



INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

Influência do titanato de neodímio na microestrutura, propriedades mecânicas e bioatividade de cerâmicas de alumina

PAULA CRUZ MENDES SILVA

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Grau de Mestre em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear - Materiais

**Orientadora:
Profa. Dra. Cecilia Chaves Guedes e Silva**

**São Paulo
2022**

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

**Influência do titanato de neodímio na microestrutura, propriedades
mecânicas e bioatividade de cerâmicas de alumina**

Versão Corrigida

Versão Original Disponível no IPEN

PAULA CRUZ MENDES SILVA

Dissertação apresentada como parte
dos requisitos para obtenção do Grau
de Mestre em Ciências na Área de
Tecnologia Nuclear - Materiais

Orientadora:

Profa. Dra. Cecilia Chaves Guedes e Silva

São Paulo

2022

Fonte de Financiamento: FAPESP

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Como citar:

CRUZ MENDES SILVA, P. . ***Influência do titanato de neodímio na microestrutura, propriedades mecânicas e bioatividade de cerâmicas de alumina.*** 2022. 79 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN, São Paulo. Disponível em: <<http://repositorio.ipen.br/>> (data de consulta no formato: dd/mm/aaaa)

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de geração automática da Biblioteca IPEN, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Cruz Mendes Silva, Paula
Influência do titanato de neodímio na microestrutura, propriedades mecânicas e bioatividade de cerâmicas de alumina / Paula Cruz Mendes Silva; orientadora Cecília Chaves Guedes e Silva . -- São Paulo, 2022.
79 f.
Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Nuclear (Materiais) -- Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2022.
1. Alumina. 2. Titanato de neodímio. 3. Sinterização . 4. Propriedades mecânicas . 5. Bioatividade. I. Chaves Guedes e Silva , Cecília , orient. II. Título.

AGRADECIMENTOS

- ❖ À minha Orientadora, Profa. Dra. Cecília Chaves Guedes e Silva pela oportunidade que me concedeu, por todo o incentivo, apoio, paciência, orientação e dedicação na realização deste trabalho.
- ❖ Ao colega do Laboratório de Materiais Multifuncionais, Guilherme de Castro Barravieira, pelo companheirismo e valorosa companhia no laboratório e nas disciplinas.
- ❖ Ao Centro de Processamento de Pós, e principalmente o Mestre Thiago dos Santos Ferreira, que sempre esteve disposto a qualquer ajuda que fosse necessária, a ajuda no manuseio dos equipamentos e fornos, e todas as sinterizações realizadas.
- ❖ Ao Dr. Flavio Machado de Souza Carvalho do Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo (IGC/USP), pela realização das análises de difração de raios X e pelas orientações que auxiliaram muito durante a pesquisa.
- ❖ Ao Laboratório de Microscopia do CCTM, pela utilização do Microscópio Eletrônico de Varredura, e ao Dr. Glauson Aparecido Ferreira Machado pela realização das análises químicas por espectroscopia por dispersão de elétrons, e ao Mestre Mariano Castagnet pela utilização do microscópio óptico.
- ❖ Ao Dr. Eguiberto Galego e à Dra. Marilene Morelli Serna pela realização das análises de granulometria e fluorescência de raios X e à Dra. Ivana Conte Consentino pelas análises de BET.
- ❖ À Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, pela colaboração e o uso do equipamento para as medidas de dureza e tenacidade á fratura das amostras.
- ❖ Ao Centro de Ciências e Tecnologia dos Materiais (CCTM) do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN) e à Universidade de São Paulo (USP), pela infraestrutura concedida para o desenvolvimento deste projeto
- ❖ A CNPq pelo apoio financeiro.
- ❖ A todos que contribuíram para a realização deste trabalho.

RESUMO

SILVA, P. C. M. *Influência do titanato de neodímio na microestrutura, propriedades mecânicas e bioatividade de cerâmicas de alumina*. **Dissertação** (Mestrado em Tecnologia Nuclear) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN – CNEN/SP. São Paulo.

