam em poros esféricos (com menor energia superficial), isolados entre si. É caracterizado por uma baixa força motriz necessária ao processo de difusão e pelo evidente crescimento de grão.

Para se conseguir um material de alta densidade é importante reduzir a mobilidade dos contornos de grãos e o crescimento de grão, de maneira que os poros localizados próximos aos contornos possam ser eliminados. Os contornos de grão não podem se afastar de poros evitando a obtenção de um sinterizado com porosidade residual.

No estágio final, o efeito da atmosfera de sinterização se faz sentir de maneira bastante acentuada, pois o processo de eliminação da porosidade só ocorre até que a pressão do gás (P_g) aprisionado nos poros seja contrabalançada pela tensão de superfície (γ), segundo a relação: $P_g = 2\gamma/R$, onde R é o raio efetivo da curvatura da superfície do poro. Para que a densidade teórica seja alcançada é necessário que o gás, aprisionado nos poros, se difunda pela rede do cristal para uma superfície livre [22].

Existe, porém, uma configuração de poros formada no estágio intermediário da sinterização, que dificulta ou até mesmo impede a densificação dos corpos. Essa configuração é caracterizada por apresentar poros no interior

dos grãos. Esses poros são aprisionados por não serem capazes de acompanhar o rápido crescimento de grão desenvolvido durante a sinterização.

Todo o esforço científico e tecnológico desenvolvido no campo dos materiais cerâmicos tem sido dirigido no sentido de, a partir de um pó, alcançar a sinterização máxima, até a densidade teórica, a temperatura às quais o transporte de massa permita a eliminação completa da porosidade, para assim se poder atingir o total estabelecimento daquelas características que fazem os materiais cerâmicos serem tão peculiares.

2.3- Tecido Ósseo

O osso pode ser definido conforme Herzog e Nigg [23], como sendo a parte rígida do esqueleto da maioria dos vertebrados e consiste de componentes orgânicos, inorgânicos ou minerais. O osso possui várias funções mecânicas e fisiológicas. A estrutura esquelética determina a forma e o tamanho corporal e desempenha funções importantes como as de alavanca e de suporte [24].

O tecido ósseo é um tecido conjuntivo, cuja matriz extracelular é calcificada e constitui uma das estruturas mais rígidas do corpo, porém apresenta características dinâmicas e muda de forma constante, dependendo da força a ele aplicada. A rigidez e resistência do osso estão relacionadas com a associação dos cristais de hidroxiapatita com o colágeno. Se o osso for descalcificado, ele ainda mantém sua forma original, mas se torna extremamente flexível. Se o componente orgânico for retirado do osso, o esqueleto mineralizado ainda mantém sua forma original, mas se torna extremamente frágil.

O componente orgânico da matriz óssea, que constitui aproximadamente 35 % do peso seco do osso, inclui fibras que são quase exclusivamente de colágeno tipo I. O colágeno constitui cerca de 90 % do componente orgânico do osso, é formado de feixes grandes (50 a 70 nm de diâmetro) que apresentam a dimensão típica de 67 μm [26]. A Figura 2.14 ilustra a estrutura óssea.

Figura 2.14: Estrutura microscópica do osso cortical [26].

As células ósseas são classificadas em osteoprogenitoras, osteoblastos, osteócitos e osteoclastos. As células osteoprogenitoras estão localizadas na camada celular interna do periósteo, revestindo canais de Havers, e no endósteo. Os fibroblastos fazem parte desse grupo de células. Podem sofrer divisão mitótica ou mitose que é a divisão celular que resulta na formação de duas células geneticamente idênticas à célula original e possuem a potencialidade de se diferenciar em osteoblastos. Em condições de pouca oxigenação se diferenciam em células condrogênicas que são as células formadoras de cartilagem. Apresentam aspecto fusiforme e possuem um núcleo oval, pouco corado. Essas células são mais ativas durante o período de intenso crescimento ósseo [25].

Os osteoblastos, derivados de células osteoprogenitoras, são responsáveis pela formação de osso e síntese dos componentes orgânicos da matriz óssea, incluindo o colágeno, proteoglicanas e glicoproteínas. Os osteoblastos estão localizados na superfície do osso, no periósteo, em um arranjo semelhante a uma membrana de células, de cúbica à cilíndrica [25]. Os osteoblastos pertencem à categoria geral dos fibroblastos e são células típicas de tecido conectivo inorgânico [23].

Os osteócitos são células maduras do osso, derivadas dos osteoblastos e ficam situadas em lacunas no interior da matriz óssea calcificada. Essas células secretam substâncias necessárias para a manutenção do osso.

Os osteoclastos são células responsáveis pelo processo de reabsorção óssea. As células precursoras dos osteoclastos têm origem na medula óssea. Os ossos podem ser classificados de acordo com a forma que apresentam: ossos longos, curtos, chatos, irregulares e sesamóides. Os ossos longos apresentam um cilindro (diáfise óssea) entre duas extremidades (epífises) alargadas e modeladas para se articular com o outro osso da mesma articulação, como por exemplo, o fêmur com a tíbia e o úmero com a ulna. Os ossos curtos possuem mais ou menos o mesmo comprimento e largura como, por exemplo, os ossos do carpo. Os ossos chatos são finos e em forma de disco como, por exemplo, os que formam a caixa craniana. Já os irregulares não se inserem nas outras classes, pois possuem uma forma irregular como, por exemplo, os esfenoide e etmoide. Os ossos sesamóides se desenvolvem no interior dos tendões como, por exemplo, a patela [25].

Os ossos longos de uma pessoa em fase de crescimento apresentam a diáfise separada de cada epífise pelo disco epifisário da cartilagem. A superfície da extremidade articular é revestida por somente uma camada fina de osso compacto, que recobre o osso esponjoso. Logo acima está a cartilagem hialina articular, altamente lisa, que reduz o atrito contra a cartilagem articular do osso oposto daquela articulação. A área de transmissão entre o disco epifisário e a diáfise é chamada de metáfise e nela estão localizadas as colunas de osso esponjoso. É a partir do disco epifisário e da diáfise que o osso cresce em comprimento. A diáfise é coberta por um perióstio, exceto onde os tendões e músculos se inserem no osso. Além disso, não há perióstio nas superfícies cobertas pela cartilagem articular. O perióstio é um tecido conjuntivo colágeno não-calcificado, denso não-modelado, que cobre o osso na sua superfície externa e se insere nele através das fibras de Sharpey.

Os ossos são também classificados macroscopicamente e microscopicamente de acordo com critérios histológicos. As características macroestruturais do tecido ósseo permitem uma classificação que se baseia na porosidade óssea, ou seja, como osso compacto e osso esponjoso, ambos apresentam trabéculas, porém as trabéculas do osso compacto são mais organizadas.

Formados pelos mesmos tipos de células e de substâncias intercelulares, esses dois tipos de ossos diferem entre si quanto à disposição espacial do trabeculado e à proporção entre espaços medulares e substância óssea [28].

No tecido ósseo compacto a porosidade do volume do osso ocupado por tecido não mineralizado é baixa (5 a 30%) e apresenta-se na diáfise dos ossos [29]. O tecido ósseo compacto praticamente não apresenta espaços medulares, mas existem canalículos e um conjunto de canais que são percorridos por nervos e vasos sanguíneos chamados de canais de Volkmann e canais de Havers. Os ossos apresentam grande sensibilidade e capacidade de regeneração por ser uma estrutura innervada e irrigada. Ao redor de cada canal de Havers, podem-se observar lamelas concêntricas de substância intercelular e de células ósseas.

No tecido ósseo esponjoso, encontrado na epífise óssea, a porosidade é relativamente alta (30 a 90%) [29]. Nele, os espaços são relativamente mais amplos e dispostos irregularmente e a substância óssea é modelada como delgadas espículas e trabéculas, dispostas de acordo com as solicitações mecânicas. As trabéculas apresentam espessura variando entre 50 a 400 μm e possuem espaços irregulares ligados entre si [30]. As trabéculas se interconectam formando uma rede adequada para resistir às cargas mecânicas. Ossos esponjosos são encontrados nos corpos vertebrais, nas epífises de ossos longos, em ossos curtos e entre as duas camadas de osso compacto que formam os ossos planos [31]. A Figura 2.15 ilustra o trabeculado ósseo.

Figura 2.15: Seção óssea ilustrando trabeculado ósseo. Internamente osso esponjoso e externamente osso compacto [26].

As características microestruturais dos ossos permitem a classificação em primário (imaturo) ou esponjoso (maduro). Eles possuem fibras colágenas sem arranjo definido com abundantes osteócitos e feixes irregulares de colágeno, que durante o desenvolvimento do tecido ósseo são substituídos e organizados por osso secundário, exceto em certas áreas (suturas da abóbada, local da inserção de tendões, e alvéolos dos dentes). O conteúdo mineral do osso primário é muito menor do que o do secundário. Este último é um osso maduro, constituído de lamelas concêntricas ou paralelas, de 3 a 7 μm de espessura. Por ser mais calcificada, a matriz do osso secundário é mais resistente do que a do primário [29].

O osso maduro é uma estrutura altamente organizada, não homogênea, porosa e anisotrópica, e como consequência da anisotropia, todas as propriedades físicas dependem das direções em que são consideradas. Por exemplo, a resistência média encontrada no osso humano compacto por Reilly e Burstein [32] foi 105 de MPa em teste de compressão longitudinal, e 131 MPa em compressão transversal e na tração longitudinal foi de 53 MPa. Segundo Cowin [33], o osso compacto tem baixa porosidade e sua anisotropia é controlada principalmente pelas orientações lamelar e osteonal. Ao contrário, o osso esponjoso tem alta porosidade e sua anisotropia é determinada pela orientação trabecular.

Segundo Capozzo [34], para atender aos vários tipos de força a que está sujeito, o material de que é feito o osso deve ser suficientemente rígido, para resistir a forças de compressão, e elástico, para suportar as forças de tração. Dessa forma os componentes inorgânicos do osso conferem resistência à compressão, já o colágeno confere elasticidade e resistência à tração.

As propriedades mecânicas dos ossos dependem da composição e estruturas do tecido. Contudo, a composição do tecido ósseo não é constante durante toda a vida do indivíduo, pois alterações ocorrem dependendo de estímulos mecânicos, envelhecimento, patologias e nutrição, entre outros fatores.

Backaitis [35] citou algumas propriedades mecânicas do osso compacto úmido, e verificou que o módulo de elasticidade (E) em tração está em torno de 17,6 GPa para o fêmur e 18,4 GPa para a tíbia. Verificou também, que a resistência à compressão é da ordem de $170 \pm 4,3$ MPa. Já para Ravaglioli e Krajewski [27], o fêmur humano resiste a 125 -166 MPa em teste de compressão.

Boruszewski [36], comparou o módulo de elasticidade e a densidade do osso compacto (13,70 GPa e 0,3, respectivamente) com o osso esponjoso (1,370 GPa ou 0,3, respectivamente). Conforme Yang [37], para o osso compacto, as resistências à tração, à compressão e o módulo de elasticidade são de 60 a 160 MPa, 130 a 180 MPa e 3 a 30 GPa, respectivamente e, para o osso esponjoso, a resistência à compressão e o módulo de elasticidade são de 4 a 12 MPa e 0,02 a 0,5 GPa, respectivamente.

A resistência mecânica dos materiais para implantes deve ser analisada para que a peça não apresente um módulo de elasticidade excessivamente superior, nem inferior ao módulo de elasticidade do tecido ósseo. No primeiro caso, uma peça implantada pode inibir que a ação das forças carregue a parte óssea inserida ao implante, o que leva à reabsorção do osso e sua consequente soltura, já o segundo caso pode resultar em fratura do implante.

2.4 – Considerações sobre enxertos ósseos

Os materiais para enxertos podem ser osteogênicos, osteoindutores e ou osteocondutores [45]. Os materiais osteogênicos referem-se a materiais capazes de estimular a formação do osso diretamente a partir de osteoblastos [46]. Os materiais osteoindutores, segundo Urist [47, 48], são capazes de induzir a diferenciação de células mesenquimais em osteoblastos ou condroblastos, aumentando a formação óssea no local ou mesmo estimulando a formação de osso em um sítio heterotópico. Os materiais osteocondutores são geralmente inorgânicos e permitem a aposição de um novo tecido ósseo na sua superfície, requerendo para isso a presença de tecido ósseo pré-existente como fonte de células osteoprogenitoras [49].

Diversos materiais têm sido empregados em defeitos intra-ósseos, como, por exemplo, o enxerto alógeno mineralizado ou desmineralizado liofilizado, as cerâmicas biocompatíveis como a de coral natural, fosfato de cálcio e hidroxiapatita sintética, vidros bioativos e polímeros [50, 51 e 52].

Os derivados inorgânicos sintéticos como a hidroxiapatita e fosfato tricálcico têm recebido grande atenção como materiais de preenchimento, espaçadores e substitutos para os enxertos ósseos, principalmente devido a sua biocompatibilidade, bioatividade e características de osteocondução em relação

ao tecido hospedeiro conforme Burstein, F.D.[53], Damien, C.J. [54] e Jarcho, M [55].

2.5 – Considerações Sobre Cicatrização/Regeneração e Osteointegração

O processo de cicatrização de enxertos ósseos é complexo e envolve diversos fatores do metabolismo ósseo, bem como alterações no balanço hormonal [38]. A revascularização, por sua vez, é o fator que proporciona a cicatrização e integração do enxerto. Nesse contexto, o osso esponjoso apresenta penetração vascular mais fácil que o osso compacto, conforme Burchardt e Enneking [39], Eitel *et al* [40], Kusiak *et al* [41], Arden e Burgio [42], Habal [43]. Resultados melhores geralmente são encontrados em implantes cortico-trabeculares, por unir as características de ambos, resistência mecânica e adequada revascularização. O processo de cicatrização/regeneração de enxertos ósseos ocorre por conta de osteocondução ou osteoindução conforme a Tabela 2.2. Esses mecanismos não são separados e distintos, mas integrados. Entender esses processos proporciona a seleção apropriada para uma aplicação particular de um implante.

Materiais osteoindutores estimulam a diferenciação de células e materiais osteocondutivos proporcionam um escafolde permanente ou reabsorvível com crescimento ósseo nas margens do implante. Contudo, a maneira como o implante é integrado ao tecido pode ser intensificada através da superfície de contato osso-implante, de cultura de células utilizando proteínas morfogenéticas, como fatores de crescimento ósseo e utilização de materiais específicos.

O remodelamento ósseo ocorre com a sequência de ativação-reabsorção-formação óssea. É um processo cíclico para manutenção do tecido e estima-se, segundo a literatura, que a cada 10 anos o osso humano é totalmente remodelado.

Tabela 2.2: Mecanismos de cicatrização/regeneração de enxerto ósseo [44].

Tipo	Princípio fisiológico	Exemplos de materiais
Osteogênese	Transplante de osteoblasto e pré-osteoblasto	Osso esponjoso, medula, periósteo, e enxerto vascularizado.
Osteocondução	Crescimento de osso com gradual absorção do implante	Segmento compacto, osso alogênico ou xenogênico, material reabsorvível
Osteoindução	Conversão de célula mesenquimal em célula óssea	Osso desmineralizado e dentina

2.6 – Biomateriais

Vários achados arqueológicos comprovaram que a preocupação do homem em restaurar ou substituir partes danificadas do tecido ósseo é uma prática muito antiga. Como exemplo, podemos citar a utilização do ouro na odontologia por astecas, romanos e chineses por volta do ano 5. Implantes de ferro, também foram encontrados em um cadáver na Europa, o qual foi datado como sendo do ano 200. Outros dados demonstraram que os maias já produziam dentes obtidos de conchas do mar, em torno de 600. Foi demonstrado que alguns tipos de implantes promoveram a integração com o osso [56]. Apesar de serem empregados desde a antiguidade, só após a Segunda Guerra Mundial e com os conhecimentos de ciências dos materiais é que houve grande avanço no desenvolvimento de biomateriais.

Segundo a Conferência de Consenso em Biomateriais para Aplicações Clínicas realizada em 1982, os biomateriais são definidos como toda substância (com exceção de drogas ou fármacos) ou combinação de substâncias, de origens naturais ou sintéticas, que, durante um período de tempo indeterminado, são empregados como um todo ou parte integrante de um sistema para tratamento, ampliação ou substituição de quaisquer tecidos, órgãos ou funções corporais. Assim, é um material não-tóxico usado como aparelho médico caracterizado por interagir com sistemas biológicos [57].

Para um material ser enquadrado na categoria de biomateriais, ele deve apresentar algumas características como: ser compatível com o organismo vivo de forma a provocar a mínima reação adversa ao organismo; além disso, o material deve ser biofuncional, ou seja, deve ser capaz de exercer a função que lhe é incumbida como se fosse próprio do organismo.

2.6.1 - Classificação dos Biomateriais

Os biomateriais utilizados clinicamente induzem diferentes respostas do tecido e, em função do tipo de interface tecido/implante desenvolvida, podem ser classificados em:

2.6.1.1- Bioinertes

São materiais tolerados pelo organismo e que praticamente não liberam nenhum tipo de componente. No entanto, esses materiais tendem a ser envolvidos por uma cápsula fibrosa que o isolam do meio vivo. A espessura da camada fibrosa depende de muitos fatores como as condições do implante, tecido e carga mecânica existente na interface [58, 59].

2.6.1.2- Bioativos

São os materiais que favorecem a ligação química entre o material implantado e o tecido ósseo (osteointegração), sem a presença de invólucros fibrosos. Em função da similaridade química entre tais materiais e a parte mineral óssea, os tecidos ósseos se ligam a eles, permitindo a osteocondução por meio de recobrimento por células ósseas.

Quando o material bioativo é implantado no corpo, uma série de reações bioquímicas e biofísicas ocorrem na interface implante/tecido. Essas reações eventualmente resultam em uma ligação interfacial de natureza química e não física [59]. Os materiais bioativos podem ainda serem classificados em:

- a) Materiais Osteoindutores-** são materiais que promovem uma resposta intracelular e extracelular na interface. Por meio desse processo uma superfície bioativa é colonizada pelas células troncos livres no ambiente

defeituoso como resultado de intervenções cirúrgicas. Como exemplos estão os biovidros que podem se ligar com tecido macio e também com o osso.

b) Materiais osteocondutores- Os materiais osteocondutores promovem uma superfície biocompatível que favorece o desenvolvimento das células ósseas. Isso ocorre quando um material promove somente uma resposta extracelular na interface. Como exemplo podemos citar a hidroxiapatita sintética [60].

2.6.1.3- Reabsorvíveis

Implantes reabsorvíveis são degradados, solubilizados ou fagocitados pelo organismo após certo período de contato com o tecido. Esses materiais são muito importantes em aplicações clínicas em função de serem desnecessárias novas intervenções cirúrgicas para a retirada do material implantado. São exemplos desses materiais os fosfatos tricálcio [60].