A utilização de materiais cerâmicos na biomedicina tem se destacado devido as suas propriedades químicas e mecânicas e ausência de toxicidade, sendo a alumina uma das biocerâmicas mais utilizadas, principalmente na fabricação de próteses para substituições de quadril e joelhos, reconstrução maxilofacial. Com o objetivo de controlar a microestrutura, densificação, propriedades mecânicas e acelerar a osteointegração de biocerâmicas de alumina, aditivos óxidos e não óxidos têm sido adicionados durante sua síntese ou processamento. O presente trabalho visa avaliar o efeito da adição do $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, sobre a densificação, propriedades mecânicas e bioatividade *in vitro*, em cerâmicas de alumina. Os resultados mostraram que a adição do composto $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, favoreceu a densificação da alumina durante o processo de sinterização a temperaturas relativamente baixas, 1500 e 1550°C/1h. Valores de densidade relativa acima de 95% foram alcançados, observando-se uma tendência no aumento na densificação com o aumento no teor do composto. As micrografias eletrônicas de varredura por elétrons retroespalhados, mostraram que todas as amostras desenvolveram uma microestrutura caracterizada por matriz de alumina, com grãos alongados além de fases secundárias, identificadas por difração de raios X como, $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, $\text{Nd}_{1,65}\text{Al}_{23,43}\text{O}_{38}$ e $\text{Al}_{0,1}\text{Nd}_{0,7}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_3$. Os dados obtidos para os valores de tenacidade à fratura e dureza, foram similares em ambas as temperaturas de sinterização, embora tenha sido observado uma tendência no decréscimo dos valores, com o aumento do teor de $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. A partir das análises de reatividade *in vitro* por imersão em *Simulated Body Fluid* (SBF), foi possível observar que houve nucleação de cristais de fosfato de cálcio em todas as amostras a partir do 3º dia de imersão, e que quanto maior a quantidade de $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ nas amostras, maior foi a formação de hidroxiapatita, evidenciando que a adição do aditivo tende a favorecer o comportamento biológico dos materiais estudados.

Palavras-Chave: Alumina, titanato de neodímio, sinterização, propriedades mecânicas, bioatividade.

ABSTRACT

SILVA, P. C. M. *Influence of neodymium titanate on the microstructure, mechanical properties and bioactivity of alumina ceramics.* **Dissertação** (Mestrado em Tecnologia Nuclear) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN – CNEN/SP. São Paulo.

Bioceramics have been highlighted due to their chemical and mechanical properties and absence of toxicity, with alumina being one of the most used, mainly in prostheses for hip and knee replacements, maxillofacial reconstruction, bone screws and dental roots. In order to control the microstructure, densification, mechanical properties and promote the osseointegration of alumina bioceramics, oxide and non-oxide additives have been used during their synthesis or processing. The present work aims to evaluate the effect of $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ additions on densification, mechanical properties and in vitro bioactivity of alumina ceramics. The results indicated that such additions favored the densification of alumina during the sintering process at relatively low temperatures, i.e., 1500 and 1550°C. Values of density higher than 95% TD were reached, and the densification tended to be great for samples with higher $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ contents. The scanning electron micrographs by backscattered electrons showed that all samples developed a microstructure characterized by alumina matrix, with elongated grains and secondary phases, identified by X-ray diffraction as, $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, $\text{Nd}_{1.65}\text{Al}_{23.43}\text{O}_{38}$ and $\text{Al}_{0.1}\text{Nd}_{0.7}\text{Ti}_{0.9}\text{O}_3$. It was also observed that increased sintering temperature could reduce the pores amount and grain growth of the secondary phases. The data obtained for the values of fracture toughness and hardness were similar at both sintering temperatures, but here was a tendency of these values to be reduced as $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ content was increased. From the analysis of in vitro reactivity by Simulated Body Fluid (SBF) immersions, we observed that nucleation of calcium phosphate crystals could occur on all samples surfaces from the 3rd day of immersion. Also, the greater amount of $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ in the samples, the greater formation of hydroxyapatite, showing that the presence of the additive tends to favor biological behavior of the materials.

Keywords: alumina, neodymium titanate, sintering, mechanical properties, bioactivity.

LISTA DE TABELAS

	Página
Tabela 1 – Classificação das biocerâmicas.....	17
Tabela 2 – Propriedades mecânicas de vitrocerâmicos.....	18
Tabela 3 – Equações estudadas para tenacidade à fratura e seus respectivos autores.....	38
Tabela 4 – Concentração iônica do SBF e do plasma de sangue humano.....	40
Tabela 5 – Composições estudadas.....	41
Tabela 6 – Módulo de Young (E) calculado para as composições estudadas.....	44
Tabela 7 – Diâmetro médio de partícula dos pós de partida.....	46
Tabela 8 – Área superficial média dos pós de partida.....	46
Tabela 9 – Densidade aparente (ρ), porosidade aparente (P) e densidade relativa (DT%) das composições sinterizadas a 1500°C.....	49
Tabela 10 – Densidade aparente (ρ), porosidade aparente (P) e densidade relativa (DT%) das composições sinterizadas a 1550°C.....	49
Tabela 11 – Análise quantitativa (% massa) das amostras sinterizadas a 1500°C/1h.....	52
Tabela 12 – Análise quantitativa (% massa) das amostras sinterizadas a 1550°C/1h.....	53

LISTA DE FIGURAS

	Página
Figura 1 – Esquema atômico do óxido de alumínio, onde as esferas vermelhas representam os átomos de oxigênio e as esferas rosas os átomos de alumínio.....	19
Figura 2 – Mecanismo de deflexão de trinca.....	22
Figura 3 – a e b) Mecanismo de tenacificação por incorporação de uma segunda fase piezoelétrica.....	22
Figura 4 – Estrutura de titanato de neodímio. Onde as esferas azuis correspondem aos átomos de titânio, as vermelhas aos átomos de neodímio e as verdes aos de oxigênio.....	26
Figura 5 – Diagrama de fases TiO_2 - Nd_2O_3 , onde N corresponde ao óxido de neodímio Nd_2O_3 e T ao óxido titânio TiO_2	26
Figura 6 – Ilustração da difusão em massa entre duas partículas.....	27
Figura 7 – Estágios da sinterização por estado sólido.....	28
Figura 8 – Exemplo de um difratograma ajustado pelo método de Rietveld da amostra contendo 12,5% de $Nd_2Ti_2O_7$ sinterizada a $1500^\circ C/1h$	31
Figura 9 – Representação do indentador de base piramidal Knoop.....	34
Figura 10 – Representação do indentador de base piramidal Vickers.....	35
Figura 11 – Detalhes da amostra utilizada no método SEVNB, com suas respectivas dimensões.....	36
Figura 12 – Representação esquemática da impressão e microtrincas decorrentes da impressão Vickers.....	37
Figura 13 – Ilustração esquemática das trincas: (a) mediana e radial-mediana; (b) lateral e (c) Palmqvist.....	39

Figura 14 – Micrografia óptica da superfície polida da amostra (NdTA 7,5-1500) após a realização do teste de dureza Vickers.....	43
Figura 15 – Difração de raios X dos pós de partida. Onde a) difratograma referente a Al_2O_3 , b) difratograma referente a MgO , c) difratograma referente a TiO_2 e d) difratograma referente a Nd_2O_3	45
Figura 16 – Difração de raios X do composto $Nd_2Ti_2O_7$. (*- PDF 33-0942).....	47
Figura 17 – Diagrama de fases TiO_2 - Nd_2O_3 , representando a fração molar estudada.....	48
Figura 18 – Difração de Raios X das amostras sinterizadas a $1500^{\circ}C/1h$. Legenda: a: Al_2O_3 ; #: $Nd_{1,65}Al_{23,43}O_{56}$; *: $Al_{0,1}Nd_{0,7}Ti_{0,9}O_3$; +: $Nd_2Ti_2O_7$	50
Figura 19 – Difração de Raios X das amostras sinterizadas a $1550^{\circ}C/1h$. Legenda: a: Al_2O_3 ; #: $Nd_{1,65}Al_{23,43}O_{56}$; *: $Al_{0,1}Nd_{0,7}Ti_{0,9}O_3$; +: $Nd_2Ti_2O_7$	51
Figura 20 – Difração de raios X e refinamento por Rietveld da amostra contendo 12,5% em peso de $Nd_2Ti_2O_7$ sinterizada a $1550^{\circ}C$	52
Figura 21 – Microscopia eletrônica de varredura das amostras sinterizadas a $1500^{\circ}C/1h$, sendo a) NdTA – 2,5, b) NdTA – 5,0, c) NdTA – 7,5 e d) NdTA – 12,5. Onde as setas amarelas indicam as porosidades, a setas vermelhas a fase cinza claro e as setas azuis indicam a fase branca.....	54
Figura 22 – Microscopia eletrônica de varredura das amostras sinterizadas a $1550^{\circ}C/1h$, sendo a) NdTA – 2,5, b) NdTA – 5,0, c) NdTA – 7,5 e d) NdTA – 12,5. Onde as setas amarelas indicam as porosidades, a setas vermelhas a fase cinza claro e as setas azuis indicam a fase branca.....	55
Figura 23 – Microscopia eletrônica de varredura das amostras sinterizadas a $1500^{\circ}C/1h$ e atacadas a $1400^{\circ}C/15min$, sendo a) NdTA – 2,5, b) NdTA – 5,0, c) NdTA – 7,5 e d) NdTA – 12,5.....	56
Figura 24 – Microscopia eletrônica de varredura das amostras sinterizadas a $1550^{\circ}C/1h$ e atacadas a $1450^{\circ}C/15min$, sendo a) NdTA – 2,5, b) NdTA – 5,0, c) NdTA – 7,5 e d) NdTA – 12,5.....	57