Segundo Mark [61], a classificação de biomateriais em bioinertes ocorreu na primeira geração de biomateriais cuja meta principal era conseguir uma combinação das propriedades que fossem próximas as do tecido que seria substituído, de forma a provocar a mínima reação tóxica possível. Já os materiais reabsorvíveis e bioativos, pertencem à segunda geração de biomateriais. Desde então, vários materiais foram enquadrados em uma dessas categorias, o que promoveu um avanço na produção de dispositivos para aplicações biomédicas, e consequentemente, uma melhora na qualidade de vida das pessoas. Apesar desse avanço, observou-se que tais materiais possuíam vida curta e falhavam em torno de 10-25 anos depois de implantados, o que levava o paciente a outra intervenção cirúrgica. Além disso, eles não respondem a uma mudança fisiológica ou estímulo bioquímico, ao contrário do tecido vivo. Devido a essas limitações, surgiu recentemente a terceira geração de biomateriais que tem como foco principal melhorar a capacidade de regeneração do tecido pela estimulação de genes, os quais iniciam o reparo do tecido danificado ou doente.

2.7 - Fosfatos de Cálcio

Alguns fosfatos de cálcio têm sido muito utilizados nestes últimos anos como biomateriais, principalmente, porque muitas das suas fases químicas estão presentes em alguns tecidos como, por exemplo, nos ossos e dentes. Entretanto, os fosfatos podem cristalizar-se irregularmente em regiões indesejáveis, dando origem às calcificações patológicas (como a osteoporose, cálculo urinário e a cárie dental), o que resulta da substituição de uma apatita dura e menos solúvel por uma mais solúvel [62]. Dentre os fosfatos de cálcio mais importantes para aplicações biomédicas estão hidrogenofosfato de cálcio dihidratado [$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, DCPD], hidrogenofosfato de cálcio anidro [CaHPO_4 , DCPA], fosfato de cálcio amorfo [ACP], fosfato octacálcio [$\text{Ca}_8 \text{H}_2 (\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, OCP] e hidroxiapatita [$\text{Ca}_{10} (\text{PO}_4)_6 (\text{OH})_2$, HA] [63, 64]. Além disso, esses fosfatos têm sido identificados como as principais fases que se precipitam durante os testes de bioatividade realizados *in vitro*.

As fases de fosfatos de cálcio dispostas na Tabela 2.3 podem ser precipitadas em soluções aquosas com exceção da α -TCP e β -TCP, que são obtidas a partir de outra fase quando submetida a tratamento térmico. A razão Cálcio/Fósforo (Ca/P) é um parâmetro importante, pois com ela é possível determinar a fase de fosfato presente, bem como a sua solubilidade [65]. Se a razão for menor que 1, a solubilidade é alta; o contrário ocorre se esta for próxima de 1,67. A Tabela 2.3 mostra as principais características do fosfato de cálcio.

É bem conhecido que o tipo de fase de fosfato formada vai depender das condições do meio, tais como: temperatura, pH, concentração de íons, razão molar Ca/P, dentre outros. Neste contexto, os diagramas de fases são úteis para ilustrar o mecanismo pelo qual a HA se forma por meio das reações de precipitação/dissolução e expressam a variação da solubilidade molar do componente mais relevante em função do pH. No caso dos fosfatos, a variação da solubilidade é expressa em termos do íon comum a todos os componentes, neste caso, o íon cálcio [66]. Além disso, este tipo de gráfico pode prever a fase de fosfato de cálcio mais estável sob condições específicas de pH e grau de supersaturação dos íons cálcio e fósforo.

Tabela 2.3- Características das principais fases de fosfato de cálcio [62].

Nome	Fórmula	Razão molar Ca/P	Solubilidade a 37°C, -log(Kps)
Hidroxiapatita (HA)	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	1,67	117,2
Hidroxiapatita deficiente em cálcio (CDHA)	$\text{Ca}_{10-x}(\text{HPO}_4)_x(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{OH})_{2-x}$ ($0 < x < 1$)	1,5-1,67	85,1
Fosfato de cálcio amorfo (ACP)	$\text{Ca}_x(\text{PO}_4)_y \cdot n\text{H}_2\text{O}$	1,2-2,2	-
α -Fosfato tricálcio (α -TCP)	$\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	1,5	25,5
β -Fosfato tricálcio (β -TCP)	$\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	1,5	29,5
Fosfato octacálcio (OCP)	$\text{Ca}_8(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	1,33	95,9
Hidrogenofosfato de cálcio dihidratado (DCPD)	$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1,0	6,63
Hidrogenofosfato de cálcio anidro (DCPA)	CaHPO_4	1,0	7,02

Como exemplo, podemos observar a estabilidade dos fosfatos de cálcio à temperatura ambiente (25 °C) em soluções aquosas no sistema $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$ como ilustra a Figura 2.16.

Figura 2.16- Solubilidade de várias fases de fosfatos no sistema $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$ em função da concentração de cálcio e pH [66].

Observa-se que dentre os sais de fosfato de cálcio a hidroxiapatita é a fase menos solúvel e, conseqüentemente, a mais estável, na faixa de pH 4,5-13. Já quando o pH da solução é inferior a 4,5, as fases com maiores estabilidades são DCPA (CaHPO_4) e o DCPD, ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), as quais predominam nessa faixa de pH.

Apesar de a hidroxiapatita ser a fase termodinamicamente mais estável em quase toda a faixa de pH mencionada, a sua velocidade de formação é menor do que o DCPD, DCPA, OCP, ACP, α -TCP e β -TCP. O processo de formação da hidroxiapatita pode ser acelerado com o aumento da concentração de fosfatos na solução, o que favorece uma elevação do pH da solução e, conseqüentemente, a precipitação.

Contudo, estudos experimentais sobre a formação dos fosfatos de cálcio em ambiente fisiológico não têm indicado claramente as condições específicas da formação dessas fases. Porém, alguns fatores, como por exemplo, a presença de algumas espécies iônicas tem sido considerada como interferente durante esse processo.

Todos os materiais existentes são classificados, de um modo geral, em cerâmicos, metálicos, poliméricos e compósitos. No entanto, para aplicação em implantes, os materiais podem ser divididos de outra forma dependendo da interação com o meio fisiológico, quando aplicados na engenharia de tecidos. Nesta, os biomateriais podem ser classificados pela origem e pelas aplicações a que se destinam, sendo esta última geralmente dividida em três grupos: substituição de tecidos moles, substituição de tecidos duros e materiais para o sistema cardiovascular.

Uma possível definição de biomaterial, segundo Williams [67], pode ser uma substância ou combinação de duas ou mais substâncias farmacologicamente inertes, de natureza sintética ou natural, que são utilizadas para melhorar, aumentar ou substituir, parcial ou integralmente os tecidos e órgãos.

Quanto à classificação de acordo com sua origem, os biomateriais apresentam como classificação geral, os materiais biológicos ou naturais e materiais artificiais. A Figura 2.17 apresenta uma classificação para os materiais utilizados na engenharia de tecidos.

Figura 2.17: Classificação dos materiais para implante relativamente à interação com o meio fisiológico [67].

Os biomateriais naturais ou biológicos podem ser classificados como:

- a) autógenos ou autólogos;
- b) alógenos e heterógenos;
- c) heterólogos ou xenógenos.

Os autógenos ou autólogos são materiais orgânicos provenientes do próprio indivíduo ao qual será destinado e apresentam resultados mais previsíveis ao indivíduo, durante uma substituição ou reconstrução de falhas teciduais. No entanto, este tipo de biomaterial tem a inconveniência da morbidade cirúrgica da fonte doadora, além da sua disponibilidade limitada. Como exemplo desses materiais, pode ser citado o osso esponjoso, que além de fornecer fatores de indução óssea, possui estrutura porosa que favorece o crescimento vascular e osteogênico em seu interior.

Os homógenos ou homólogos ou alógenos são materiais orgânicos provenientes de outro indivíduo da mesma espécie, e se apresentam como uma opção viável, porém oferecem riscos de contaminação e/ou rejeição. Como exemplo desses materiais encontra-se o osso esponjoso humano na forma não-descalcificada ou descalcificada e liofilizada, proveniente de bancos de ossos.

Os heterógenos ou heterólogos ou xenógenos são materiais orgânicos provenientes de um indivíduo de espécie diferente e se apresentam também como uma opção viável, porém oferecem riscos de contaminação e/ou rejeição. Como exemplos desses materiais encontram-se os ossos de origem bovina na forma não-descalcificada ou descalcificada e liofilizada.

Na Engenharia de Tecidos é utilizado o termo “materiais biomiméticos”, que são aqueles que mimetizam ou que imitam biologicamente a estrutura porosa da matriz extracelular nativa, ou seja, considerados biomiméticos por imitarem a natureza da matriz extracelular óssea, sendo eles colágenos, proteoglicanas, componentes de glicosaminoglicanas e ácido hialurônico e a hidroxiapatita como fase mineral do osso [68]. Quanto à origem destes materiais, pode ser autógena, homogênea ou heterogênea.

O uso de material sintético para implante ósseo pode ser justificado em consideração aos resultados de implantes autógenos, pois esses exigem duas cirurgias, uma para remover o enxerto e outra para implantá-lo. Esses materiais podem ser classificados em metálicos, poliméricos e compósitos. Os materiais metálicos são usados em forma de ligas e geralmente apresentam alta resistência mecânica à tração, ao impacto, à fadiga e ao desgaste, mas possuem algumas desvantagens dependendo do tipo de material metálico, como a baixa biocompatibilidade, corrosão em meio fisiológico, alta densidade e diferença de propriedades mecânicas em relação aos tecidos. Como exemplos têm-se os aços AISI F138, ligas de Co-Cr, titânio e ligas Ti_6Al_4V e Ti_6Al_7Nb .

Os materiais poliméricos são largamente empregados em implantes devido à facilidade de fabricação, baixa densidade e boa biocompatibilidade, porém, com baixa resistência mecânica. Como o polietileno, poliuretano, polimetilmetacrilato, silicone e poli (ácido láctico).

Os materiais cerâmicos ou cerâmicas podem apresentar características interessantes para utilização como implantes ósseos, pois oferecem características desejáveis como biocompatibilidade, inércia química em meio

fisiológico, dureza e boa resistência mecânica à compressão, porém, baixa resistência à tração. Algumas das cerâmicas mais empregadas em implantes são a alumina, a zircônia, a hidroxiapatita, os biovidros, as Vitro-Cerâmicas e os compostos de fosfatos de cálcio.

Os materiais compósitos são formados pela associação de dois ou mais materiais, dos quais um será a matriz e os outros serão componentes de reforço, o que objetiva obter propriedades específicas para aplicações em implantes, dependendo dos biomateriais empregados.

Outra classificação dos biomateriais, mostrada na literatura, é aquela de acordo com suas características de interação com o tecido e o meio fisiológico conforme Hench e Wilson [58]. Materiais biotoleráveis são aqueles apenas tolerados pelo organismo, sendo isolados dos tecidos adjacentes pela formação de camada envoltória de tecido fibroso. Esta camada é induzida pela liberação de compostos químicos, íons, produtos de corrosão e outros por parte do material implantado. Quanto maior a espessura da camada de tecido fibroso formada, menor a tolerabilidade dos tecidos ao material. Os materiais biotoleráveis são praticamente todos os polímeros sintéticos, assim como a grande maioria dos metais.

Materiais bioinertes são aqueles também tolerados pelo organismo, mas a formação de envoltório fibroso é mínima, praticamente inexistente. O material não libera nenhum tipo de componente ou o faz em quantidades mínimas. A quantidade de células fagocitárias na interface é mínima, a resposta fagocítica é passageira e uma fina cápsula toma lugar após a colocação do implante. Em alguns casos esta camada é praticamente imperceptível. Os materiais bioinertes mais utilizados são a alumina, a zircônia, o titânio, as ligas de titânio e carbono.

De acordo com a Conferência da Sociedade Européia para Biomateriais realizada na Inglaterra em 1986 [69], o termo bioinerte não é adequado já que todo material induz algum tipo de resposta do tecido hospedeiro, mesmo que seja mínima e, segundo Hench [58], não existe material implantado em tecido vivo que seja completamente inerte. Por este motivo, o termo bioinerte deve ser evitado. No entanto, o termo ainda é comumente utilizado, e é definido como um material que apresenta uma resposta interfacial mínima que não resulta na ligação ou na rejeição do tecido hospedeiro, formando uma cápsula fibrosa não aderente ao

redor do material [69]. Como exemplos de cerâmicas bioinertes podem ser citadas a alumina, a zircônia e o dióxido de titânio [70].

Materiais bioativos são aqueles que proporcionam ligações de natureza química entre o material e o tecido ósseo, induzindo a osteointegração. Esses materiais promovem uma resposta biológica específica na interface do material que resulta na união entre os tecidos e o material [71]. Em função da similaridade química entre estes materiais e a parte mineral óssea, os tecidos ósseos se ligam a estes materiais, permitindo a osteocondução pelo recobrimento por células ósseas. Os principais materiais desta classe são os vidros bioativos e as vitro-cerâmicas à base de fosfatos de cálcio, a hidroxiapatita e os compostos de fosfato de cálcio.

Materiais reabsorvíveis são aqueles que após certo período de tempo em contato com os tecidos, são degradados, solubilizados ou fagocitados pelo organismo. Tais materiais são extremamente interessantes em aplicações clínicas, em função de ser desnecessária nova intervenção cirúrgica para a retirada do material de implante. Entretanto, alguns materiais poliméricos como o poliácido - lático e poliácido glicólico, ou copolímeros formados por esses materiais podem ser utilizados como escafoldes para regeneração óssea, porém a maior limitação desses materiais porosos à base de polímeros está no seu baixo módulo de elasticidade e resistência mecânica não compatíveis para aplicações em regiões articulares de substituições ósseas. Situação similar pode ser observada com os fosfatos de cálcio porosos por suportar condições de baixo carregamento [71]. Hidroxiapatita e trifosfato de cálcio quando formados por estruturas com 50% de porosidade, exibem baixa resistência da ordem de 57 MPa em compressão e praticamente não resistem na tração [73].

2.8 – Biocerâmicas

As biocerâmicas podem ser empregadas na forma densa e porosa. Para a cerâmica praticamente inerte e densa, o tecido não é aderido física, química ou biologicamente e com isso o material pode se mover facilmente, levando o implante ao desprendimento e eventual fracasso [58]. Porém, se o material for inerte e poroso, uma adesão interfacial se forma devido ao crescimento do tecido para dentro dos poros superficiais ou através do implante, com aumento da área

superficial de interface e consequente aumento da resistência ao movimento do implante no tecido.

O aumento da porosidade isoladamente diminui a resistência mecânica do material. No entanto, a existência de poros com dimensões adequadas favorece o crescimento de tecido através deles e ocorre um forte entrelaçamento do tecido com o implante, aumentando a resistência do material *in vivo*. Os implantes macroporosos aceleram o processo de regeneração, já que permitem o crescimento progressivo de colágeno e posterior mineralização de tecido ósseo através dos poros abertos e interconectados [72]. A osteocondução quase sempre é observada nas cerâmicas, sobretudo quando estas possuem composição e/ou porosidade similares à estrutura óssea [75].

As biocerâmicas empregadas em implantes devem ser selecionadas em função da aplicação, biocompatibilidade, solicitação de cargas, vida útil, custo e formato do implante, o que sugere que os materiais cerâmicos porosos são fortes candidatos para engenharia de tecido duro.

O emprego das biocerâmicas em humanos apresenta-se desde a época dos egípcios. Niederauer e McGee [76] relatam que encontraram nas bocas de múmias egípcias algumas obturações e dentes artificiais. Em 1892, Dreesman publicou o uso de gesso para preenchimento de defeitos ósseos e 30 anos após, Albee e Morrison fizeram a primeira publicação sobre o uso de fosfato tricálcio para o preenchimento dos vazios ósseos, ambos aplicados a usos dentários [76]. Porém, somente após 1960, iniciaram-se pesquisas e desenvolvimentos relevantes de biocerâmicas na área de implantes. De acordo com Bose [77], Hench [78] e Zavaglia [79], aplicações de biocerâmicas para implantes encontram-se nas mais diversas áreas como a ortopedia, buco-maxilo-facial e odontológica. Na odontológica e buco-maxilo-facial as cerâmicas são aplicadas para substituição de articulações, de dentes, reparação de patologias periodontais, reconstrução maxilofacial, substituição e estabilização da mandíbula, enxerto ósseo e suporte para enzimas.

Segundo Matsuno [80], as propriedades cristalográficas e semelhança das biocerâmicas com a parte mineral do osso e dos dentes, após a sinterização, tem superior compatibilidade com estes tecidos, o que permite o uso destes materiais como substituto potencial de tecido ósseo e de dentes. A principal limitação,

todavia, advém da fragilidade e da baixa resistência mecânica das cerâmicas que restringem essas aplicações.

A primeira biocerâmica com uso difundido na década de 70 foi a alumina densa $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [81], que se apresentava como bioinerte. Devido a sua biocompatibilidade e elevada resistência mecânica, ela é utilizada em próteses ortopédicas.

Segundo Hench [78], uma das primeiras restrições do uso clínico das biocerâmicas está certamente relacionada com a vida útil sob estado de tensão atuante complexo, que geralmente manifesta através de lenta propagação de trincas e fadiga. Essas manifestações acarretam em fracasso de muitas das aplicações clínicas. Por outro lado, a tenacidade à fratura de um corpo sinterizado constituído de 100% de hidroxiapatita apresenta-se em torno de 1,1MPa.m, já em compósitos com até 50% de ZrO_2 são relatados em contribuições científicas valores de até 2,8MPa.m, valor este que amplia em muito as possibilidades de aplicação em implantes estruturais [80].

Compósitos biocerâmicos têm surgido na forma de compostos com plásticos, carbono, vidros ou matrizes cerâmicas reforçadas com vários tipos de fibras; incluindo Carbono, aço inoxidável, vidros de fosfatos e zircônia (ZrO). Em muitos casos, esses compósitos são investigados, com o objetivo de aumentar a resistência à flexão, à torção e a diminuição do módulo de elasticidade. Nos compósitos alumina-zircônia, uma biocerâmica inerte, busca-se com a variação da concentração dos componentes, a possibilidade de estabelecer um acordo entre as suas propriedades com a obtenção de alta resistência mecânica, alta tenacidade e elevada dureza, conforme relata Burelli [82].

Em pesquisa realizada por Gomide e Zavaglia [83], verificou-se que a análise da porosidade do compósito hidroxiapatita-zircônia foi realizada através da variação da temperatura, tamanho médio de partícula e métodos de processamento cerâmico. Nessa pesquisa, a hidroxiapatita foi sintetizada pelo método de via úmida. Com a utilização das condições de processamento pelo método de prensagem uniaxial e isostática e posterior sinterização sobre a porosidade do compósito, as conclusões relatam que a redução do tamanho das partículas proporciona uma maior densificação e melhor tenacidade à fratura. Para a obtenção de densidade mais alta é necessário que haja uma maior

pressão de conformação e uma distribuição diferente de tamanhos de partículas de hidroxiapatita, alterando-se o processo de moagem.

Cerâmicas bioativas abrangem os vidros bioativos, vitro-cerâmicas bioativas, e HA. A característica comum desses materiais é que se ligam ao osso com tecido não fibroso na interface.

A porosidade, conforme Leon Y Leon [84], é definida como a porcentagem de espaços vazios em um sólido e é uma propriedade morfológica independente do material. No caso de matrizes para implantes ou escafoldes, os poros são necessários para a formação do tecido ósseo porque eles permitem a migração e proliferação de osteoblastos e células mesenquimais, bem como a vascularização. Em adição, a superfície porosa promove fixação mecânica entre o implante e o osso [85].