Figura 25 – Espectroscopia por dispersão de elétrons da amostra contendo 2,5% (em massa) de $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ sinterizada a $1550^\circ\text{C}/1\text{h}$	58
Figura 26 – Tenacidade à fratura das amostras sinterizadas a 1500 e $1550^\circ\text{C}/1\text{h}$	60
Figura 27 – Dureza das amostras sinterizadas a 1500 e $1550^\circ\text{C}/1\text{h}$	61
Figura 28 – Microscopia eletrônica de varredura das amostras imersas em SBF.....	63
Figura 29 – Análise por fluorescência de raios X da amostra contendo 12,5% de $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ com 12 dias de imersão.....	64

LISTA DE SIGLAS

BET – Brunauer, Emmett e Teller, desenvolvedores da Teoria de Adsorção Multimolecular.

CMC – Compósito de Matriz Cerâmica

DDP – Diferença de Potencial

DRX – Difração de Raios X

E – Módulo de Young

EDS – Espectroscopia por Energia Dispersiva

FRX – Fluorescência de Raios X

HV – Microdureza Vickers

H_v – Dureza Vickers

K_{IC} - Tenacidade à Fratura

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

MFLE – Mecânica da Fatura Linear Elástica

SBF – Simulated Body Fluid

SEVNB – Single Edge V Notched Beam

SUMÁRIO

	Página
1 INTRODUÇÃO.....	13
1.1 Objetivo.....	14
2 REVISÃO BIBLIORÁFICA.....	15
2.1 Biomateriais.....	15
2.2 Biocerâmicas.....	16
2.3 Alumina.....	19
2.4 Compósitos de alumina.....	20
2.5 Titanato de neodímio - $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$	25
2.6 Sinterização da alumina.....	27
3 CARACTERIZAÇÃO.....	29
3.1 Difração de raios X.....	29
3.2 Microscopia eletrônica de varredura.....	31
3.3 Densidade e porosidade.....	32
3.4 Dureza.....	33
3.5 Tenacidade à fratura.....	35
3.6 Simulated body fluid – SBF.....	39
4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	40
4.1 Materiais de partida.....	40
4.2 Determinação da densidade e porosidade aparente.....	41
4.3 Caracterização microestrutural.....	42
4.4 Propriedades mecânicas.....	42
4.5 Reatividade em SBF.....	44
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	44
5.1 Caracterização dos pós de partida.....	44
5.2 Densidade e porosidade aparente.....	47
5.3 Difração de raios X – DRX.....	49
5.4 Microscopia eletrônica de varredura por elétrons retroespalhados.....	53
5.5 Dureza e tenacidade à fratura.....	59
5.6 Reatividade das amostras em SBF.....	61
6 CONCLUSÕES.....	65
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	67

1 INTRODUÇÃO

A demanda por novos biomateriais duráveis vem se tornando cada vez mais crescente, devido ao envelhecimento da população em geral, e ao conseqüente aumento de doenças como osteoporose, tumores, além de traumas e quedas, que geram a necessidade da fabricação de próteses ortopédicas, próteses odontológicas, próteses para reconstrução e preenchimento ósseo, válvulas cardíacas.^{1,2,3,4}

A crescente necessidade no desenvolvimento de materiais que possam ser utilizados na regeneração de partes do esqueleto, tem levado pesquisadores a procurarem materiais adequados para essas substituições. Esses materiais devem apresentar propriedades físicas e biológicas compatíveis com o tecido hospedeiro, estimulando a resposta do tecido e acelerando a proliferação óssea (osteocondução), portanto sendo biocompatível.^{1,2,5}

A utilização de biocerâmicas tem se destacado, principalmente devido as suas propriedades químicas e mecânicas, alta resistência ao desgaste e a corrosão por fluidos corporais, também por serem bioinertes e bioativas.^{1,6}

As biocerâmicas podem ser utilizadas tanto na forma densa ou porosa, dependendo da aplicação, sendo que a quantidade de poros e sua distribuição influenciam na resistência, módulo de elasticidade, resistência à oxidação e ao desgaste desses materiais.^{1,2,5}

Uma das biocerâmicas mais utilizadas é a alumina (Al_2O_3), pois devido as suas características, como alta dureza, estabilidade química, baixa densidade, resistência ao desgaste e à corrosão.^{5,6,7}

Embora sejam biocompatíveis, as cerâmicas de alumina são bioinertes, ou seja, uma membrana fibrosa não aderente se desenvolve na interface implante-tecido, devido ao isolamento ao ser reconhecida como material estranho. Tais características podem acarretar, em alguns casos, na perda do implante, devido a micro movimentos e falhas interfaciais.^{1,5}

Além disso, sob ação de uma carga, cerâmicas de alumina apresentam comportamento frágil, com propensão a falhas catastróficas. Pretendendo a melhoria de suas propriedades mecânicas e o controle da densificação, alguns materiais podem ser incorporados à alumina como segunda fase, sendo alguns exemplos, os carbetos, a zircônia e titanatos.

Esse trabalho pretende avaliar o efeito da adição de $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ em cerâmicas densas de alumina, quanto as propriedades mecânicas e reatividade *in vitro*.

Tal composto foi selecionado como aditivo considerando algumas características e propriedades dos elementos que o compõe. O titânio metálico, consagrado em aplicações como implantes devido as suas elevados resistências mecânicas e à corrosão, como óxido, é comprovadamente atóxico a células humanas,^{8,9} e tende a controlar a taxa de degradação e melhorar a resposta biológica do substrato ao tecido ósseo.^{9,10} Já o óxido de neodímio além de não ser toxico, tende a estimular o crescimento celular *in vivo*.^{11,12,13}

Além disso, trabalhos encontrados na literatura mostrando que compósitos de alumina-titanato de neodímio apresentam propriedades mecânicas melhores que da alumina pura ($\sim 4 \text{ MPa.m}^{1/2}$ e 20GPa, para tenacidade à fratura e dureza, respectivamente)¹⁴, também foi a motivação para a utilização de $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ nesse estudo Yang & Chen (2000)¹⁵, por exemplo, alcançaram o valor de $6,7 \text{ MPa.m}^{1/2}$ para tenacidade à fratura, em cerâmicas de alumina contendo 3% (em mol) de $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. Em outro trabalho Wang et al. (2002)¹⁶ utilizaram a mesma composição e obtiveram o valor de $6,6 \text{ MPa.m}^{1/2}$ para tenacidade à fratura, enquanto Kuntz et al. (2002)¹⁷, adicionando 9% (em volume) a um nanocompósito de alumina, atingiu os valores de $5,7 \text{ MPa.m}^{1/2}$ e 19,2 GPa, para tenacidade à fratura e dureza, respectivamente.

1.1 Objetivo

O presente trabalho tem como objetivo a obtenção de compósitos de alumina densos, com adições de $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ como fase piezoelétrica, visando a utilização em dispositivos protéticos. Os materiais sinterizados são analisados quanto à microestrutura, propriedades mecânicas (dureza, tenacidade à fratura) e reatividade *in vitro*.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Biomateriais

Biomateriais são definidos como qualquer material natural ou sintético utilizado na fabricação de dispositivos para substituir uma parte ou função do corpo, sendo seguro, confiável, econômico e fisiologicamente aceitável, que tem contato direto com sistemas biológicos.^{18,19,20,21} Sua utilização vem desde as antigas civilizações, encontrados em múmias egípcias como próteses de olhos, orelhas, dentes e narizes. Os chineses e indianos utilizavam materiais como ceras, cola e tecidos para reconstrução de partes do corpo. Mas há também evidências da utilização de linho, ouro e intestinos de gato como suturas em ferimentos, e a fabricação de próteses dentárias a partir de conchas, ferro, ouro e madeira em diversas culturas.^{20,21}

Hoje os biomateriais representam uma grande fração dos materiais utilizados na área da saúde, dentre eles, por exemplo, biossensores, sistemas de hemodiálises, cateteres, suturas, substitutos de tendões e ossos, válvulas cardíacas, dentes, lentes oculares, e órgãos artificiais.^{18,19,20} A grande diversidade nas aplicações dos biomateriais, assim como o amplo aspecto de sua composição e morfologias apropriadas para sua aplicação, faz deles uma área de pesquisa amplamente visada, envolvendo diversos fatores para que haja sucesso em sua aplicação, sempre com o objetivo final de trazer uma melhor qualidade de vida, restaurando as funções de tecidos e órgãos naturais.^{18,20}

Os biomateriais podem ser produzidos através de uma grande gama de materiais naturais e sintéticos, desde que suas propriedades mecânicas, químicas e físicas sejam adequadas para as funções exercidas pelo órgão ou tecido original.^{19,21} Os materiais sintéticos podem ser divididos em polímeros, cerâmicos, metais e suas ligas e compósitos.^{19,21}

Os biomateriais poliméricos são os mais utilizados na medicina, devido à facilidade de se fabricar em formas variadas, desde fios a partículas, filmes e outros, boa biocompatibilidade, baixa densidade, baixo custo e grande disponibilidade de materiais. Entretanto, há algumas restrições quanto ao seu uso devido à baixa resistência mecânica, degradação ao longo do tempo e dificuldade de estabilização.^{19,20,21}