Conforme o Subcomitê para a caracterização de sólidos porosos da IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) Kawachi et al [86], materiais macroporosos apresentam poros com dimensões maiores que 50 nm. No entanto, para que um biomaterial seja considerado macroporoso é necessário que ele apresente poros da ordem de diâmetro Haversiano (Canais Haversianos dos ossos) (50 a 250 μm) [87]. Contudo, a literatura traz informações sobre o tamanho de poros para que haja osteocondutividade. Segundo Hench e Ethridge [87], a porosidade ótima das biocerâmicas para implantes está relacionada à necessidade de fornecer um suprimento sanguíneo ao tecido conectivo em crescimento, fator que ocorre em poros maiores que 100 μm , os quais permitem o desenvolvimento de um sistema de vasos capilares entremeado com a cerâmica porosa. Outros autores afirmam que poros maiores que 100 μm e menores que 200 μm são necessários para obtenção de uma estrutura porosa para implante [81, 88]. Conforme Klawiter [89], para que ocorra osteointegração os poros devem ser maiores que 50 a 100 μm ou próximo de 250 a 300 μm . Para Humbert *et al* [90], o tamanho mínimo dos poros é de 100 μm , mas para que ocorra osteocondução são necessários tamanhos maiores que 200 μm . Já Liu [89], traz a informação de que o macroporo pode ter o limite de 400 μm . Lê Huec *et al* [91], colocaram que o volume total de poros da cerâmica tem variado de 20% a 60% e o tamanho pode ser de 5 μm – 400 μm .

Nessa estrutura ocorreram variações nas respostas mecânicas, as estruturas com poros maiores apresentaram menor resistência à compressão. Binner e Sambrook [92], divulgaram que tamanho de poros de 100 a 200 μm permitem um crescimento de osteoblastos nos poros e para estes autores, a presença de diâmetro de microporosidade de aproximadamente 1 μm na parede do poro é importante para efetivar o crescimento de células. Conforme Hulbert [93] e Simske [94], para que ocorra osteocondutividade é necessário tamanho de poro de 100 a 600 μm .

Das pesquisas avaliadas, observou-se uma importância fundamental na geometria dos poros (esférica ou oblonga), no tamanho e na distribuição dos poros, interconectividade e relação com as propriedades mecânicas. Verifica-se que o objetivo é obter porosidades em torno de 60 a 90% e manter uma resistência mecânica compatível com a região tecidual a ser implantada, pois a fabricação dos scaffolds é o processo-chave em todos os procedimentos de engenharia de tecido ósseo. Quando o material empregado na fabricação de um scaffold for uma cerâmica, podem ocorrer dois tipos de poros e de porosidades, ou seja, os poros intrínsecos ao processo de fabricação cerâmico, que formam a porosidade intrínseca, e os poros induzidos que formam a porosidade induzida.

A porosidade intrínseca de um scaffold, mesmo que seja considerado denso, possui microporos, que são inerentes ao processamento cerâmico adotado. Esses microporos geralmente possuem dimensões muito pequenas formando uma porosidade intrínseca, a qual, isoladamente, não desempenha papel fundamental para o desenvolvimento tecidual, mas podem contribuir para a diminuição da resistência mecânica do suporte.

A porosidade induzida de um scaffold desempenha papel fundamental para o desenvolvimento tecidual, sendo que a formação destes poros pode ser induzida por vários métodos. O tamanho desejável dos poros de uma porosidade induzida varia numa faixa de 50 a 400 μm . De acordo com a literatura, no entanto, dependendo do processo utilizado, poros menores que 50 μm também podem ocorrer. Na prática, obtêm-se poros advindos de ambas as naturezas.

A Figura 2.18 apresenta uma microestrutura porosa desejável para engenharia de tecido ósseo.

Figura 2.18 – Modelo de microestrutura porosa, homogênea; interconectada e com poros de 100 μm 300 μm [96].

2.9- Biovidro

Os primeiros biovidros foram desenvolvidos por Hench em 1969, e receberam o nome de Bioglass®. Desde então, diversas pesquisas têm sido realizadas no intuito de melhorar as propriedades destes materiais. Os vidros bioativos têm a capacidade de formar uma camada rica em cálcio (Ca) e fósforo (P) na superfície de um implante quando mergulhados em uma solução acelular que simula o plasma sanguíneo. Esta propriedade leva à adesão do implante ao osso e posteriormente auxilia a reparação de tecidos lesados. Por estas razões, estes vidros bioativos são denominados biovidros. O gráfico ternário da Figura 2.19 ilustra algumas composições com relação aos elementos químicos mais expressivos em quantidades da composição de um biovidro.

Figura 2.19 – Faixas de composição do Biovidro [3].

A Figura 2.19 ilustra três regiões onde se observam as propriedades a elas relativas. A região A ilustra a bioatividade com o osso; a região B, típica de vidros silicatos e praticamente inerte, ilustra a ocorrência da formação de cápsula fibrosa na interface tecido implante, e a região C, reabsorvível, desaparece após 10 – 15 dias de implante.

Conforme Greenlee [96], em 1971 surgiram as primeiras evidências de que implantes vitro-cerâmicos se fixaram firmemente ao osso. O biovidro foi estudado *in vitro* e *in vivo* em 1972, quando o uso como cobertura de próteses metálicas e como ligante pode ser confirmado em testes realizados em animais [97]. Foram realizadas análises do comportamento histoquímico do biovidro e das interfaces, quando em solução ou ligado ao osso. Os resultados obtidos indicaram que os implantes vitro-cerâmicos são ligados ao osso quando eles apresentam uma camada rica em sílica, cálcio e fosfato, a qual se assemelha a um cimento que serve como um local ativo para ligação colágena seguida de calcificação. Mostrou-se também, que as regiões adjacentes à superfície do implante de biovidro apresentaram evidências de crescimento de osso novo [97].

Segundo Hench [98] e Apud Yamamuro, Hench e Wilson [99] a hipótese de que um vidro ou vitro-cerâmica poderia ser desenvolvido sem ser rejeitado pelo organismo pela formação de tecido fibroso e ao contrário formaria uma ligação química com o tecido hospedeiro, surgiu em 1967.

O biovidro é normalmente fixado ao osso por interação ou reação, devido ao fato de ser um material que pode reagir com o osso criando uma fase de transição entre o tecido e o material e essa fixação apresenta razoável resistência [102]. Os biovidros formam uma fixação não porosa, densa e com superfícies ativas; eles proporcionam uma fixação bioativa, ou seja, fixação por ligação química com o osso. O biovidro 45S5 (45% SiO_2 e Ca/P com uma razão de 5) foi testado *in vitro* e *in vivo* em três condições microestruturais: amorfa (vidro), parcialmente cristalina e totalmente cristalina.

Em todas as condições, os implantes se ligaram ao osso compacto de fêmures de ratos após seis semanas de implante. A amorfa e a cristalizada se ligaram ao tecido e não poderiam ser removidos forçosamente do sítio de implante. Em contraste, os implantes de cerâmicas controles de SiO_2 puro, 99,5% Al_2O_3 , ou 99,9 % de MgO soltaram-se do defeito ósseo durante a preparação histológica [100, 101].

Estudos que compararam implantes de biovidro com metálicos comprovaram a presença de ossificação na interface osso-vidro e de tecido fibroso nas superfícies dos implantes metálicos. A presença de tecido fibroso é um fator indesejado para implantes, conforme Hench [102]. Em 1975, Hench prosseguiu com estudos *in vitro* e *in vivo* em animais de pequeno porte [104].

Dee et al [103] verificaram em um estudo *in vitro* utilizando osteoblasto de ratos, três períodos distintos da expressão gênica que se segue à adesão celular: proliferação celular, síntese da matriz extracelular, maturação e organização da matriz. Neste estudo, Hench verificou um significativo aumento no tamanho e no número dos depósitos minerais numa cultura de osteoblastos que tinha crescido num vidro modificado. A parcial cristalização da fase vítrea do material durante seu aquecimento na cobertura do implante, explica a ocorrência da camada superficial de vidro bioativo ser reabsorvida nas áreas sem contato ósseo direto e nas áreas com íntimo contato ósseo [104].

Nesse caso, o vidro foi ligado ao osso por meio de uma camada de fosfato de cálcio na superfície do revestimento e a camada de fosfato de cálcio é formada mesmo quando o fósforo não faz parte da composição do vidro, como ocorreu no estudo destes autores. Isto significa que o fosfato da camada cálcio-fosfato provém do fluido corporal [106].

Estudo realizado por Heikkila et al [107], mostrou que uma quantidade de osso formado na interface com a hidroxiapatita foi menor que na interface com biovidro. Oonishi et al [108], observaram que o biovidro pode permitir a completa restauração óssea em duas semanas ao contrário das doze semanas necessárias para o uso da hidroxiapatita.

Turunem [109] mostraram que o vidro bioativo aumenta o reparo de defeitos no osso compacto enquanto que o tetrafluoretileno (PTFE) parece diminuir o reparo ósseo.

Em outro estudo foi comparado o efeito dos mesmos materiais, agora adjacentes a implantes de titânio e de vidros bioativos. Os resultados desse estudo indicam que os implantes cobertos com vidro parecem aumentar a osteointegração nas áreas com defeito ósseo, Turunem [110]. Segundo Hench [111], a biocompatibilidade do biovidro foi um fato verificado por vários estudiosos que utilizaram o material.

Reyes em 2000 [112] realizou um estudo com uma composição de biovidro modificado baseado no vidro bioativo 45S5 e as análises dos achados radiológicos e histológicos indicaram um material biocompatível, pois não houve rejeição do tecido hospedeiro; o vidro apresentou característica de enchimento, pois foi constatada sua presença no tecido hospedeiro e o material utilizado caracterizava-se também, como osteocondutor.

Portanto, um biovidro deve apresentar em sua composição menos de 60mol % SiO_2 , alto Na_2O e CaO e alta razão $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ para formar uma camada reativa com estrutura parecida com um gel quando em contato com os tecidos e fluidos do corpo. Isto desenvolve uma interface adjacente entre o tecido e o corpo vítreo. Com isso, a superfície forma uma camada de hidroxiapatita biologicamente ativa que promove a adesão entre a interface e o tecido. A vantagem está em o biovidro desenvolver uma interface que resista a subseqüentes esforços mecânicos. A presença de Al_2O_3 na composição aumenta a durabilidade química do biovidro, o que inibe a adesão óssea. O comportamento biológico do vidro bioativo depende da composição, especialmente relativa à proporção de ligações ponte de oxigênio e ligações não ponte de oxigênio. Contudo, os materiais bioativos devem apresentar estrutura porosa para que ocorra osteointegração, a qual pode ser definida como a conexão estrutural e funcional existente entre osso vivo organizado e a superfície de um implante.

O conceito de material bioativo tem se expandido e está abrangendo um número grande de materiais bioativos com ênfase nas ligações e espessura na camada de ligação interfacial.

Segundo Hench [113] e Gross *et al* [114], os materiais bioativos incluem vidros bioativos como Bioglass[®], vitro-cerâmica bioativa como Ceravital[®], A/W vitro-cerâmica, ou vitro-cerâmica machinable; hidroxiapatita densa como a Durapatite[®] ou Calcitite[®], ou compósitos bioativos como o polietileno – Bioglass[®], polissulfone Bioglass[®], e misturas polietileno – hidroxiapatita (Hapex[®]). Todos os materiais bioativos citados acima se integram na interface com o osso. Contudo, o tempo dependente da ligação, a resistência da ligação, o mecanismo de ligação e a espessura da zona de ligação diferem para cada material.

A Figura 2.20 ilustra um diagrama ternário com os tipos de biovidros comerciais mais conhecidos.

Figura 2.20 - Composições de Biovidro x nomes comerciais [115].

2.10 – Estudos *In Vitro* e Osteointegração de Escafolds

Bose [116] realizou um estudo *in vitro* de estrutura porosa de alumina com revestimento de hidroxiapatita para promover bioatividade. A porosidade da matriz foi controlada pelo processo de prototipagem rápida Fused Deposition Modeling (FDM). Os resultados do estudo mostraram que a estrutura avaliada promove um sítio favorável para fixação de células *in vitro*.

Trabalho realizado por Pilliar *et al* [117], sugeriu que estruturas porosas de fosfato de cálcio (com o polifosfato de cálcio) podem apresentar potencial utilidade como material para substituição óssea. A porosidade das amostras fabricadas por Pilliar *et al* [117] foram em torno de 30 a 45 vol%. Foi analisada a resistência mecânica das amostras por meio de teste de compressão diametral, apresentando resistência máxima de 24,1 MPa, difração de Raios X e ensaios *in vitro*. Nos ensaios *in vitro*, foi analisada a degradação do material polifosfato de cálcio em condições semelhantes ao meio fisiológico. Os resultados demonstraram significativa perda de resistência mecânica em um período de 30 dias, o que permite concluir que houve degradação hidrolítica do polifosfato de cálcio, demonstrando a possível utilidade desse material como estrutura porosa absorvível para implante ósseo.

Chen, Thompson e Boccaccini [118], analisaram *in vitro* a resposta de scaffolds manufaturados pela técnica barbotina-cerâmica (ou biovidro). Esponjas poliméricas de poliuretano foram embebidas em barbotina, em seguida foram secas em estufa e levadas para sinterização a 900°C por 5 horas, a 950 °C por 2 horas e a 1000 °C por 1 hora; obtendo ao final do processo corpos porosos de vidro bioativo (45S5 Bioglass®). Foi realizada análise *in vitro* com fluido corporal simulado e os resultados indicaram formação de hidroxiapatita na superfície do material, que pode ser caracterizado como um material bioativo. O trabalho realizado por Chen, Thompson e Boccaccini [118] com scaffolds de biovidro, tendo porosidade próxima de 90%, apresenta uma resistência à compressão de 0,3 a 0,4 MPa, valores estes, próximos de material frágil e altamente poroso, que segundo Tamai [119] podem variar de 10 a 30 MPa.

2.11- Soluções Simuladoras do Fluido Corpóreo

Algumas soluções, que simulam o fluido corpóreo, têm sido preparadas com proteínas, visto que a adsorção de proteína na superfície dos biomateriais influencia o processo de mineralização, e constitui-se num dos primeiros passos de uma série de processos biofísicos e bioquímicos que determinam a resposta biológica do organismo ao biomaterial [120].

A proteína mais empregada com tal finalidade tem sido a albumina, pois ela é a mais abundante no sangue e também a que possui vários sítios de ligação com o cálcio, o que pode interferir no processo de mineralização [120]. Além do uso das proteínas, algumas soluções também têm sido empregadas para produzir uma camada de apatita sobre a superfície do biomaterial [121]. Apesar de esses parâmetros serem importantes, não se constituem objeto de estudo nesta dissertação.

As soluções simuladoras do fluido corpóreo acelular, com concentração igual ou próxima à do plasma sanguíneo, têm reproduzido bem os resultados obtidos *in vivo* [122]. Dentre as soluções desenvolvidas com a mesma finalidade, encontram-se a de Ringer [123] e a de Kokubo [132].

Esta última é a que tem sido mais utilizada, pois é a que mais se aproxima da composição iônica do plasma, e está sendo proposta como uma norma ISO para avaliar se determinado material é bioativo, porém, até o momento, não foi

aprovada. Sendo que as soluções simulam apenas a parte inorgânica acelular do fluido corpóreo, componentes como proteínas, glicose, vitaminas e outros são excluídos. A seguir, estão apresentadas na Tabela 2.4 as composições dessas soluções.

É importante enfatizar que a quantidade de alguns íons como K^+ , Ca^{2+} , Cl^- e HPO_4^{2-} no fluido corpóreo pode variar de acordo com o sexo, idade e nutrição dos indivíduos e cada um desses desempenham papel importante durante o processo de formação óssea.

Tabela 2.4- Concentrações das espécies químicas, em $mmol L^{-1}$, das soluções simuladas em comparação com o plasma sanguíneo [120].

	Na^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Cl^-	HCO_3^-	HPO_4^{2-}	SO_4^{2-}
Plasma Sanguíneo	142,0	5,0	1,5	2,5	103,0	27,0	1,0	0,5
Kokubo (SBF convencional)*	142,0	5,0	1,5	2,5	147,8	4,2	1,0	0,5
Kokubo (SBF revisada)**	142,0	5,0	1,5	2,5	103,0	27,0	1,0	0,5
Ringer	133,5	5,0	2,6	1,0	142,2	2,4	1,14	-
Neuman	125,0	25	0,48	0,4	130,0	24,0	1,8	-

* Tampão utilizado: tris-(hidroximetil)aminometano/ácido clorídrico.

** Tampão utilizado: HEPES [2-(4-92-hidroxietil)-1-piperazinil ácido sulfônico etano)]

O íon carbonato está presente no osso e pode variar em torno de ~ 3-8 % em massa de acordo com a idade do indivíduo. Alguns autores propuseram soluções mais simples para revestirem a superfície de materiais bioinertes, devido, principalmente, à interferência de alguns íons no processo de mineralização dos fosfatos de cálcio. Segundo Marques [120], as espécies mais importantes no processo de nucleação são Ca^{2+} , PO_4^{3-} e H^+ , sendo que as espécies referidas como interferentes, ou seja, que inibem a cinética de formação das fases de fosfatos de cálcio são Mg^{2+} , Na^+ , K^+ e HCO_3^- . Apesar disto, elas conferem ao precipitado maior similaridade com a fase mineralizada do tecido ósseo.

O efeito do íon Mg^{2+} no processo de mineralização *in vitro*, pode estar relacionado com a adsorção desses íons na camada do fosfato o que reduz a solubilidade do ACP (fosfato de cálcio amorfo), inibindo assim a sua conversão em OCP e/ou HA. Além disso, é conhecido que o aumento na concentração dos íons magnésio pode promover a formação do $MgHPO_4 \cdot 3H_2O$ em detrimento do

OCP ou da HA. Quando a razão Mg/Ca é superior a 0,2, o processo de conversão do ACP $\rightarrow$ HA é inibido [125].

Barrere [126] estudou várias composições de soluções simuladas com o propósito de avaliar a influência dos íons Mg^{2+} e HCO_3^- no processo de mineralização dos fosfatos de cálcio. Assim, eles observaram que a camada de apatita formada sobre a superfície do $\text{Ti}_6\text{Al}_4\text{V}$ variou de acordo com a solução utilizada. Quando a solução era isenta dos íons Mg^{2+} e HCO_3^- , a camada de fosfato era densa e apresentava cristалitos alongados. Já quando apenas uma dessas espécies era excluída da solução, a camada de fosfato formada apresentava cristалitos menores, e não estava totalmente revestida, sendo que esse comportamento foi mais pronunciado quando o magnésio estava em solução. Lu e Leng [127], também se referem ao magnésio como um inibidor durante o processo de nucleação e crescimento dos fosfatos de cálcio em solução aquosa.