Os materiais cerâmicos possuem uma ampla gama de compostos naturais e sintéticos utilizados em diversas áreas, como instrumentos de diagnóstico, próteses

ortopédicas, dispositivos de reconstrução odontológica e maxilo-facial, válvulas cardíacas e preenchimentos ósseos.^{18,19,20,21}

Entre os diferentes tipos de materiais que podem ser utilizados na fabricação de biomateriais, os metais se destacam pelo desempenho mecânico, alta resistência à fadiga, à fratura, à tração e ao impacto e desgaste. São utilizados amplamente na fabricação de componentes estruturais na substituição, estabilização e reforço de tecidos rígidos como fios, parafusos e placas de fixação de fraturas, implantes dentários e próteses para substituição de articulações.^{19,20,21} Porém, possuem desvantagens devido a sua baixa biocompatibilidade, alta probabilidade de corrosão em meio fisiológico, alta densidade e diferenças nas propriedades mecânicas com relação aos tecidos do corpo.²¹

Biomateriais produzidos a partir de compósitos, combinando propriedades de diversos constituintes, apresentam geralmente boa compatibilidade, inércia química, resistência à corrosão e, em sua maioria, exibem alta resistência a tração. Os compósitos mais utilizados atualmente são carbono-carbono, teflon-carbono, nylon-poliuretano, que são geralmente empregados na substituição de cartilagens e tecidos moles. Nos últimos anos têm se estudado os chamados *scaffolds* para a produção de substitutos de tecidos, devido à osteocondutividade e adsorção de proteínas das cerâmicas de fosfato de cálcio integradas aos polímeros que constituem o corpo principal da prótese.^{20,21}

2.2 Biocerâmicas

O termo biocerâmica surgiu nos anos 1970, porém muitas das biocerâmicas utilizadas atualmente são materiais conhecidos e utilizados antes dessa época. Com o aumento da perspectiva de vida, e aumento na população de idosos, buscou-se meios de obter um maior conforto na velhice. Diversos males acometem a estrutura óssea, como a osteoporose e a perda de massa óssea, que não só atingem idosos, mas também jovens em sua fase produtiva.^{21,22}

A crescente demanda para o desenvolvimento de materiais que possam ser utilizados na regeneração de partes do esqueleto tem levado pesquisadores a procurarem materiais adequados para essas substituições, que devem apresentar propriedades físicas e biológicas compatíveis com o tecido hospedeiro, estimulando a resposta do tecido e acelerando a proliferação óssea (osteocundução), portanto sendo biocompatível, também

devendo apresentar elevada dureza, alta resistência mecânica e estabilidade química, ausência de toxicidade, propriedades não carcinogênicas, anti-inflamatórias.^{19,21,22,23}

São denominadas biocerâmicas, cerâmicas que são usadas no reparo e reconstrução de partes doentes ou danificadas do corpo, podendo compor ossos, juntas e dentes, usadas também na substituição de válvulas cardíacas, reparos craniais, implantes otorrinolaringológicos, maxilofaciais e dentários, ligamentos e tendões artificiais.^{1,2,3,18,19}

Devido ao aumento nos tipos de materiais cerâmicos utilizados como biomateriais e os diversos tipos de interação com os tecidos vivos, as biocerâmicas são classificadas em subgrupos (Tabela 1).

Tabela 1 – Classificação das biocerâmicas.

Tipo de biocerâmica	Interações com os tecidos	Exemplos
Inertes	Não há interações químicas nem biológicas	Alumina
Porosas	Ocorre o crescimento interno dos tecidos através dos poros	Aluminatos e hidroxiapatita porosos
Bioativas	Ocorre uma forte ligação na interface osso-implante	Biovidros, hidroxiapatita e vitro-cerâmicas
Reabsorvíveis	As cerâmicas são degradadas e substituídas pelos tecidos	Gesso e fosfato tricálcico

Fonte: KAWACHI et al., 2000.²²

De um modo geral, as cerâmicas bioinertes, tais como: a alumina, a zircônia e a titânia interagem minimamente com o tecido hospedeiro, enquanto as cerâmicas bioativas interagem superficialmente com tecidos vizinhos, sendo os exemplos mais comuns a hidroxiapatita, os vidros bioativos e as vitrocerâmicas. Já as cerâmicas biodegradáveis ou reabsorvíveis são degradadas e substituídas lentamente pelos tecidos, como é o caso do fosfato tricálcico.^{20,21,22}

As biocerâmicas podem ser utilizadas na forma densa e porosa, dependendo exclusivamente da aplicação, sendo que a quantidade de poros e sua distribuição influenciam na sua resistência, módulo de elasticidade, resistência à oxidação e ao desgaste. Apesar da presença de poros diminuir a resistência mecânica do corpo, sua presença favorece o crescimento de tecido através dos poros, gerando uma forte interface entre o tecido vivo e o implante.^{1,2,5,20,21}

Diversas biocerâmicas tem sua aplicação como dispositivos protéticos em áreas como odontologia e ortopedia, como a alumina, que devido as suas características, a torna adequada para sua aplicação como revestimento de próteses metálicas, e na confecção de articulações artificiais.^{14,24,25} Coroas dentárias de alumina, que possuam em seu processo final valores de tenacidade à fratura de 3,1 a 4,6 MPa.m^{1/2}, são indicadas como próteses de restauração para a região posterior do maxilar.^{24,26}

Implantes produzidos a partir de cerâmicas de zircônia estabilizada com ítria, com valores de 900 a 1200 MPa e 6 – 10 MPa.m^{1/2} para resistência a flexão e tenacidade à fratura, respectivamente, têm se mostrado como uma alternativa para fabricação de próteses parciais e fixas.²⁶ Também têm sido utilizada na fabricação de cabeças femorais para próteses totais de quadril, com valores para tenacidade à fratura de 10,5 MPa.m^{1/2}, e dureza 12,5 MPa.²⁷

As aplicações para vitrocerâmicas são mais limitadas devido as suas propriedades mecânicas serem inferiores as de outras cerâmicas (Tabela 2), como a alumina, porém áreas como a otorrinolaringologia e a odontologia as utilizam, como revestimentos, para infiltrações e em compósitos com outras cerâmicas.^{14,28}

Tabela 2 – Propriedades mecânicas de vitrocerâmicos.

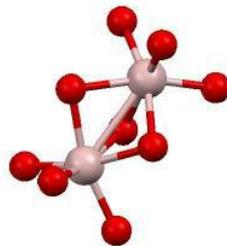
Propriedades	Bioglass®	Ceravital®	A-W
Modulo de Young (GPa)	35	100 - 159	118
Resistência à Tração (MPa)	200	400	-
Resistência à Compressão (MPa)	42	500	1080
Resistência à Flexão (MPa)	160 - 190	130	215
Dureza (MPa)	4,58	2,94	6,8
Tenacidade à Fratura (MPa.m ^{1/2})	2	4,6	3,34

Fonte: PARK, J., 2008.¹⁴

2.3 Alumina

O óxido de alumínio (Al_2O_3 – Figura 1), comumente conhecido como alumina, é uma cerâmica que apresenta uma grande variedade de aplicações devido a características como alto módulo de Young, baixa densidade e estabilidade térmica e química, resistência ao desgaste, à corrosão e à abrasão em altas temperaturas e meios biológicos, alta dureza e alto ponto de fusão.^{6,21,29}

Figura 1 – Esquema atômico do óxido de alumínio, onde as esferas vermelhas representam os átomos de oxigênio e as esferas rosas os átomos de alumínio.



Fonte: BITENCOURT, J. F. S., 2013.²⁹

A alumina é uma das matérias-primas mais utilizadas na produção de cerâmicas avançadas, devido as suas propriedades térmicas e mecânicas, além da facilidade de processamento e do controle da forma, homogeneidade e distribuição de poros.²⁰ São utilizadas nas indústrias como abrasivos, adsorventes, refratários, catalisadores e na produção de gemas artificiais, mas também na área farmacêutica. Essas diversas aplicações estão relacionadas à grande variedade de fases cristalinas, como as fases γ (gama), θ (teta), η (eta) δ (delta), χ (chi), κ (kappa) e β (beta) alumina, sendo a mais estável termodinamicamente a fase α (coríndon).^{29,30,31}

As cerâmicas de alumina já são consagradas como biomaterial devido à sua biocompatibilidade combinada à alta dureza, resistência à abrasão, resistência à compressão e à corrosão, radiopacidade, baixa condutibilidade térmica e elétrica. São, portanto, uma alternativa para implantes metálicos em próteses totais de quadril e implantes dentários.

Outras aplicações das biocerâmicas de alumina são como recobrimento poroso em hastes femorais, próteses de joelho e implantes dentários, utilizados na reconstrução de estruturas dentárias. Além disso apresentam excelente potencial em simular a aparência de dentes naturais, reproduzindo fielmente a textura e translucidez.^{6,18,14,21}

Embora sejam biocompatíveis, as cerâmicas de alumina são bioinertes, ou seja, uma membrana fibrosa não aderente se desenvolve na interface implante-tecido, devido ao isolamento ao ser reconhecida como material estranho. Tais características podem acarretar, em alguns casos, na perda do implante, devido a micro movimentos e falhas interfaciais.^{6,21,22}