Bastos *et al.* [128], realizaram um estudo teórico, por meio de modelagem computacional, com duas soluções que simulam o fluido corpóreo. As soluções estudadas foram a de Kokubo e uma solução avaliadora de bioatividade, SAB, proposta pelos autores. As comparações realizadas mostraram que os perfis das propriedades termodinâmicas, coeficiente de atividade, variação da energia livre de Gibbs e produto iônico, de ambas as soluções, apresentaram comportamento similares. Desta forma, os autores sugerem que a solução proposta pode ser uma forte candidata a ser usada em precipitação heterogênea, pois é mais simples e mais efetiva durante o processo de formação do revestimento.

Li *et al.* [129], formularam uma solução simplificada composta pelos seguintes reagentes, NaHCO_3 , CaCl_2 e NaH_2PO_4 , que foi utilizada para revestir a superfície do titânio modificado quimicamente com NaOH. Os autores observaram que o NaHCO_3 aumentou o pH da solução gradualmente, elevando assim a supersaturação em relação aos íons cálcio, o que acelerou o processo de formação do revestimento. Por meio do método biomimético, foi possível obter revestimentos de fosfatos de cálcio com espessura na faixa de 30-40 μm . Os autores também comentam que é possível alterar a composição do revestimento por meio da proporção de CaCl_2 , NaH_2PO_4 e NaHCO_3 utilizada para preparar a solução.

O uso de azida de sódio, NaN_3 , para conservar a SBF, foi proposto no trabalho de Muller e Muller [130]. Os autores demonstraram que a ausência de NaN_3 na SBF aumentou a densidade de células na forma de bactérias anaeróbias, as quais consomem fósforo na solução reduzindo a concentração desta espécie, que é importante no processo de formação do fosfato de cálcio.

2.12- Processo de Nucleação dos Fosfatos de Cálcio

Embora numerosos estudos tenham sido conduzidos sobre o titânio a fim de compreender a formação da camada de apatita sobre a sua superfície, o seu mecanismo ainda não está definido [131]. Os mecanismos de formação de apatita sobre diversas superfícies são considerados essenciais para desenvolver materiais bioativos com novas funções físicas, químicas, e biológicas [132].

As dificuldades para entender este mecanismo está relacionada com as diferentes fases de fosfatos que podem ser precipitadas, dependendo de algumas condições da solução como concentração e pH. Para desenvolver estudos nesse campo, é importante utilizar soluções com composição variada, nem que seja para entender pelo menos o papel da composição química no processo de deposição [133].

A superfície de alguns implantes metálicos, especificadamente do titânio, não induz naturalmente a nucleação de fosfato de cálcio em ambiente fisiológico simulado ou em soluções supersaturadas em cálcio e fósforo. Para contornar esta situação, vários métodos têm sido propostos para tratar a superfície do titânio de forma a ancorar alguns grupos específicos na sua superfície, que são responsáveis por induzir a nucleação dos fosfatos de cálcio. Dentre estes grupos, destacam-se as hidroxilas (Ti-OH , Si-OH , ZrOH , Nb-OH , Ta-OH), carboxílas ($-\text{COOH}$) e os ortorfosfatos H_2PO_4^- . Estes grupos funcionais possuem pares de elétrons livres que atraem os íons cálcio da solução formando assim uma camada de cálcio amorfo. Sendo que o método mais reportado na literatura é o tratamento alcalino com NaOH que promove a formação do TiOH , favorecendo assim a formação do revestimento de fosfato de cálcio quando imerso em solução que simula o fluido corpóreo ou supersaturada em cálcio e fósforo [133, 134 e 135].

Outro método foi desenvolvido por Barrère [126], que consiste de duas etapas para produzir tal revestimento na superfície do substrato. Nesse método, a

superfície do substrato é pré-tratada com uma solução com alta concentração de fósforo e cálcio por um período curto de tempo, e depois é imersa na solução simulada ou supersaturada. A primeira etapa favorece a nucleação dos íons cálcio e fósforo, diminuindo assim o tempo de formação do revestimento. O método mais recente utilizado é a oxidação anódica, que consiste em produzir uma camada microporosa de TiO_2 na superfície do titânio, o que acelera o processo de formação do fosfato de cálcio na superfície do substrato, minimizando o tempo de formação do revestimento [131].

Quando o titânio é submetido a um tratamento alcalino, o óxido presente na sua superfície reage com NaOH presente na solução, segundo a Equação 1.1.

Assim, há formação de uma camada de titanato de sódio amorfo, quando submetido a um tratamento térmico. Após imersão desse material em SBF, haverá troca iônica dos íons Na^+ da camada amorfa com os íons H_3O^+ presentes na solução, o que resultará na formação de uma camada de Ti-OH sobre a superfície do titânio. Em virtude da troca iônica, o pH da solução aumentará, pois os íons H_3O^+ são removidos da solução, o que favorecerá o processo de nucleação de alguns fosfatos. Em seguida, os grupos Ti-OH reagem com os íons cálcio da solução (formando um composto de cálcio amorfo), que por sua vez reagirão com os íons fósforo e carbonato da solução dando origem à camada de apatita [139].

De fato, Wang *et al* [137] mostraram que o tratamento alcalino é essencial para favorecer a nucleação da apatita na superfície da liga $\text{Ti}_6\text{Al}_4\text{V}$, após imersão na SBF. A mesma liga sem tratamento e exposta na SBF por 8 semanas não apresentou depósito, logo, os autores concluíram que o tratamento alcalino torna a superfície da liga bioativa. Um estudo termodinâmico sobre os sistemas Na-Ti- H_2O , Ca-Ti- H_2O e Ca-P-Ti- H_2O foi realizado por Andrade [133], a fim de entender a estabilidade dessas fases durante tratamento do titânio com solução alcalina, tratamento térmico e com soluções simuladas. No presente trabalho, foi demonstrado por meio de diagramas de fases, que a superfície do titânio metálico é susceptível ao ataque alcalino, formando o titanato de sódio. Posteriormente, a camada de titânio tende a se transformar em titanato de cálcio, quando submetido

ao contato com uma solução aquosa contendo suficiente teor de cálcio e um valor adequado de pH, visto que a região de estabilidade do titanato de cálcio é mais extensa que a do titanato de sódio.

Kim *et al* [138], demonstraram que o titânio tratado quimicamente com hidróxido de sódio e submetido posteriormente a tratamento térmico, apresenta limite de resistência à fratura e ao escoamento semelhante ao titânio não tratado. Feng *et al* [134], mostraram que alguns fatores favorecem o crescimento dos cristais de fosfatos sobre a superfície do titânio tratado com NaOH, dentre os quais, encontram-se: a elevação da concentração da solução NaOH, o tempo de imersão do Ti nessa solução, bem como a temperatura da mesma. O aumento da concentração dos íons Ca^{2+} na solução simulada também favoreceu a formação do revestimento.

A influência do tratamento metalográfico, como polimento na superfície do substrato, no processo de nucleação de fosfatos de cálcio foi descrito no trabalho de Vercik [139]. Os resultados indicaram que o polimento do substrato diminui algumas qualidades do revestimento, como uniformidade e aderência, ou seja, quanto menos lisa for a superfície melhor as características do revestimento. Segundo Marques [120], a diminuição da relação superfície/volume, além da agitação do sistema (material/solução), favoreceu a cinética de formação da camada de apatita. Também foi observado que a cinética de mineralização foi influenciada pelo tipo de recipientes utilizados, os quais possuíam geometria diferente, influenciando o acesso da solução aos cerâmicos. Marques sugeriu ainda que o material de que é constituído o recipiente também pode ter influenciado a cinética de deposição do revestimento.

Liste *et al* [140], também demonstraram que a razão superfície/volume influencia o processo de nucleação dos fosfatos de cálcio. Para tanto, eles utilizaram diferentes volumes de SBF e colocaram em contato com uma superfície de vidro, sendo que os demais fatores foram mantidos constantes. As razões entre as áreas das superfícies e os volumes (A/V) estudados foram 2,5; 1,25; 0,62; 0,37; 0,31; 0,20 e 0,15 cm^{-1} . De acordo com os dados, os autores perceberam que, quando a razão era menor que 0,5 cm^{-1} , o processo de nucleação do fosfato de cálcio era completo, já para razões maiores que 0,5 cm^{-1} , uma pequena camada de fosfato foi formada.

Serro e Saramago [141] estudaram experimentalmente a influência dos processos de esterilização (autoclave, radiação γ e *plasma*) da superfície do titânio sobre a mineralização de fosfato de cálcio após imersão em soluções que mimetizam o fluido corpóreo acelular, além de estudar a influência do tampão TRIS. Para realização de seu estudo, eles utilizaram placas de titânio como substrato e três soluções que mimetizam o fluido corpóreo acelular, a saber: SBF Kokubo, SBF Kokubo sem TRIS e a solução de Hanks, HBSS, que é menos saturada em cálcio e fósforo se comparada com a de Kokubo. Com relação ao processo de esterilização, foi observado que o plasma foi mais eficiente para remover as impurezas da superfície, apesar disso, o processo de esterilização não influenciou o processo de mineralização. Foi observado ainda, que a SBF sem TRIS favoreceu a formação do revestimento de fosfato de cálcio, o que pôde ser explicado pela maior quantidade de íons cálcio disponível na solução, devido à inexistência de TRIS para complexar esse íon. Enquanto que, para as demais soluções, nenhum revestimento foi observado no tempo estudado, o que está relacionado com a menor quantidade de íons cálcio na solução.

De modo geral, pôde-se observar que vários parâmetros podem interferir no processo de nucleação dos fosfatos de cálcio como, tipo de tratamento do substrato, pH da solução, tempo e natureza de exposição (estático ou dinâmico), além da razão entre a área da amostra/volume da solução [135].

Xin [142], realizaram um estudo com seis cerâmicas, as quais são consideradas bioativas. Os diferentes materiais foram avaliados por meio de testes *in vitro* e *in vivo*, quanto à habilidade de formação de fosfato de cálcio, para fins comparativos. As superfícies das biocerâmicas estudadas, biovidro, vidrocerâmica, hidroxiapatita (HA), α -TCP, β -TCP e HA/TCP, foram analisadas com o microscópio eletrônico de varredura antes e após realização dos testes *in vitro* e *in vivo*. Nos testes *in vitro* as amostras ficaram em contato com a solução SBF durante alguns dias definidos. Por meio das micrografias, foi possível visualizar a precipitação de fosfatos de cálcio em todas as biocerâmicas, excetuando-se o β -TCP. Sendo que a vidrocerâmica, hidroxiapatita e HA/TCP apresentaram-se mais hábeis durante a precipitação.

Os precipitados foram avaliados por meio da quantidade e dos tamanhos de grânulos. Com relação aos testes *in vivo*, as cerâmicas foram implantadas no músculo do coelho e, depois de removidas, elas foram analisadas. De modo

geral, observou-se que nos testes *in vivo* a formação de fosfato de cálcio na superfície dos materiais estudados foi inferior aos dos testes *in vitro*. Neste caso, os materiais que mais estimularam a precipitação foram HA/TCP e α -TCP. Segundo os autores, os resultados em SBF não são consistentes com os resultados *in vivo*, apesar de terem observados que em ambos os testes o β -TCP não estimulou a precipitação dos fosfatos de cálcio. Também foi observado, que tanto nos testes *in vitro* quanto nos *in vivo* as biocerâmicas foram revestidas com fosfato octacálcio, OCP.

3.MATERIAIS E MÉTODOS

O propósito deste capítulo é descrever a metodologia utilizada no processamento e caracterização dos materiais usados durante o trabalho. A Figura 3.1, mostra um fluxograma simplificado das etapas e caminhos seguidos para o desenvolvimento do projeto.

Figura 3.1 – Fluxograma das etapas realizadas: preparação da matriz e preparação do Biovidro.

3.1- Materiais e Reagentes

Todos os materiais e reagentes empregados no desenvolvimento do trabalho foram de origem comercial. Os reagentes utilizados encontram-se listados abaixo:

- a) Alumina marca BAIKALOX 99,9% (França);
- b) Hidróxido de alumínio marca SYNTH 99,5% (Brasil);
- c) Hidróxido de Cálcio marca Vetec (Brasil);
- d) Óxido de Silício (Bindzil) (USA);
- e) Ácido Fosfórico 98% Vetec (Brasil);
- f) Álcool etílico absoluto marca Micro-Bioquímica (Brasil);
- g) Ácido Fluorídrico 50% SYNTH (Brasil);
- h) Bicarbonato de Sódio Vetec (Brasil);
- i) Cloreto de Sódio P.A. ACS Vetec (Brasil);
- j) Cloreto de Magnésio Hexahidratado P.A. Vetec (Brasil);
- k) Cloreto de Potássio ACS Vetec (Brasil);
- l) Cloreto de Cálcio Anidro P.A. Vetec (Brasil);
- m) Sulfato de cálcio $2\text{H}_2\text{O}$ P.A.-A.C.S SYNTH (Brasil);
- n) Fosfato dibásico de $12\text{H}_2\text{O}$ P.A. SYNTH (Brasil).

3.2- Metodologia Experimental

A seguir, estão listadas todas as etapas envolvidas na execução do trabalho, a metodologia adotada e descrita nos fluxogramas apresentados na Figura 3.1. Para maior compreensão a metodologia de preparo dos materiais foi dividida em três partes:

- 1º Preparação da Matriz de Alumina;
- 2º Preparação do Biovidro;
- 3º Impregnação da matriz com o Biovidro.

1ª PARTE

3.2.1- Preparação da Matriz de Alumina

No desenvolvimento dos corpos de prova, foram utilizados Alumina com massa específica de $3,98 \text{ g/cm}^3$ e Hidróxido de Alumínio, com pureza de 99,5% e massa específica de $2,42 \text{ g/cm}^3$. Foram preparadas 5 amostras, variando a porcentagem em volume de cada componente, conforme o indicado na Tabela

3.1. Então, fixaram-se concentrações para os reagentes com intuito de determinar a influência da porcentagem da mistura na porosidade final do material. Os cálculos para obtenção das massas utilizadas no preparo das matrizes podem ser vistos no Anexo A.

Tabela 3.1: Porcentagens em volume de Alumina e Hidróxido de Alumínio para cada amostra.

Amostra	Alumina (% em volume)	Hidróxido de Alumínio (% em volume)
A	100	0
A10H	90	10
A20H	80	20
A30H	70	30
A50H	50	50

3.2.2- Cálculo das Massas

Para determinar as massas de cada componente, foram realizados cálculos utilizando como referência 100 mL de produto. A Tabela 3.2, mostra as quantidades utilizadas no preparo das amostras.

Tabela 3.2: Quantidade de Alumina e Hidróxido de Alumínio em gramas e a porcentagem em volume para cada amostra.

Amostra	Hidróxido de Alumínio (g)	% Volume	Alumina (g)	%
A	0,0	0	398,0	100
A10H	24,2	10	358,2	90
A20H	48,4	20	318,4	80
A30H	72,6	30	278,6	70
A50H	121,0	50	199,0	50

3.2.3- Preparação da mistura e prensagem

As misturas foram homogeneizadas em moinho de atrito, com velocidade de 1.000 rpm, durante 1 hora, utilizando álcool absoluto como veículo e bolas de zircônia como meio de moagem. Em seguida, as misturas foram secas em evaporador rotativo a 80 °C.

Foram prensados uniaxialmente, corpos de prova nas dimensões de 6 x 5 x 65 mm, e posteriormente prensados isostaticamente a 200 MPa.

3.2.4- Sinterização

Antes do processo de sinterização os corpos de prova foram mensurados quanto a dimensões e massa, a Tabela com os resultados encontram-se no Anexo B. O processo de sinterização foi realizado a 1550 °C com isoterma de 4 horas ao ar atmosférico, utilizando uma razão de aquecimento e resfriamento de 10 °C/min da temperatura de isoterma até 900°C; a partir desta temperatura o resfriamento obedeceu à inércia do forno até a temperatura ambiente.

3.3- CARACTERIZAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA

3.3.1- Análise por difratometria de raios X

A técnica de difratometria de raios X é um método que determina o tipo de estrutura física, ou seja, os parâmetros de redes e os espaçamentos interplanares da rede cristalina do material, permitindo identificá-lo mediante comparação com estruturas cristalinas já conhecidas, sendo possível ainda determinar o grau de cristalinidade do material.

Em uma primeira etapa, foi realizada uma análise por DRX do Hidróxido de Alumínio tratado a 200, 300, 400, 600, 800, 1000 e 1550 °C durante 4 horas, com o objetivo de verificar o comportamento deste perante o tratamento térmico. Os testes foram realizados em um equipamento marca SHIMADZU, modelo XRD-6000, utilizando radiação $\text{CuK}\alpha$, com varredura entre 10° e 75° com velocidade de 2° por minuto. O passo angular utilizado foi de 0,05° e tempo de 1 seg por contagem.

Para determinação da fase presente, compararam-se os difratogramas com as fichas JCPDS [143].

3.3.2- Estudo da contração da matriz de Alumina após Tratamento Térmico

As amostras foram medidas com auxílio de um paquímetro digital, marca Starrett Modelo 798A, com intuito de verificar a diferença de contração devido à variação de concentração da mistura Alumina e Hidróxido de Alumínio.

3.3.3- Teste de Umidade

As amostras de pós contendo as misturas de alumina e hidróxido de Alumínio, após retiradas do evaporador rotativo, foram submetidas ao teste de umidade.

A determinação da umidade é de extrema importância, visto que uma alta umidade poderá ocasionar uma falsa conclusão com relação à porosidade nas amostras.

Foram utilizados cadinhos de porcelana previamente secos, para evitar qualquer interferência nos resultados. Pesou-se em balança analítica aproximadamente um grama de cada amostra, que foram posteriormente colocados em estufa por 4 horas a 110 °C. Após, o material foi retirado e colocado em dessecador para resfriamento. A porcentagem de umidade foi calculada de acordo com a Equação 3.1.

$$U_{\%} = \frac{m_u - m_s}{m_u} \quad (3.1)$$

Onde:

$U_{\%}$ umidade em porcentagem
 m_u massa amostra úmida
 m_s massa amostra seca

3.4- Estudo de compressão das misturas Alumina/Hidróxido de Alumínio

Foi realizado um estudo da compressibilidade nas amostras contendo a mistura dos pós em máquina universal de ensaio MTS 810, a fim de verificar uma possível influência na densidade da mistura, devido à adição do Hidróxido de Alumínio.

3.5- Massa Específica Aparente (MEA), Volume Aparente (V_a) e Porosidade Aparente (P_a)

Os ensaios para o cálculo da massa específica aparente foram realizados usando o princípio de Archimedes. As amostras secas foram primeiramente pesadas utilizando uma balança Analítica Shimadzu modelo AY-200. Posteriormente, foram ferveridas em um bquer contendo água destilada, durante 2 horas, após esperou-se resfriar até que atingissem a temperatura ambiente, secando-as com auxílio de um pano umedecido, sendo então pesadas novamente, anotando os valores para massa úmida. Foram realizadas 5 medições para cada amostra.

As equações para cálculo da massa específica aparente (MEA), volume aparente e porosidade aparente estão descritas nas Equações de 3.2, 3.3 e 3.4.

$$MEA = \left(\frac{m_s}{m_u - m_i} \right) \cdot \rho_{\text{água}} \quad (3.2)$$

$$\% P_a = \left(\frac{m_u - m_s}{m_u - m_i} \right) \times 100 \quad (3.3)$$

$$V_a = m_u - m_i \quad (3.4)$$

Onde:

MEA é a massa específica aparente;

$\rho_{\text{água}}$ massa específica da água na temperatura utilizada;

m_s é a massa seca;

V_a é o volume aparente;

m_u é a massa úmida;

m_i é a massa imersa e

P_a é a porosidade aparente.

3.6- Teste de Porosidade

Na Engenharia a porosidade é uma característica que determina a utilização apropriada de muitos materiais. A forma, o tamanho e o volume de poros que um material apresenta podem torná-lo útil ou não para uma determinada aplicação. O volume de poros total de um material pode ser determinado através de uma medida simples de densidade volumétrica, desde que se conheça a densidade do sólido e a geometria do corpo. O volume de poro pode ser determinado também, pela técnica de Archimedes (medida de diferença de massa de materiais imersos em líquidos).

A técnica de determinação de porosidade por porosimetria ao mercúrio é sem dúvida a técnica mais importante para a determinação de porosidade de materiais, pois em uma única medida de duração de aproximadamente 30 a 45 min é possível a determinação da densidade aparente, da densidade do sólido, da distribuição de tamanho de poros, do volume total de poros e da área específica do material. O material foi submetido ao teste de porosidade na Empresa Saint-Gobain em Volta Redonda.

3.7- Resistência à fratura por flexão em 4 pontos

Os testes de resistência à fratura nos corpos de prova foram obtidos por meio de ensaios de resistência por flexão 4 pontos, realizados no Laboratório da EEL-USP Campus II.

Foi estudada a resistência à fratura dos materiais com diferentes composições. Os corpos de prova foram confeccionados nas dimensões de

6 x 5 x 65 mm, sendo que posteriormente duas faces paralelas foram usinadas e aplainadas para a realização dos ensaios.

A resistência à fratura foi determinada por flexão em 4 pontos, utilizando máquina universal de ensaios Instron, modelo 5582. A Figura 3.2 mostra um esquema do ensaio de flexão em 4 pontos.

Figura 3.2: Esquema do ensaio de flexão em 4 pontos.

2ª PARTE

3.8- Preparação do biovidro

O biovidro foi desenvolvido com composição referente ao sistema descrito por Hench *et al* [58], registrado como bioglass® 45S5, cuja composição básica é SiO_2 , Na_2O , CaO e P_2O_5 . O fluxograma apresentado na Figura 3.3, descreve o processo de preparação do biovidro utilizado neste trabalho.

Os reagentes foram pesados em balança analítica, sendo misturados com o auxílio de álcool etílico absoluto em moinho de atrito durante 1 hora com rotação de 1500 rpm. Após esta etapa, a mistura foi levada a um evaporador rotativo onde foi seca, em seguida, foi desaglomerada em conjunto de peneiras até malha mínima de 80 mesh.

O material foi fundido em mufla a uma temperatura de 1300 °C por 4 horas, ao ar, num cadinho de platina. O resfriamento foi a uma taxa de 10 °C/min até atingir a temperatura de 200 °C, posteriormente foi elevada a 600 °C para completa cristalização, permanecendo por mais 2 horas, sendo resfriada até temperatura ambiente a uma taxa de 10 °C/min. Após pronto, o vidro foi moído com auxílio de gral e pistilo até ficar na forma de pó.

Numa etapa seguinte, o biovidro na forma de pó, foi submetido a um tratamento químico, no qual obtivemos um gel de biovidro que posteriormente será utilizado na impregnação dos corpos de prova.

Figura 3.3: Fluxograma de preparação do biovidro.

3.9- Caracterização do Biovidro

3.9.1- Análise Térmica

A análise térmica é um grupo de técnicas na quais as propriedades físicas e químicas de uma substância ou produtos de reação são medidas, enquanto a amostra é submetida a aquecimento. A Calorimetria Exporatória Diferencial (DSC do inglês Differential Scanning Calorimetry), na qual se acompanha a variação de energia entre a amostra e a referência [144], foi uma das técnicas escolhidas para análise da amostra de biovidro. Os ensaios foram realizados no Laboratório do Campus II da EEL-USP.

3.9.2- Análise por Fluorescência de raios X

A fluorescência de raios X (XRF) é uma técnica de análise qualitativa e quantitativa não destrutiva. O fenômeno da fluorescência consiste na absorção de energia por um elétron, passando do estado fundamental (S_0) para o estado excitado (S_1); este elétron ao retornar ao estado fundamental é acompanhado pela liberação de energia em excesso através da emissão de radiação [145].

As análises foram realizadas no Laboratório de Caracterização Tecnológica (LCT) da Universidade de São Paulo, em aparelho modelo MINI-PAL marca Pananalytical, para determinação quantitativa do biovidro. A pastilha foi preparada, utilizando prensa marca Herzog modelo HTP - 40/60. Foi pesado em balança analítica 1 grama da amostra e 1 grama de bórax, posteriormente colocados separadamente na prensa e após prensados formando uma pastilha utilizada nas leituras no equipamento.

3.10- Análise por Microscopia Eletrônica de Varredura

3.10.1- Preparo das amostras para Microscopia

A metalização é um processo que visa tornar as amostras condutoras, visto que a condução dos elétrons é de extrema importância. A metalização consiste em recobrir a amostra com material condutor. O motivo para o recobrimento das amostras é que as camadas depositadas podem melhorar o nível de emissão de elétrons, pois emitem mais elétrons que o material da amostra, facilitando a

construção da imagem. Geralmente o mais utilizado é o recobrimento por deposição de íons metálicos de ouro (Au) [146].

As amostras (corpos de prova e de biovidro) foram metalizadas em equipamento marca BAL-TEC modelo MED 020, utilizando tempo de exposição de 60 segundos.

O Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) é um instrumento muito versátil e usado rotineiramente para análise microestrutural de materiais sólidos. A grande vantagem do MEV em relação ao microscópio ótico é sua alta resolução, na ordem de 2 a 5 nm [147]. Uma das características deste equipamento é a elevada profundidade de foco (imagem com aparência tridimensional) e a possibilidade de combinar a análise microestrutural com a microanálise química.

A análise foi realizada no Campus II da EEL-USP, utilizando o Microscópio Eletrônico marca LEO modelo 1450 VP.

3.11- Teste de Bioatividade (Teste *in vitro*)

3.11.1- Preparo das amostras

O biovidro em pó foi prensado uniaxialmente, utilizando uma matriz cilíndrica de dimensões 9 mm de diâmetro e 10 mm de altura, na prensa de marca Schulz. Em seguida, foram tratadas a 600 °C e então preparados 12 cilindros para o teste *in vitro*.

3.11.2- Preparo da solução SBF

A solução SBF foi preparada segundo Andrade [148]. Os reagentes utilizados, bem como a quantidade de cada um, encontram-se descritos na Tabela 3.3. Foi utilizada para o preparo 1 litro de água bidestilada e os reagentes foram pesados com o auxílio de balança analítica, sendo que após a adição, ficaram em agitação durante 20 min.

Tabela 3.3: Composição Solução SBF, segundo Andrade [151].

Substância	Quantidade (g)
Cloreto de Sódio	15,95
Cloreto de Magnésio	0,615
Cloreto de Potássio	0,745
Fosfato dibásico de Sódio	0,545
Sulfato de Cálcio	0,175
Bicarbonato de Sódio	0,710
Cloreto de Cálcio	0,400

3.11.3- Procedimentos para o Teste de Bioatividade

Para o teste de biocompatibilidade os cilindros de biovidro foram limpos, desengordurados em ultrassom e lavados com água deionizada. Após, foram secos em estufa a 120 °C. Os experimentos foram realizados em tubos de vidro de 150 mL cuidadosamente limpos, com tampa de rosca. O cálculo para o volume de solução SBF a ser colocado nos tubos segue a norma ISO 23317 [149], que determina que o volume a ser utilizado dependa da área superficial de contato [150]. A fórmula utilizada para calcular este volume é apresentada na Equação 3.5. A Figura 3.4 mostra o desenho esquemático do procedimento.

$$V_s = S_a/10 \quad (3.5)$$

sendo:

V_s ... volume solução SBF (mL)

S_a ... área superficial de contato (mm²)

Figura 3.4: Desenho esquemático do teste biocompatibilidade.

Foram acrescentados 130 mL da solução SBF nos tubos onde as amostras foram amarradas por um fio de nylon, e inseridas na solução ficando presa pela rosca do tubo. Em seguida, foram colocadas em estufa mantendo uma temperatura constante de 37 °C. As amostras foram divididas em 4 grupos com 3 cilindros cada, correspondentes a 7, 14, 21 e 28 dias de contato com a solução SBF.

A superfície das amostras foi analisada em um microscópio eletrônico de varredura após os períodos de 7, 14, 21 e 28 dias de imersão no SBF.

A solução foi analisada em Espectrofotômetro de absorção atômica marca Perkin Elmer modelo 3110. Foram utilizados padrões rastreáveis MERCK dos seguintes elementos cálcio e sódio, todos com concentração de 1000 mg/L, sendo que a confecção da curva padrão foi executada com 5 soluções de calibração. Para a realização da análise, foi utilizada chama de acetileno e o comprimento de onda foi de 423 nm para íon cálcio, e de 589 nm para o íon sódio. Desta forma, foi possível avaliar as concentrações de cálcio e sódio nas soluções após o período de 7, 14, 21 e 28 dias. Para cada análise a solução foi diluída para atender a faixa de linearidade de cada elemento.

3ª PARTE

3.12- Incorporação do biovidro nos corpos de prova

O processo de incorporação do biovidro na porosidade aberta da matriz de alumina foi realizado com o biovidro na forma de gel, sintetizado a partir do biovidro preparado, conforme descrito anteriormente. A fim de garantir que toda a porosidade aberta do corpo cerâmico fosse preenchida pelo biovidro em gel, o

tempo necessário para que o gel de biovidro permeasse pelos poros da matriz foi estudado a fim de verificar a melhor condição.

O procedimento realizado consiste em mergulhar parcialmente o corpo cerâmico no biovidro em gel, tendo preso em sua parte superior um papel indicador de variação de pH (papel de tornassol). A Figura 3.5 mostra esquematicamente o corpo cerâmico mergulhado no biovidro, juntamente com o papel indicador de pH.

Figura 3.5: Esquema da matriz cerâmica mergulhada no gel de biovidro.

Após a determinação do tempo para que o gel de biovidro permeasse pela matriz, ela foi retirada, sendo posteriormente levada para mufla a 650 °C. Após o aquecimento, a amostra foi levada para caracterização em microscópio eletrônico de varredura, com o intuito de verificar se os poros da matriz foram impregnados com o material.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para maior compreensão os resultados foram divididos em três partes:

- 1º Caracterização do Hidróxido de Alumínio e da Mistura Hidróxido de Alumínio com Alumina.
- 2º Caracterização da Matriz de Alumina;
- 3º Caracterização do Biovidro;
- 4º Caracterização da matriz impregnada com o Biovidro.

1ª PARTE

4.1- Caracterização do Hidróxido de Alumínio

4.1.1 - Análise por difratometria de raios X

O Hidróxido de Alumínio tratado termicamente em diferentes temperaturas foi analisado pela técnica de difratometria de raios X. Este ensaio teve por objetivo acompanhar a evolução e as mudanças ocorridas no material devido à variação de temperatura. A Figura 4.1 mostra os difratogramas da transição de fase da amostra de hidróxido de Alumínio em função do tratamento térmico.

Os resultados apresentados mostram que as mudanças ocorridas na estrutura do Hidróxido de Alumínio após o tratamento térmico ocorreu a partir de 300 °C, a fase encontrada é da γ -Alumina. A partir de 800 °C temos uma mistura de fase entre a alfa e gama Alumina, sendo que a 1500°C encontramos a Alumina alfa denominada Corundum. Esta análise mostra claramente as mudanças estruturais ocorridas com o hidróxido de Alumínio após o tratamento térmico, sendo que houve perda de água durante este tratamento, viabilizando assim, a ocorrência de nucleação de poros dentro da matriz.

4.1.2- Caracterização da Mistura de Alumina com Hidróxido de Alumínio

4.1.2.1- Estudo de compressão das misturas Alumina/Hidróxido de Alumínio

O estudo realizado teve por objetivo verificar a melhor condição de prensagem para as amostras. O gráfico da Figura 4.2, apresenta os resultados dos testes de compressibilidade, no qual podemos observar que quanto maior a porcentagem de $\text{Al}(\text{OH})_3$ adicionada, maior será a facilidade de empacotamento das partículas do material, melhorando portanto, a mobilidade entre os mesmos.

Figura 4.1: Difrátogramas da amostra de hidróxido de alumínio após tratamento térmico.

2ª PARTE

4.1.3 – Caracterização dos Corpos de Prova

4.1.3.1- Estudo da Variação de Massa e Área Superficial da Matriz de Alumina nas diferentes Concentrações após Tratamento Térmico

O objetivo do estudo da variação de massa e dimensional foi de verificar o comportamento do material após o tratamento térmico, comprovando que as diferentes concentrações interferiram de maneira positiva, ou seja, aumentando a porosidade do material com a adição de hidróxido de alumínio.

Figura 4.2: Ensaio de compressão das amostras de mistura de pós.

A Figura 4.3 mostra os resultados de variação dimensional no comprimento das amostras após a compactação em relação às dimensões da matriz de aço, mostrando que houve um relaxamento dos corpos de prova após o alívio da pressão e desmoldagem. As medidas foram realizadas após 30 min após a

desmoldagem. Pode-se observar que o relaxamento das amostras é diretamente proporcional ao volume de Al(OH)_3 adicionado, quando este relaxamento é determinado em relação a amostra sem adição de hidróxido de alumínio tal fenômeno torna-se mais evidente, conforme mostrado na Figura 4.4, pois a variação dimensional esta de acordo com o volumétrico de hidróxido adicionado.

A perda de massa durante o processo de sinterização também mostrou-se diretamente proporcional ao teor volumétrico de Al(OH)_3 adicionado, Figura 4.5.

Figura 4.3. Variação do comprimento dos corpos de prova após compactação em relação à dimensão da matriz.

Figura 4.4. Variação dimensional em relação a amostra sem adição de Al(OH)_3 .

Figura 4.5. Variação de massa em função do teor de Al(OH)_3 após sinterização.

4.1.3.2- Massa Específica Aparente (MEA), Volume Aparente (V_a) e Porosidade Aparente

O gráfico da Figura 4.6, apresenta a variação da massa específica aparente e da porosidade aparente em função da concentração de Hidróxido de Alumínio, após a sinterização a $1550\text{ }^\circ\text{C}$, nos quais é possível observar que a adição de Al(OH)_3 aumenta a porosidade e consequentemente diminui a massa específica aparente dos corpos de prova sinterizados, pois durante o processo de decomposição do hidróxido em óxido são gerados poros adicionais nos corpos cerâmicos, resultando em materiais com maior porosidade após o processo de sinterização; no entanto o tamanho e o volume dos poros podem ser controlados em função do tamanho inicial das partículas e do volume de hidróxido de alumínio adicionado.

Figura 4.6: Massa específica aparente e Porosidade aparente em função da concentração de $\text{Al}(\text{OH})_3$.

4.1.3.3- Teste de Porosidade

O teste com porosímetro de mercúrio foi realizado nas amostras A; A10H e A20H e os resultados podem ser vistos nas Figuras 4.7, 4.8 e 4.9.

Figura 4.7: Distribuição de tamanhos de poros amostra A (sem adição de $\text{Al}(\text{OH})_3$).

Figura 4.8: Distribuição de tamanhos de poros amostra A10H (com adição de 10 %vol $\text{Al}(\text{OH})_3$).

Figura 4.9: Distribuição de tamanhos de poros amostra A20H (com adição de 20 %vol $\text{Al}(\text{OH})_3$).

Anahi [150], em seus estudos, cita que para um bom crescimento ósseo os materiais devem ter porosidade variando entre 50 e 125 µm. Entretanto, SAIZ [151] *et al.* padronizaram um tamanho mínimo de poros de aproximadamente 100

μm para o crescimento ósseo dentro da estruturas porosas de cerâmicas, preferencialmente com a presença de poros interconectados para permitir o crescimento interno das células, a vascularização e a difusão de nutrientes.

A Figura 4.7 referente à amostra A, mostra que existem duas faixas de distribuição de poros, onde 71,15 % encontram-se com diâmetro variando de 0,007 à 0,021 μm e 28,85 % na faixa de 19,41 à 102,64 μm . Já na Figura 4.8, para a amostra A10H, temos 3,87% com diâmetro na casa de 0,3589 μm e 96,13%, variando entre 19 a 104 μm . Para a amostra A20H (Figura 4.9); 96,16 % dos poros encontram-se com tamanho de 93,7 μm .

A Tabela 4.1 mostra alguns resultados colhidos pela análise de porosimetria para as amostras.

Tabela 4.1: Resultados da análise de porosimetria das amostras.

Amostra	Densidade Aparente (g/cm^3)	Porosidade Aparente (%)
A	3,9052	3,39
A10H	3,1428	11,52
A20H	2,0330	20,63

Podemos perceber que a densidade aparente das amostras varia com a adição de Hidróxido de Alumínio, onde na amostra A (somente Alumina) a densidade é maior do que nas outras amostras, isto pode ser explicado pela porosidade que é maior nas amostras onde foi adicionado o Hidróxido de Alumínio.

4.1.3.4- Resistência à fratura por flexão em 4 pontos

O estudo da fratura por ensaio de flexão em 4 pontos, mostra através dos resultados a carga máxima suportada por cada amostra. Podemos perceber que a amostra A (com 100 % Alumina) tem resistência à fratura maior do que as amostras A10H e A20H, com composições ao qual entraram respectivamente 10 e 20% de Hidróxido de Alumínio, que é o agente provedor de porosidade nas amostras. Portanto, fica evidenciado que com o aumento de porosidade a

resistência à fratura cai para a amostra A10H em cerca de 10,4 % e para a amostra A20H 30,4 %. A Figura 4.10 mostra os valores de resistência à fratura para as amostras A, A10H e A20H.

Figura 4.10: Valores de resistência à fratura para as amostras A, A10H e A20H.

O Figura 4.11 mostra a resistência mecânica à flexão da alumina em função da porosidade do material [4]. Podemos notar que existe um decréscimo exponencial na resistência mecânica da Alumina. Nos dados experimentais mostrados na Figura 4.10, notamos que o comportamento segue parecido com o descrito na literatura.

Figura 4.11: Efeito da porosidade nas propriedades Físicas da Alumina [4].

4.1.3.5- Análise por Microscopia Eletrônica de Varredura

Foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura as amostras A, A10H e A20H. Podemos perceber através das microscopias, que a porosidade das amostras varia com a adição de Hidróxido de Alumínio. A quantidade de poros é maior na A20H, diminuindo com decréscimo da mistura.

Figura 4.12: Micrografia da amostra sem Hidróxido de Alumínio.

Figura 4.13: Micrografia da amostra com 10 %_{vol} de Hidróxido de Alumínio.

Figura 4.14: Micrografia da amostra com 20 %_{vol} de Hidróxido de Alumínio.

3ª PARTE

4.2- Caracterização do Biovidro

4.2.1- Análise Térmica

Em um primeiro instante, foi realizada uma análise térmica com a mistura dos reagentes para formação do biovidro. A Figura 4.15, mostra o gráfico desta análise feita por calorimetria Exporatória Diferencial. Pode-se observar a temperatura de decomposição de parte dos compostos, região endoterma entre 580°C - 630°C, assim como as temperaturas de nucleação e de cristalização do biovidro que se encontram na faixa de 1100°C - 1200°C.

Figura 4.15: Análise DSC no pó biovidro, antes do tratamento térmico.

4.2.2- Análise por Fluorescência de raios X

A análise de Fluorescência de raios X foi realizada com o biovidro para determinar a porcentagem dos componentes do biovidro. Os resultados encontram-se na Tabela 4.2.

Tabela 4.2: Resultados da análise por fluorescência de raios X.

Substâncias	% em massa
Na ₂ O	12,1
CaO	20,2
P ₂ O ₅	6,20
SiO ₂	61,5

Os resultados mostram que a composição encontrada na análise do biovidro, está dentro da faixa de bioatividade indicada pelo diagrama do Prof. Larry Hench [3]. Podemos verificar pela marcação na Figura 4.16, que o biovidro sintetizado encontra-se dentro da região de bioatividade.

Figura 4.16: Círculo vermelho mostrando a região bioatividade onde a amostra se encontra.

4.2.3- Teste de Bioatividade (Teste *in vitro*)

As amostras de biovidro foram preparadas e pesadas antes e após o teste em meio à solução SBF (solução simuladora fluído corpóreo). A Figura 4.17, mostra a variação de massa após tempo em dias.

Figura 4.17: Variação de massa após tempo em dias.

Os resultados do Gráfico mostram que houve perda de massa na primeira semana de imersão, o que pode ser explicado pela perda de material para a solução. Após há um acréscimo na massa devido a formação de uma camada de Hidroxiapatita na superfície do vidro.

4.2.4- Análise por Espectrofotometria de Absorção atômica na solução SBF

Foram realizados ensaios com a solução SBF, com o intuito de acompanhar a variação de concentração com o passar do tempo. A composição inicial dos reagentes pode ser visualizada na Tabela 4.3 abaixo.

Tabela 4.3- Composição dos reagentes utilizados na confecção da solução SBF.

Componente	Massa (g)
Cloreto de Sódio	15,95
Cloreto de Magnésio	0,615
Cloreto de Potássio	0,745
Cloreto de Cálcio	0,400
Bicarbonato de Sódio	0,710
Sulfato de Cálcio	0,175
Fosfato bibásico de Sódio	0,545

Os cálculos para verificar a concentração em mg/L de cada elemento estão descritos na Tabela 4.4.

Tabela 4.4- Concentração em mg/L dos elementos na solução SBF.

Componente	Concentração (mg/L)
Sódio	5641
Magnésio	157
Potássio	390
Cálcio	195

Foi preparada uma curva de calibração para sódio utilizando padrão rastreável. A Figura 4.18 mostra a curva de calibração para o sódio.

Figura 4.18: Curva de Calibração para o Sódio.

Para a leitura a solução SBF foi diluída 100 vezes para cair na faixa de leitura do equipamento. O resultado da leitura em absorbância para o íon sódio foi de 0,37. Substituindo o valor encontrado na equação da reta teremos um valor de 5920 mg/L para o íon sódio. Foi realizada a análise para cada semana onde os resultados de concentração encontram-se na Figura 4.19.

Figura 4.19- Concentração do íon Sódio na solução SBF após o tempo de ensaio.

O aumento da concentração do íon Sódio na solução é explicado pelo fato de ocorrer troca iônica deste íon pertencente ao Biovidro com os íons H^+ e H_3O^+ da solução. A reação que representa a troca iônica pode ser vista na equação 4.1.

O mesmo procedimento foi realizado para o íon Cálcio. Foi preparada uma curva de calibração utilizando padrão rastreável, a Figura 4.20 mostra curva de calibração para o elemento cálcio.

Figura 4.20: Curva padrão de calibração para o Cálcio.

Para a leitura a solução SBF foi diluída 2 vezes para cair na faixa de leitura do equipamento. O resultado da leitura em absorbância para o íon cálcio foi de 0,46. Substituindo o valor encontrado na equação da reta teremos um valor de 188,2 mg/L para o íon cálcio. Foi realizada a análise para cada semana onde os resultados de concentração encontram-se na Figura 4.21.

Figura 4.21: Concentração do íon cálcio na solução SBF após o tempo de ensaio.

A Figura 4.21 mostra um decaimento na concentração de íons Cálcio da solução SBF, este decaimento é mais acentuado após 14 dias, isto pode ser explicado porque no início existe uma migração dos íons para a solução, quando esta atinge a saturação estes íons começam o processo de migração para a superfície do material resultando numa diminuição da concentração deste íon na solução.

O processo de formação da hidroxiapatita na superfície do biovidro pode ser explicado pela Figura 4.22, que mostra as reações ocorridas entre o vidro e a solução SBF. Conforme exemplificado a concentração de íons de Sódio, bem como as de Cálcio aumentam na solução devido à troca iônica entre estes pertencentes à superfície do material com os íons H^+ da solução, nesta etapa ocorre a formação de grupos silanol ($Si-OH$). Pode-se notar pelos resultados obtidos na análise realizada em absorção atômica que a concentração dos íons Sódio e Cálcio aumentam durante a primeira semana, decaindo com o tempo para o íon Cálcio devido a deposição deste na superfície do vidro, formando uma camada de hidroxiapatita.

Figura 4.22: Representação do mecanismo de formação da Hidroxiapatita na superfície de um vidro bioativo do sistema $SiO_2 - CaO - Na_2O - P_2O_5$ [152].

4.2.5- Análise Microscópio Eletrônico de Varredura

As análises realizadas no Microscópio Eletrônico de varredura foram realizadas nas amostras de biovidro com 0, 1, 2, 3 e 4 semanas de imersão em solução SBF. Os resultados podem ser vistos nas Figuras abaixo.

Figura 4.23: Micrografia de biovidro controle (sem tratamento SBF), e EDS da superfície.

No biovidro controle como podemos verificar através do EDS realizado em sua superfície, não foi constatada a presença da camada de hidroxiapatita indicadora de bioatividade do material. Os elementos encontrados são os utilizados na produção do material. O pico não indexado representa o elemento Ouro, da camada metálica condutora necessária para a análise.

Figura 4.24: Micrografia de biovidro com 1 semana de imersão em solução SBF.

Na Figura 4.24 podemos perceber pela análise de EDS que no ponto analisado, há início de formação de material depositado, que a princípio pode ser um início de formação de hidroxiapatita. Podemos perceber que o pico referente ao Silício diminui e o ao Sódio aumenta o que pode ser explicado pelo fato dos íons sódio migrarem para a superfície onde ocorrerá a troca iônica com os íons H^+ e H_3O^+ da solução SBF.

Figura 4.25: Micrografia de biovidro com 2 semanas de imersão em solução SBF.

Uma segunda etapa pode ser descrita pela policondensação de uma camada rica em Sílica na superfície do material. A equação 4.2 descreve essa reação. O aumento da intensidade do pico referente à Sílica deve-se a esse fato.

Figura 4.26: Micrografia de biovidro com 3 semanas de imersão em solução SBF.

Na terceira e quarta semanas podemos notar conforme a Figura 4.25 e 4.26, que houve uma migração dos Grupos Ca^{2+} e PO_4^{-3} para a superfície através da camada rica em Sílica e posterior crescimento da camada amorfa rica em $\text{CaO} - \text{P}_2\text{O}_5$ pela incorporação dos íons provenientes da solução SBF.

Figura 4.27: Micrografia de biovidro com 4 semanas de imersão na solução SBF.

4º PARTE

4.2.6- Impregnação da matriz com biovidro

O biovidro foi introduzido na matriz de alumina pela imersão do corpo de prova em um gel de biovidro. O teste realizado para determinação do tempo ideal para que toda a matriz fosse impregnada com o gel de biovidro foi de 2 horas. As imagens a seguir, mostram o corpo de prova antes (Figura 4.28) e após (Figura 4.29) a impregnação com o biovidro e suas respectivas análises de EDS.

Figura 4.28: Matriz de Alumina pura.

Figura 4.29: Matriz de Alumina impregnada com Biovidro e EDS da superfície.

Conforme análise em EDS, podemos perceber que houve impregnação de material com composição semelhante ao do Biovidro.

As imagens mostram também que o processo de impregnação utilizando gel de biovidro foi eficaz, percebe-se que houve um depósito significativo de material na matriz. Espera-se que com a impregnação de biovidro na matriz cerâmica, o tempo de recuperação do paciente seja reduzido, diminuindo assim, o sofrimento causado na recuperação.

5.CONCLUSÕES

Serão apresentados neste capítulo as principais conclusões do trabalho, enfocando a construção da matriz de alumina e o biovidro.

- ✓ A introdução de Hidróxido de Alumínio para a formação de poros na matriz cerâmica de Alumina mostrou-se eficaz, o que torna seu emprego como material de implante interessante, visto que a porosidade é um diferencial quando o objetivo é o uso em implantes principalmente na área odontológica.
- ✓ Através dos ensaios de caracterização do material, podemos perceber que a porosidade aumenta quando a concentração de Hidróxido de Alumínio cresce, porém quando a proporção de Hidróxido ultrapassa o valor de 20% em volume a matriz perde sua resistência mecânica, tornando-se assim, inviável para a utilização em implantes.
- ✓ Apesar do teste de flexão em 4 pontos mostrar que com o aumento do teor de hidróxido de alumínio e conseqüentemente de porosidade, a carga máxima suportada teve uma perda significativa em comparação com a alumina 100%, mas não comprometendo sua aplicação como biomaterial.
- ✓ Com a composição de Biovidro com base no sistema $\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$, mostrou-se através do teste, em solução SBF, ser compatível para uso em implantes. Os ensaios de caracterização tanto por absorção atômica, quanto por Microscopia Eletrônica de Varredura mostraram que o material poderá ser utilizado como implante.
- ✓ O desenvolvimento do biovidro na forma de gel poderá trazer inúmeros benefícios na questão de impregnação de materiais bioinertes com materiais bioativos, reduzindo o tempo de recuperação do paciente.
- ✓ A incorporação do biovidro na matriz de alumina, pela da introdução do biovidro na forma de gel, mostrou-se eficiente, visto que as imagens de

Microscopia Eletrônica de Varredura apresentaram um material incorporado de maneira homogênea.

- ✓ A utilização de um gel de biovidro traz uma inovação, visto que o processo de impregnação do material encarece e muita das vezes os torna inviável do ponto de vista econômico.
- ✓ Enfim, podemos concluir que o material construído com porosidade controlada, torna-se uma saída para o problema de fixação entre osso/implante devido à formação de um grande volume de poros. A introdução de um material bioativo que favorece a interação osso-implante e por consequente uma recuperação com um tempo menor, trará aos pacientes inúmeras vantagens, pois o tempo de recuperação será menor e menos traumático.

REFERÊNCIAS

- 1- INSTITUTO Brasileiro de Geografia e Estatística: Pirâmide Etária da distribuição da População por sexo, 2010. Disponível em: http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/populacao/projecao_da_populacao/2008/piramide/piramide.shtm. Acesso em: 15/12/2010.
- 2- PRÓTESES no Brasil são para Poucos. Deficiente Ciente. Disponível em: <http://www.deficienteciente.com.br/2009/08/proteses-no-brasil-sao-para-poucos.html>. Acesso em: 12/12/2010.
- 3- HENCH, L. L. ; WILSON, J. **Introduction An Introduction to Bioceramics**. Florida: Hench and Wilson, World Scientific Pubhshmg Co., 1993, v. 1 (Advanced series in bioceramics).
- 4- CALLISTER, JR.; WILLIAM D. **Materials Science and Engineering an Introduction**, New York,1991, John Wiley.
- 5- VAN VLACK, L. H. **Princípios de Ciência dos Materiais** 13 ed. São Paulo, Editora Edgard Blucher, 2000.
- 6- KINGERY, W.D.; BOWEN, H. K.; UHLMANN, D.R. **Introduction to Ceramics**, 2ª ed. New York: John Wiley, 1976.
- 7- HÜBNER, H.; DÖRRE, A. **Alumina** Heidelberg: Springer-Verlag.1984.
- 8- FORTULAN, C. A. **Compósito alumina-zircônia – obtenção através de conformação coloidal e caracterização microestrutural** Pós-doutorado – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, p. 82, 1999.
- 9- HEIMKE, G. Ceramic for osseo-integrated implants **Advanced Ceramic Materials**, v. 2, n. 4, p. 764-770, 1987.
- 10- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT), **NBR ISO – 6474**: Implantes para cirurgia materiais cerâmicos à base de alumina de alta pureza. Rio de Janeiro, 1998.

- 11- SILVA FILHO, E. B.; ALVES, M. C. M.; DA MOTTA, M. Lama Vermelha da Indústria de beneficiamento de alumina: produção, características, disposição e aplicações alternativas **Revista Matéria**, v.12, n. 2, 2007.
- 12- MCCOLM I. J. **Ceramic Science for Materials Technologists** New York : Chapman and Hall, 1983.
- 13- OLIVEIRA, I.R.; PANDOLFELLI, V.C. **Dispersão e Empacotamento de Partículas** São Paulo: Fazendo Arte Editorial, 2000, p. 25-91.
- 14- WEI, WEN-CHENG J.; WANG, SHENG-CHANG; HO, FAN-YUAN, Eletrokinetic Properties of Colloidal Zircônia Powders in Aqueous Suspension, **Journal American Ceramic Society**, v. 82, n. 12, p. 3385-3392, 1999.
- 15- SHAW, DUNCAN J. **Introdução à Química dos Colóides e de Superfícies**, São Paulo: Editora Edgard Blucher, 1975, p. 31-36, 102-152.
- 16- OLIVEIRA, L. G. **Efeito do Processamento nas Propriedades Mecânicas da Alumina Tenacificada por Zircônia Parcialmente estabilizada com Cálcia ou Ítria** Dissertação (Mestrado) - COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2002.
- 17- DUAİLBI, J. F.; ROCHA, J.C. Cerâmicas de alfa Alumina, **Informativo INT**, v. 20, n. 41, p. 19-23, 1988.
- 18- ROCHA, J.C.; DUAİLBI, J.F. Avaliação do Efeito do Sistema Ligante PVA/PEG na microestrutura do Compacto a Verde, Sinterabilidade e Resistência Mecânica da alumina, CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, Vidro e Refratário, 25., 1991. **Anais do XXV**, p. 515-521.
- 19- ALBERO, J.L.A. A Operação de Prensagem: Considerações Técnicas e sua Aplicação Industrial Parte I; O Preenchimento das Cavidades do Molde **Cerâmica Industrial**, 2000.
- 20- TERPSTRA, R.A.; PEX, P.P.A.C.; DE VRIES, A.H. **Ceramic Processing**. New York : Chapman & Hall, 1995. p.174-209.

- 21- ALBERO, J.L.A. A Operação de Prensagem: Considerações Técnicas e sua Aplicação Industrial Parte V; Descrição da Etapa de Prensagem, **Cerâmica Industrial**, 2001.
- 22- ROCHA, J.C. **Produção de Alumina Sinterizada a partir do Pó e Otimização dos Parâmetros de Sinterização para a Máxima Resistência Mecânica**, Dissertação (Mestrado) - IME, Rio de Janeiro, 1981.
- 23- HERZOG, W.; NIGG, B. M. **Biomechanics of the musculo-skeletal system** 2. ed., New York: John Wiley & Sons, 1994.
- 24- HAMIL, J.; KNUTZEN, K.M. **Bases biomecânicas do movimento humano**, São Paulo: Manole, 1999.
- 25- GARNET, L.P.; HIATT, J. L. **Tratado de histologia** Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 2003, Cap. 7.
- 26- JUNQUEIRA, L. C.; CARNEIRO, J. **Histologia Básica** 10^a ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 2004, p. 139.
- 27- RAVAGLIOLI, A.; KRAJEWSKI, A. **Bioceramics Materials, properties, applications**, London: Chapman & Hall, 1992, p. 416.
- 28- CARTER, D. R.; SPENGLER, D. M. Mechanical properties and composition of cortical bone, **Clinical Orthopaedics and Related Research**, n. 135, 1978, p. 192-217.
- 29- HALL, S. **Biomecânica básica** Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 1991, p. 320.
- 30- ERIKSEN, E.F.; VESTERBY, A.; KASSEM, M.; MELSEN, F.; MOSEKILDE, L. Bone remodeling and bone structure, **T.J. Physiology and pharmacology of bone**, Berlim: Springer-Verlang, 1993, Cap. 2, p. 67-109.
- 31- NIGG, B. M.; GRIMSTRON, S. K. **Biomechanics of the musculo-skeletal system**. Chichester: John Wiley, 1994, v.1, Cap. 2, p. 48-78.
- 32- REILLY, D.T.; BURSTEIN, A.H. The elastic and ultimate properties of compact bone tissue. **Journal Biomechanical**, v. 8, p. 393-405, 1975.

- 33- COWIN, S.C. Fabric dependence of an anisotropic strength criterion. **Mech Material**, v. 5, p. 251-260, 1996.
- 34- CAPOZZO, A. **Biocomotion: A century of research using moving pictures**. Roma: Promograph, 1992, p. 89-114.
- 35- BACKAITIS, S. H. **Biomechanics of impact injury and injury tolerances of the extremities**. Estados Unidos: SAE International, 1996, p. 254.
- 36- BORUSZEWSKI, W.; NETO, P.T.; SAITO, T. **Stress distributions in mandibles around osseo-integrated implants, according to the occlusion pattern, using MSC/NASTRAN three-dimensional modeling**. Disponível em: www.mscsoftware.com/support/library/conf/wuc96/04b_boru.pdf. Acesso em: 14 de junho de 2011.
- 37- YANG, S.; YANG, S.F.; DU, Z.H.; LEONG, K.F. The Design of Scaffolds for Use in Tissue Engineering. Part I. Traditional Factors **Tissue Engineering**, v.7, n. 6, p. 679-689, 2001.
- 38- HABAL, M.B.; REDDI, A.H. An update on bone grafting and bone substituting, **Advantage Plast Reconstr Surgical**, v. 3, p. 147-210, 1987.
- 39- BURCHARDT, H.; ENNEKING, W.F. Transplantation of bone **Surgical Clinical North American**, v. 58, p. 403-427, 1978.
- 40- EITEL, F.; SCHENK, R.K.; SCHWEIBERER, L. Corticale Revitalisierung nach Marknagelung na der Hundetibia. **Unfallheilk**, v. 83, p. 202-207, 1980.
- 41- KUSIAK, J. F.; ZINS, J.E.; WHITAKER, L.A. The early revascularisation of membranous bone. **Plastic Reconstr Surgical**, v. 76, p. 510-516, 1985.
- 42- ARDEN, R.L.; BURGIO, D.L. Bone autografting of the craniofacial skeleton: clinical and biological considerations. **American Journal Otolaryngol**, v. 13, p. 328-341, 1992.
- 43- HABAL, M.B. **Bone grafts and bone substitutes**. Philadelphia: Saunders, 1992, p. 6-8.

- 44- GLOWACKI, J. **Bone grafts and bone substitutes**. Philadelphia: Saunders, 1991, p. 84-91.
- 45- SICCA, C. M.; COROTTI, M. V.; SGARBOSA, S. H. P. V.; Avaliação microscópica e bioquímica da resposta celular a enxertos de osso cortical bovino em subcutâneo de ratos: Efeito do tamanho da partícula, **Revista da Faculdade de Odontologia de Bauru**, v.8, n. 2, p.1-10, Jan./Jun., 2000.
- 46- FONSECA, R.J.; DAVIS, W.H. **Reconstructive preprosthetic oral and maxillofac**. Philadelphia: Saunders, 1986, p.347- 428.
- 47- URIST, M.R. Bone: formation by autoinduction. **Science**, v.150, n. 698, p. 893-899, 1965.
- 48- URIST, M.R. **Bone transplants and implants. In: Fundamental and clinical bone physiology**, Lippincott: Philadelphia, 1980, p. 331-368.
- 49- MASTERS, D.H. Implants. Bone and bone substitutes. **Journal of the California Dental Association**, v.16, n. 1, p. 56-65, 1988.
- 50- HERCULIANI, P. P. Tratamento de defeito ósseo perene em calvária de cobaia com membrana de cortical óssea bovina liofilizada associada ou não a enxerto ósseo bovino desmineralizado. **Revista Brasileira de Implantodontia**, v.7, n. 2, p. 7-14, 2000.
- 51- TAGA, R. Evolução de enxertos ósseos autógenos e alógenos colocados em defeitos ósseos de tamanho crítico em calvária de cobaias. **Revista Brasileira de Cirurgia e Implantodontia**, v.7, n. 27, p. 37-44, 2000.
- 52- ZITZMANN, N.U. Resorbable versus nonresorbable membranes in combination with Bio-Oss for guided bone regeneration. **Int. Journal Oral Maxillofacial Implants**, v.12, n. 6, p. 844-852, 1997.
- 53- BURSTEIN, F.D. The use of porous granular hydroxyapatite in secondary orbitocranial reconstruction. **Plastic Reconstruction Surgical**, v.100, n. 4, p. 869-874, 1997.

- 54- DAMIEN, C.J.; PARSONS, J.R. Bone graft and bone graft substitutes: a review of current technology and applications. **Journal Applied Biomaterials**, v. 2, n. 3, p.187-208, 1991.
- 55- JARCHO, M. Calcium phosphates ceramics as hard tissues prosthetics. **Clinical Orthopaedics and Related Research**, v.157, p. 259-278, 1981.
- 56- LAKHWANT, S.; VIPIN, K.; BUDDY, D. R. Generation of porous microcellular 85/15 poly (DL-lactide-co-glycolide) foams for biomedical applications. **Biomaterials**, v. 25, n. 13, p. 2611-2617, 2004.
- 57- WILLIAMS, D. F. Progress in biomaterial engineering: Definition. **Biomaterials** v. 4, Amsterdam: Elsevier, 1987.
- 58- HENCH, L. L. ; WILSON, J. **Introduction An Introduction to Bioceramics**. Florida: Hench and Wilson, World Scientific, 1993, v.1, (Advanced series in bioceramics).
- 59- DAVID, G.C.; BUDDY, D. R. Biomedical surface science: Foundations to frontiers. **Surface Science**, v. 500, n. 1, p. 28-60, 2002.
- 60- CAO, W.; HENCH, L. L. Bioactive Materials. **Ceramics International**, v. 22, n. 6, p. 493-507, 1996.
- 61- MARK, E. S.; MADER, J. N. T.; ANNE, K. C. Molecular Interactions in Biofilms **Chemistry & Biology**, v. 9, n. 8, p. 859-871, 2002.
- 62- DOROZHKINA, E. I.; DOROZHKIN, S.V. Surface mineralisation of hydroxyapatite in modified simulated body fluid (mSBF) with higher amounts of hydrogencarbonate ions. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 210, n. 1, p. 41-48, 2002.
- 63 – GEROS, L. R. Z.; GEROS, L. J. P. **Efeito das condições de precipitação sobre as características físico-químicas da hidroxiapatita**. Dissertação (Mestrado) Universidade Federal de São Carlos, São Carlos SP Brasil, 1995.

- 64- ELLIOTT, J.C.; ANDERSON, P.; GAO, X.J.; WONG, F.S.L.; DAVIS, G.R.; DOWKER, S.E.P. Application of scanning microradiography and X-ray microtomography to studies of bones and teeth. **Journal of X-Ray Science and Technology**, v. 4, n. 2, p. 102-117, 1994.
- 65 – HORCAJADA, P.; RÁMILA, A.; BOULAHYA, K.; CALBET, J. G.; REGÍ, M.V. Bioactivity in ordered mesoporous materials. **Solid State Sciences**, v. 6, n. 11, p. 1295-1300, 1994.
- 66- BROWN, E.M. Physiology and pathophysiology of the extracellular calcium-sensing receptor. **The American Journal of Medicine**, v. 106, n. 2, p. 238-253, 1999.
- 67- WILLIAMS, D. F **Progress in biomaterial engineering: Definition in Biomaterials**. Amsterdam: Elsevier, 1987, v. 4.
- 68- FISHER, J. P.; REDDI, A. H. Functional Tissue Engineering of Bone: Signals and Scaffolds. **Topics in Tissue Engineering**, v.1, cap. 8, 2003.
- 69- WILLIAMS, D. F. **Progress in biomaterial engineering: Definition in Biomaterials**. Amsterdam: Elsevier, 1987, v.4.
- 70- AOKI, H. Hydroxyapatite of Great Promise for Biomaterials. **Transactions of the Japan Welding Research Institute**, v.17, n. 1, p.107-112, 1988.
- 71- HENCH, L. L. An investigation of bonding mechanisms at the interface of ceramic prosthetic materials. **Journal of Biomedical Materials Research**, v. 2, n. 1, p.117-141, 1972.
- 72- PILLIAR, R. M. Porous calcium polyphosphate scaffolds for bone substitute application – in vitro characterization. **Biomaterials**, v. 22, p. 963 – 972, 2001.
- 73- CAPK, G. Chemistry of calcium phosphate bioceramics, In: YAMAMURO, T.; HENCH, L.L.; WILSON, J. **Ed. Handbook on bioactive ceramics**. Boca Raton, FL: CRC Press, v. 2, p. 31, 1990.
- 74- ZAVAGLIA, C. A. **Curso de Introdução à Cerâmicas**. Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica, Unicamp, 2003, Apostila de biocerâmicas.

- 75- CORNELL, C. N.; LANE, J. M. Current Understanding of Osteoconduction in Bone Regeneration. **Clinical Orthopaedics & Related Research: Fracture Healing Enhancement** , v. 355, p. 267-273, 1998.
- 76- NIEDERAUER, G. G.; McGEE, T.D. Evaluation of a bioactive ceramic composite. **Clinical orthopaedics**, v. 334, p. 316-325, 1997.
- 77- BOSE, S. Processing and characterization of porous alumina scaffolds, **Journal of materials science: materials in medicine**, v. 13, p. 23-28, 2002.
- 78- HENCH, L.L. Bioceramics: from concept to clinic. **Americam Ceramic Society – Bulletin**, v. 72, n. 4, p. 93-98, 1993.
- 79- ZAVAGLIA, C. A. **Aplicações de biocerâmica em próteses ortopédicas**, Tese (Livre docência), UNICAMP, Campinas, 1993.
- 80- MATSUNO, L. Sintering of zirconia coated hydroxyapatite particles. **Journal of the Ceramic Society of Japan**, v. 104, p. 942-945, 1996.
- 81- HULBERT, S. F.; COOKE, F. W. J. **Biomedical Materials Research**, v. 4, n. 1, 1970.
- 82- BURELLI, S. Mechanical properties of flo-deflocculated and milled powders in the $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_3$ (CeO_2) system. **J. of Materials Science**, v.33, p. 441-444, 1988.
- 83- GOMIDE, V. S.; ZAVAGLIA, C. A. C., Estudo da porosidade do compósito zircônia – hidroxiapatita através da análise por MEV para aplicação em implante craniomaxilofacial. In: CONGRESSO LATINO AMERICANO DE ÓRGÃOS ARTIFICIAIS E BIOMATERIAIS, 3, 2004.
- 84- LEON, Y.; LEON, C. A. New perspectives in mercury porosimetry. **Advantage Colloid Interface Science**, p. 76-77 e 341 – 372, 1998.
- 85- KUBOKI, Y. BMP-induced osteogenesis on the surface of hidroxiapatite with geometrically feasible and non feasible structures: topology of osteogenesis. **Journal of Biomedical Materials Research**, v. 39, n. 2, p. 190-199, 1998.

- 86- KAWACHI, E. Y.; BERTRAN, C. A.; REIS, R. R.; ALVES, O. L. Biocerâmicas tendências e perspectivas. **Química Nova**, v. 23, n. 4, p. 518-522, 2000.
- 87- HENCH, L. L.; ETHRIDGE, E. C. **Biomaterials: an interfacial approach**, New York: Academic Press, 1982, p. 3.
- 88- LIU , D. M. Influence of porosity and pore size on the compressive strength of porous hydroxyapatite ceramic. **Ceramics internacional**, v. 23, p. 135-139, 1997.
- 89- KLAWITER, E. C. An evaluation of bone growth into porous high density polyethylene. **Journal of Biomedical Materials Research**, v. 10, p. 311-321, 1976.
- 90- HULBERT, S. F.; KLAWITTER, J. J.; LEONARD, R. B. Influence of porosity and pore size on the compressive strength of porous hydroxyapatite ceramic. **Ceramics in Severe Environments**, New York: Plenum Press, 1971, p.417.
- 91- HUEC, J. C. L.; SCHAEVERBEKE, T.; CLEMENT, D.; FABER, J.; REBELLER, A. L. Influence of Porosity on the Mechanical Resistance of Hydroxyapatite Ceramics under Compressive Stress. **Biomaterials**, v.16, p.113-118, 1995.
- 92- BINNER, J.; SAMBROOK, R. **Ceramic Foams – Processing and application as filters interpenetrating composites and biomedical materials**. Disponível em <azom.com/details.asp?ArticleID=1869>. Acesso em: 18 maio 2011.
- 93- HULBERT, S. F. **Ceramics in clinical application: past, present and future**, The Netherlands, Elsevier Amsterdam, 1987, p. 189-213.
- 94- SIMSKE, **Material science fórum**, v. 250, p.151, 1997.
- 95- RAMAY, H.; ZANG, M. Preparation of porous hydroxyapatite scaffolds by combination of the gel-casting and polymer sponge methods. **Biomaterials**, v. 24, n. 29, p. 3293-3302, 2003.
- 96- GREENLEE, T. K. Glass-ceramic bone implants, a light microscopic study, In: Investigation of bonding mechanisms at the interface of a prosthetic material. Florida: University of Florida, 1971, p. 26-35.

- 97- HENCH, L.L. **An investigation of bonding mechanisms at the interface of a prosthetic material**, Florida: University of Florida, 1973, p. 21-83.
- 98- HENCH, L.L. **Interfacial behavior of ceramics implantes**. Florida: Gaithersburg, v. 19, 1975.
- 99- YAMAMURO, T. Y.; HENCH, L.L.; WILSON, J. **CRC Handbook of bioactive ceramics Bioactive glasses and glass-ceramics**. Boca Raton, Florida: CRC Press, 1990. v. 1, p. 4.
- 100- SMITH, D. C. **Composition and characteristics of dental cements Biocompatibility of dental materials**. Flórida: CRC Press, 1982, v. 2, p. 143-199.
- 101- HENCH, L.L. **An investigation of bonding mechanisms at the interface of a prosthetic material**. Florida: University of Florida, 1974, p. 24-117.
- 102- HENCH, L. L. **Interfacial behavior of ceramics implantes**. Gaithersburg: National Bureal of standards Spec, 1975. v. 19.
- 103- DEE, K. C. Conditions with promote mineralization at the bone-implante interface: a model in vitro study. **Biomaterials**, v. 17, n. 2, p. 209-215, 1996.
- 104- HENCH, L.L. U.S. Army Research and development command, **Contract No. DADA17-70-C-0001**, Florida: University of Florida, Gainesville, 1970.
- 105- PAJAMAKI, K. J. J.; LINDHOLM, T.S.; ANDERSSONOH, V., YLI-URPO, A., HAPPONEN, R.P. Bioactive glass and glass ceramic coated hip endoprosthesis: Experimental study in rabbit. **Journal of Materials Science Materials in Medicine**, v. 6, n. 1, p. 14-18, 1995.
- 106- DEMIRKIRAN, H.; MOHANDAS, A.; DOHI, M.; FUENTES, A.; NGUYEN, K.; ASWATH, P. Bioactivity and mineralization of hydroxyapatite with bioglass as sintering aid and bioceramics with $\text{Na}_3\text{Ca}_6(\text{PO}_4)_5$ and $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_2\text{SiO}_4$ in a silicate matrix. **Materials Science and Engineering**, p. 263–272, 2010.
- 107- HEIKKILA, J. T.; AHO, A.J.; KANGASNIEMI, A. Polymethylmetha- crylate composites: disturbed bone formation at the surface of bioactive glass and hydroxyapatite. **Biomaterials**, v. 17, n. 18, p. 1775-1860, 1996.

- 108- OONISHI, H.; KUSHITANI, S.; YASUKAWA, E. Particulate bioglass compared with hydroxyapatite as a bone graft substitute. **Clinical orthopaedics**, v. 334, p. 316-325, 1997.
- 109- TURUNEM T. A effect of bioactive glass granules and polytetrafluoroethylene membrane on repair of cortical bone defect. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, v. 6, n. 11, p. 639-641, 1995.
- 110- TURUNEM T. Bioactive glass granules and polytetrafluoroethylene membrane in the repair of bone defects adjacent to titanium and bioactive glass implants. **Journal of Materials Science : Materials in Medicine**, v. 9, n. 7, p. 403-407, 1998.
- 111- HENCH, L. L. Bioceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, v.81, n. 7, p.1705-1733, 1998.
- 112- REYES, L. C. V. **Aplicação de um vidro bioativo em tíbias de coelhos**. São Carlos. Inter unidades Bioengenharia. Universidade Estadual de São Paulo, 2000, p. 91.
- 113- HENCH, L.L. Bioceramics: Material Characteristics Versus in Vivo Behavior. **Annals of the New York Academy of Sciences**, v. 523, n. 1, p. 54–71, 1988.
- 114- GROSS, U. The Response of Bone to Surface Active Glass/Glass-Ceramics. **CRC Critical Reviews in Biocompatibility**, v. 4, n. 2, 1988.
- 115- RAVAGLIOLI, A.; KRAJEWSKI, A.; BIASINI, V.; MARTINETTI, R.; MANGANO, C.; VENINI, G. Interface between hydroxyapatite and mandibular human bone tissue. **Biomaterials**, v. 13, p. 162-167, 1992.
- 116- BOSE, S. Processing and characterization of porous alumina scaffolds. **Journal of materials science: materials in medicine**, v. 13, p. 23-28. 2002.
- 117- PILLIAR, R.; FILIAGGI, M. M.J.; WELLS, J.D.; GRYNPAS, M.D.; KANDEL, R.A. Porous calcium polyphosphate scaffolds for bone substitute application – in vitro characterization. **Biomaterials**, v. 22, p. 963 – 972, 2001.

- 118 – CHEN, Q. Z.; THOMPSON, I. D.; BOCCACCINI, A.R. 45S5 Bioglass® - derived glass-ceramic scaffolds for bone tissue engineering. **Biomaterials**, v. 27, p. 2414-2425, 2006.
- 119- TAMAI, A.; Myoui, T.; Tomita, T.; Nakase, J.; Tanaka; Ochi, T. Novel hydroxyapatite ceramics with an interconnective porous structure inhibit superior osteoconduction in vivo. **Journal Biomedical Material Res**, n. 59, p. 110-117, 2002.
- 120 - MARQUES, P.A.A.P; SERRO, A.P.; SARAMAGO, B.J.; FERNANDES, A.C.; MAGALHÃES, M.C.F.; CORREIA, R.N. Mineralisation of two phosphate ceramics in HBSS: role of albumin. **Biomaterials**, v. 24, n. 3, p. 451-460, 2003.
- 121 –KIZUKI, T.; OHGAKI, M.; KATSURA, M.; NAKAMURA, S.; HASHIMOTO, K.; TODA, Y.; UDAGAWA, S.; YAMASHITA, K. Effect of bone-like layer growth from culture medium on adherence of osteoblast-like cells. **Biomaterials**, v. 24, n. 6, p. 941-947, 2003.
- 122- KASUGA, T.; KONDO, H.; NOGAMI, M. Apatite formation on TiO₂ in simulated body fluid. **Journal of Crystal Growth**, v. 235, n. 1-4, p. 235-240, 2002.
- 123- JUN, S.; CHOI, M.; RYU, S.; LEE, H.; RYOO, R. Ordered mesoporous carbon molecular sieves with functionalized surfaces. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 146, p. 37-40, 2003.
- 124- QIU, F.; KANO, Y.; YAO, X. Elucidation of the bioactive constituents in traditional Chinese medicine Mori Cortex. **Studies in Plant Science**, v. 6, p. 281-289, 1999.
- 125- FONTES, S.R.; QUEIROZ, V. M. S.; LONGO, E.; ANTUNES, M. V. Tubular microporous alumina structure for demulsifying vegetable oil/water emulsions and concentrating macromolecular suspensions. **Separation and Purification Technology**, v. 44, n. 3, p. 235-241, 2005.

- 126 - BARRÈRE, F.; LAYROLLE, P.; BLITTERSWIJK, C.A.V.; GROOT, K., Biomimetic calcium phosphate coatings on $\text{Ti}_6\text{Al}_4\text{V}$: a crystal growth study of octacalcium phosphate and inhibition by Mg^{2+} and HCO_3^- . **Bone**, v. 25, n. 2, p. 107S-111S, 1999.
- 127- LU, X.; LENG, Y. Theoretical analysis of calcium phosphate precipitation in simulated body fluid. **Biomaterials**, v. 26, n. 10, p. 1097-1108, 2005.
- 128- BASTOS, I.N.; PLATT, G.M.; SOARES, G.A. Thermodynamics study of simplified SBF solutions. In: CONGRESSO LATINO-AMERICANO DE ÓRGÃOS ARTIFICIAIS E BIOMATERIAIS, 4, 2005.
- 129- LI, F.; FENG, Q.L.; CUI, F.Z. A simple biomimetic method for calcium phosphate coating. **Surface & Coatings Technology**, v. 154, n. 1, p. 88-93, 2005.
- 130- MULLER, L.; MULLER, F.A. Preparation of SBF with different HCO_3^- content and its influence on the composition of biomimetic apatites, **Acta Biomaterialia**, v. 2, n. 2, p. 181-189, 2006.
- 131- LU, X.; LENG, Y. TEM study of calcium phosphate precipitation on bioactive titanium surfaces. **Biomaterials**, v. 25, n. 10, p. 1779-1786, 2004.
- 132- KOKUBO, T.; KIM, H.M.; KAWASHITA, M. What kinds of materials exhibit bone-bonding? **Bone Engineering**, p.190, 2000.
- 133- ANDRADE, M.C, **Nucleação e crescimento de hidroxiapatita em titânio**. Tese (Doutorado) - COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, Brasil, 1999.
- 134- FENG, Q.L.; WANG, H.; CUI, F.Z. Controlled crystal growth of calcium phosphate on titanium surface by NaOH-treatment. **Journal of Crystal Growth**, v. 200, n. 3-4, p. 550-557, 1999.
- 135- LEE, B.H.; KIM, Y.D.; LEE, K.H. XPS study of bioactive graded layer in Ti-In-Nb-Ta alloy prepared by alkali and heat treatments. **Biomaterials**, v. 24, n. 13, p. 2257-2266, 2003.

- 136- JONASOVA, L.; MULLER, F.A.; HELEBRANT, A. Biomimetic apatite formation on chemically treated titanium. **Biomaterials**, v. 25, n. 7-8, p. 1187-1194, 2004.
- 137- WANG, C.X.; WANG, M.; ZHOU, X. Nucleation and growth of apatite on chemically treated titanium alloy: an electrochemical impedance spectroscopy study. **Biomaterials**, v. 24, n. 18, p. 3069-3077, 2003.
- 138- KIM, H.M.; SASAKI, Y.; SUZUKI, J. Mechanical properties of bioactive titanium metal prepared by chemical treatment. **Key Engineering Materials**, v. 192, p. 227-230, 2000.
- 139- VERICIK, L.C.O. **Estudo do recobrimento de hidroxiapatita sobre superfície de Ti c.p. e liga Ti-Al-4V, sem e com deposição de TiO₂ por plasma-spray**, Tese (Doutorado) - Universidade Estadual Paulista, Araraquara, São Paulo, Brasil, 2004.
- 140- LISTE, S.; GONZALEZ, P.; SERRA, J. **In vitro test of bioactive glasses**. Sorrento: The role of the acellular solution volume, 2005.
- 141- SERRO, A.P.; SARAMAGO, B. Influence of sterilization on the mineralization of titanium implants induced by incubation in various biological model fluids, **Biomaterials**, v. 24, n. 26, p. 4749-4760, 2003.
- 142- XIN, R.; LENG, Y.; CHEN, J. A comparative study of calcium phosphate formation on bioceramics in vitro and in vivo, **Biomaterials**, v. 26, n. 33, p. 6477-6486, 2005.
- 143- SELECTED POWDER DIFFRACTION DATA. **Metal & Alloys Data Book** v. 1, First Edition, p. 299, 1978.
- 144- CHARSELEY, E.L.; QARRINGTON, S.B. Thermal Analysis Techniques & Applications, Cambridge, **The Royal Society of Chemistry**, 1992, p. 17.
- 145- FILHO, V. F. N. **Fluorescência de raios X por reflexão total: fundamento e aplicações**. Piracicaba: CENA/USP, pág. 93, 1997.

- 146- GOLDSTEIN, J.I.; NEWBURY, D. E.; ECHIL, P; JOY, D.C.; ROMIG, JR. A.D.; LYMAN, C.E.; FIORI, C. **Lifshin E. Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis**. New York: Plenum Press, 1992.
- 147- DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. **Microscopia Eletrônica de Varredura: Aplicações e Preparação de Amostras : Materiais Poliméricos, Metálicos e Semicondutores**. Porto Alegre: EDIPUCRS, 2007.
- 148- ANDRADE, M. C. **Nucleação e Crescimento de Hidroxiapatita em Titânio**. Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Rio de Janeiro, 1999.
- 149- ISO FDIS 23317, Implants for surgery - In vitro evaluation for apatite-forming ability of implant materials, 2005.
- 150- APARECIDA, A. H.; GUASTALDI, A. C. Desenvolvimento e Caracterização de Suportes Porosos de Polietileno de Ultra Alto Peso Molecular (PEUAPM) para Utilização como Biomaterial para Reposição e Regeneração Óssea. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 18, n. 4, p. 277-280, 2008.
- 151- SAIZ, E.; GREMILLARD, L.; MENENDEZ, G.; MIRANDA, P.; GRYN, K.; TOMSIA; A.P. Preparation of porous hydroxyapatite scaffolds **Materials Science and Engineering: C**, v. 27, n. 3, p. 546-550, 2007.
- 152- SIQUEIRA, RENATO LUIZ; ZANOTTO, EDGAR DUTRA Biosilicato®: Histórico de uma Vitrocerâmica Brasileira de Elevada Bioatividade, **Quim. Nova**, v. 34, N. 7, p. 1231-1241, 2011.

ANEXO – A

Os cálculos abaixo referem-se à massa de material necessário para preparo da matriz de Alumina com Hidróxido de Alumínio. Foram realizados com base para 100 mL de produto.

a) Cálculo da porcentagem em volume:

1- Para 100 mL contendo 100% Alumina e 0% de Hidróxido de Alumínio.

$$d = \frac{m}{v} \rightarrow m = d \cdot v \rightarrow m = 3,98 \cdot 100 \rightarrow m = 398,0 \text{ g de Al}_2\text{O}_3.$$

$$\rightarrow m = d \cdot v \rightarrow m = 2,42 \cdot 0 \rightarrow m = 0,0 \text{ g de Al(OH)}_3.$$

2- Para 100 mL contendo 90% Alumina e 10% de Hidróxido de Alumínio.

$$d = \frac{m}{v} \rightarrow m = d \cdot v \rightarrow m = 3,98 \cdot 90 \rightarrow m = 358,2 \text{ g de Al}_2\text{O}_3.$$

$$\rightarrow m = d \cdot v \rightarrow m = 2,42 \cdot 10 \rightarrow m = 24,2 \text{ g de Al(OH)}_3.$$

3- Para 100 mL contendo 80% Alumina e 20% de Hidróxido de Alumínio.

$$d = \frac{m}{v} \rightarrow m = d \cdot v \rightarrow m = 3,98 \cdot 80 \rightarrow m = 318,4 \text{ g de Al}_2\text{O}_3.$$

$$\rightarrow m = d \cdot v \rightarrow m = 2,42 \cdot 20 \rightarrow m = 48,4 \text{ g de Al(OH)}_3.$$

4- Para 100 mL contendo 70% Alumina e 30% de Hidróxido de Alumínio.

$$d = \frac{m}{v} \rightarrow m = d \cdot v \rightarrow m = 3,98 \cdot 70 \rightarrow m = 278,6 \text{ g de Al}_2\text{O}_3.$$

$$\rightarrow m = d \cdot v \rightarrow m = 2,42 \cdot 30 \rightarrow m = 72,6 \text{ g de Al(OH)}_3.$$

5- Para 100 mL contendo 50% Alumina e 50% de Hidróxido de Alumínio.

$$d = \frac{m}{v} \rightarrow m = d \cdot v \rightarrow m = 3,98 \cdot 50 \rightarrow m = 199,0 \text{ g de Al}_2\text{O}_3.$$

$$\rightarrow m = d \cdot v \rightarrow m = 2,42 \cdot 50 \rightarrow m = 121,0 \text{ g de Al(OH)}_3.$$

b) Cálculo da porcentagem em massa contido em 100 mL de mistura.

1- Para mistura em volume de 100% Alumina e 0% de Hidróxido de Alumínio.
Massa total = 398,0 g
Como 100% é de Alumina, então a porcentagem em massa de Alumina será de 398,0 gramas.

2- Para mistura em volume de 90% Alumina e 10% de Hidróxido de Alumínio.
Massa total = 382,4 g
% em massa Al_2O_3 = 93,7%
% em massa $\text{Al}(\text{OH})_3$ = 6,3%

3- Para mistura em volume de 80% Alumina e 20% de Hidróxido de Alumínio.
Massa total = 366,8 g
% em massa Al_2O_3 = 86,8 %
% em massa $\text{Al}(\text{OH})_3$ = 13,2 %

4- Para mistura em volume de 70% Alumina e 30% de Hidróxido de Alumínio.
Massa total = 351,2 g
% em massa Al_2O_3 = 79,3 %
% em massa $\text{Al}(\text{OH})_3$ = 20,7 %

5- Para mistura em volume de 50% Alumina e 50% de Hidróxido de Alumínio.
Massa total = 320 g
% em massa Al_2O_3 = 62,2 %
% em massa $\text{Al}(\text{OH})_3$ = 37,8 %

ANEXO – B

Os dados da Tabela abaixo são referentes às medidas dos corpos de prova a verde, bem como sua massa antes da sinterização.

Amostras	Massa (g)	Comprimento (mm)	Largura (mm)	Altura (mm)
A ₁	5,0012	65,40	6,42	6,18
A ₂	4,9256	65,43	6,27	6,19
A ₃	4,9408	65,45	6,43	6,19
A ₄	4,9544	65,47	6,19	6,12
A ₅	4,9195	65,49	6,27	6,15
A10H ₁	4,9864	65,48	6,19	6,49
A10H ₂	4,9451	65,54	6,38	6,17
A10H ₃	4,9579	65,53	6,05	6,15
A10H ₄	4,9577	65,52	6,45	6,15
A10H ₅	5,0080	65,48	6,21	6,26
A20H ₁	4,9535	65,50	6,19	6,25
A20H ₂	4,9703	65,55	6,25	6,30
A20H ₃	4,9145	65,54	6,25	6,31
A20H ₄	4,9589	65,55	6,55	6,35
A20H ₅	4,9605	65,56	6,03	6,35
A30H ₁	4,9916	65,64	6,29	6,29
A30H ₂	4,9676	65,65	6,30	6,32
A30H ₃	4,9525	65,63	6,28	6,38
A30H ₄	4,9601	65,63	6,21	6,31
A30H ₅	5,0031	65,65	6,29	6,32
A50H ₁	4,9756	65,69	6,23	6,20
A50H ₂	4,9438	65,68	6,34	6,45
A50H ₃	4,9295	65,67	6,24	6,35
A50H ₄	4,9315	65,70	6,28	6,38
A50H ₅	4,9354	65,68	6,34	6,49

Após a pré sinterização (1000 °C), os corpos de prova foram medidos e pesados novamente, o resultado encontra-se na Tabela abaixo.

Amostras	Massa (g)	Comprimento (mm)	Largura (mm)	Altura (mm)
A ₁	4,8831	65,01	6,35	6,13
A ₂	4,8954	65,07	5,91	6,11
A ₃	4,9116	65,02	6,37	6,10
A ₄	4,9207	65,11	6,13	6,10
A ₅	4,8910	65,14	6,21	6,11
A10H ₁	4,8365	64,88	6,09	6,08
A10H ₂	4,8583	64,98	6,32	6,10
A10H ₃	4,8705	65,13	6,00	6,11
A10H ₄	4,8708	64,92	6,35	6,11
A10H ₅	4,9177	64,96	6,15	6,09
A20H ₁	4,8123	64,98	6,09	6,10
A20H ₂	4,8249	64,83	5,64	6,04
A20H ₃	4,7571	64,91	6,16	6,04
A20H ₄	4,8180	64,93	6,07	6,03
A20H ₅	4,8186	65,04	5,89	6,09
A30H ₁	-----	-----	-----	-----
A30H ₂	-----	-----	-----	-----
A30H ₃	-----	-----	-----	-----
A30H ₄	-----	-----	-----	-----
A30H ₅	-----	-----	-----	-----
A50H ₁	-----	-----	-----	-----
A50H ₂	-----	-----	-----	-----
A50H ₃	-----	-----	-----	-----
A50H ₄	-----	-----	-----	-----
A50H ₅	-----	-----	-----	-----

Após a sinterização (1550 °C), as amostras foram novamente pesadas e medidas, os resultados encontram-se na Tabela abaixo:

Amostras	Massa (g)	Comprimento (mm)	Largura (mm)	Altura (mm)
A ₁	4,7104	65,01	5,03	5,11
A ₂	4,7332	65,07	4,98	5,05
A ₃	4,6158	65,02	4,96	5,16
A ₄	4,6865	65,11	5,02	5,22
A ₅	4,6916	65,14	4,92	4,96
A10H ₁	4,7525	53,07	5,09	5,22
A10H ₂	4,7432	52,98	4,98	5,17
A10H ₃	4,7254	53,04	4,76	5,00
A10H ₄	4,7888	52,91	5,06	5,14
A10H ₅	4,8244	53,01	5,05	5,14
A20H ₁	4,8235	52,62	6,09	6,10
A20H ₂	4,7466	52,80	5,64	6,04
A20H ₃	4,7884	52,76	6,16	6,04
A20H ₄	4,7624	52,69	6,07	6,03
A20H ₅	4,7515	52,61	5,89	6,09
A30H ₁	----	----	----	----
A30H ₂	----	----	----	----
A30H ₃	----	----	----	----
A30H ₄	----	----	----	----
A30H ₅	----	----	----	----
A50H ₁	----	----	----	----
A50H ₂	----	----	----	----
A50H ₃	----	----	----	----
A50H ₄	----	----	----	----
A50H ₅	----	----	----	----

Tabela com a variação de massa do corpo: verde, tratado a 1000 °C e 1550 °C.

Amostras	Massa (g) verde	Massa (g) 1000 °C	Massa (g) 1550 °C	Δm (g)
A ₁	5,0012	4,8831	4,8235	0,1777
A ₂	4,9256	4,8954	4,7466	0,1790
A ₃	4,9408	4,9116	4,7884	0,1524
A ₄	4,9544	4,9207	4,7624	0,1920
A ₅	4,9195	4,8910	4,7515	0,1680
A10H ₁	4,9864	4,8365	4,7525	0,2339
A10H ₂	4,9451	4,8583	4,7432	0,2019
A10H ₃	4,9579	4,8705	4,7254	0,2325
A10H ₄	4,9577	4,8708	4,7888	0,1689
A10H ₅	5,0080	4,9177	4,8244	0,1836
A20H ₁	4,9535	4,8123	4,7104	0,2431
A20H ₂	4,9703	4,8249	4,7332	0,2371
A20H ₃	4,9145	4,7571	4,6158	0,2987
A20H ₄	4,9589	4,8180	4,6865	0,2724
A20H ₅	4,9605	4,8186	4,6916	0,2689
A30H ₁	4,9916	-----	-----	-----
A30H ₂	4,9676	-----	-----	-----
A30H ₃	4,9525	-----	-----	-----
A30H ₄	4,9601	-----	-----	-----
A30H ₅	5,0031	-----	-----	-----
A50H ₁	4,9756	-----	-----	-----
A50H ₂	4,9438	-----	-----	-----
A50H ₃	4,9295	-----	-----	-----
A50H ₄	4,9315	-----	-----	-----
A50H ₅	4,9354	-----	-----	-----

Tabela com a variação do comprimento do corpo: verde, tratado a 1000 °C e 1550 °C.

Amostras	Comprimento (mm) verde	Comprimento (mm) 1000 °C	Comprimento (mm) 1550 °C	Δc (mm)
A ₁	65,40	65,01	65,01	0,39
A ₂	65,43	65,07	65,07	0,36
A ₃	65,45	65,02	65,02	0,43
A ₄	65,47	65,11	65,11	0,36
A ₅	65,49	65,14	65,14	0,35
A10H ₁	65,48	64,88	53,07	12,41
A10H ₂	65,54	64,98	52,98	12,56
A10H ₃	65,53	65,13	53,04	12,49
A10H ₄	65,52	64,92	52,91	12,61
A10H ₅	65,48	64,96	53,01	12,47
A20H ₁	65,50	64,98	52,62	12,88
A20H ₂	65,55	64,83	52,80	12,75
A20H ₃	65,54	64,91	52,76	12,78
A20H ₄	65,55	64,93	52,69	12,86
A20H ₅	65,56	65,04	52,61	12,95
A30H ₁	65,64	-----	-----	-----
A30H ₂	65,65	-----	-----	-----
A30H ₃	65,63	-----	-----	-----
A30H ₄	65,63	-----	-----	-----
A30H ₅	65,65	-----	-----	-----
A50H ₁	65,69	-----	-----	-----
A50H ₂	65,68	-----	-----	-----
A50H ₃	65,67	-----	-----	-----
A50H ₄	65,70	-----	-----	-----
A50H ₅	65,68	-----	-----	-----

Tabela com a variação da largura do corpo: verde, tratado a 1000 °C e 1550 °C.

Amostras	Largura (mm) verde	Largura (mm) 1000 °C	Largura (mm) 1550 °C	ΔL (mm)
A ₁	6,42	6,35	5,03	1,39
A ₂	6,27	5,91	4,98	1,29
A ₃	6,43	6,37	4,96	1,47
A ₄	6,19	6,13	5,02	1,17
A ₅	6,27	6,21	4,92	1,35
A10H ₁	6,19	6,09	5,09	1,10
A10H ₂	6,38	6,32	4,98	1,40
A10H ₃	6,05	6,00	4,76	1,29
A10H ₄	6,45	6,35	5,06	1,39
A10H ₅	6,21	6,15	5,05	1,16
A20H ₁	6,19	6,09	6,09	0,10
A20H ₂	6,25	5,64	5,64	0,61
A20H ₃	6,25	6,16	6,16	0,09
A20H ₄	6,55	6,07	6,07	0,48
A20H ₅	6,03	5,89	5,89	0,14
A30H ₁	6,29	-----	-----	-----
A30H ₂	6,30	-----	-----	-----
A30H ₃	6,28	-----	-----	-----
A30H ₄	6,21	-----	-----	-----
A30H ₅	6,29	-----	-----	-----
A50H ₁	6,23	-----	-----	-----
A50H ₂	6,34	-----	-----	-----
A50H ₃	6,24	-----	-----	-----
A50H ₄	6,28	-----	-----	-----
A50H ₅	6,34	-----	-----	-----

Tabela com a variação da altura do corpo: verde, tratado a 1000 °C e 1550 °C.

Amostras	Altura (mm) verde	Altura (mm) 1000 °C	Altura (mm) 1550 °C	ΔA (mm)
A ₁	6,18	6,13	5,11	1,07
A ₂	6,19	6,11	5,05	1,14
A ₃	6,19	6,10	5,16	1,03
A ₄	6,12	6,10	5,22	0,90
A ₅	6,15	6,11	4,96	1,19
A10H ₁	6,49	6,08	5,22	1,27
A10H ₂	6,17	6,10	5,17	1,00
A10H ₃	6,15	6,11	5,00	1,15
A10H ₄	6,15	6,11	5,14	1,01
A10H ₅	6,26	6,09	5,14	1,12
A20H ₁	6,25	6,10	6,10	0,15
A20H ₂	6,30	6,04	6,04	0,26
A20H ₃	6,31	6,04	6,04	0,27
A20H ₄	6,35	6,03	6,03	0,32
A20H ₅	6,35	6,09	6,09	0,26
A30H ₁	6,29	-----	-----	-----
A30H ₂	6,32	-----	-----	-----
A30H ₃	6,38	-----	-----	-----
A30H ₄	6,31	-----	-----	-----
A30H ₅	6,32	-----	-----	-----
A50H ₁	6,20	-----	-----	-----
A50H ₂	6,45	-----	-----	-----
A50H ₃	6,35	-----	-----	-----
A50H ₄	6,38	-----	-----	-----
A50H ₅	6,49	-----	-----	-----