Além disso, a alta fragilidade (baixa tenacidade à fratura) da alumina deve ser considerada para aplicações sujeitas a solicitações mecânicas, por acarretarem falhas catastróficas no material, prejudicando o bom desempenho do componente. Assim, muitos aditivos óxidos e não óxidos podem ser adicionados como uma segunda fase com o intuito de controlar as propriedades mecânicas, microestrutura e densificação e até mesmo promover a bioatividade.³²

2.4 Compósitos de alumina

Compósitos são constituídos por uma mistura de materiais multifásicos, de diferentes composições físicas e/ou químicas, encontrados na natureza ou produzidos em laboratório. Muitos materiais compósitos são constituídos de uma matriz, uma fase contínua que envolve a outra fase constituinte, a fase dispersa.^{21,33}

Os compósitos de matriz cerâmica (CMC) podem ser constituídos de partículas, *whiskers* e fibras de uma cerâmica envolvidos por uma matriz também cerâmica, proporcionando uma melhora significativa nas propriedades do material, como aumento nos valores de resistência mecânica, do módulo de elasticidade e da tenacidade à fratura.^{33,34} No caso da alumina materiais como zircônia, titanatos, carbetos e nitretos têm sido utilizados com sucesso como fase de reforço.³²

Boniecki et al. (2020)³⁵ por exemplo obtiveram compósitos de alumina com zircônia estabilizada com 3% de Y_2O_3 , a partir de misturas com 0, 20, 40, 60, 80 e 100% (em massa) de alumina, sinterizando nas temperaturas de 800 e 1480°C por 2 horas ao ar. Os autores atingiram valores de 5,3 MPa.m^{1/2} para tenacidade à fratura da composição

contendo 20% (em massa) de ZrO_2 e 18,2 GPa para dureza, constatando o aumento nos valores de tenacidade à fratura e resistência à flexão, e diminuição nos valores de dureza conforme o teor de ZrO_2 diminuem.

Já Inácio et al. (2016)³⁶ estudaram alumina contendo 18,5 e 30% (em massa) de zircônia nanopartículada e estabilizada com ítria. As amostras sinterizadas a 1600°C por 3 horas ao ar atingiram valores de 16,22 e 15,04 GPa para dureza e 6,21 e 7,20 $MPa.m^{1/2}$ para tenacidade à fratura.

Zhang et al. (2019)³⁷ utilizaram 1,5, 3,0, 4,5, 6,0 e 7,5% (em massa) de nanofios de SiC como fase de reforço em cerâmicas de alumina prensadas isostaticamente a quente a 1600°C por 1 hora a 20 MPa. As amostras contendo 6,0% de nanofios de SiC obtiveram resultados de tenacidade à fratura de 5,83 $MPa.m^{1/2}$ e resistência à flexão de 533 MPa, contudo a amostra contendo 7,5% obteve 5,87 $MPa.m^{1/2}$ para tenacidade à fratura e 15,6 GPa de dureza.

Akbari et al. (2020)³⁸ também estudando a influência de diferentes quantidades de SiC em alumina, prepararam composições contendo entre 0 a 25% (em massa) de SiC. As amostras foram sinterizadas a 1450 e 1550°C por 1 hora, exercendo-se pressão uniaxial de 30 MPa. Os melhores resultados foram obtidos para a amostra contendo 5% de SiC sinterizada a 1550°C, com valores de tenacidade à fratura de 5,9 $MPa.m^{1/2}$ e de dureza de 20,8 GPa.

Além disso, Mohankumar et al. (2019)³⁹ prepararam amostras de Al_2O_3 -SiC contendo 5, 10, 15 e 20% (em massa) de β -SiC, utilizando a sinterização a 1500°C por 300 min e sinterização por micro-ondas a 1500°C por 15 min. Altos valores de dureza, entre 24,6 e 22,6 GPa, e de tenacidade à fratura, entre 5,7 e 5,2 $MPa.m^{1/2}$, foram obtidos para a amostra contendo 10% de SiC, sinterizada em micro-ondas e sinterização convencional respectivamente.

Alecrim et al. (2017)⁴⁰ obtiveram amostras de Al_2O_3 contendo 5% (em volume) de NbC, utilizando sinterização convencional nas temperaturas de 1550 e 1600°C por 1 hora, à vácuo, e sinterização por feixe de plasma de 1450 a 1600°C por 5 min, exercendo pressão de 80 MPa. As amostras sinterizadas por sinterização convencional atingiram valores de 23,4 GPa de dureza a temperatura de 1600°C e 4,1 $MPa.m^{1/2}$ para tenacidade à fratura a 1550°C. As amostras sinterizadas por feixe de plasma apresentaram valores de dureza e tenacidade à fratura de 25,4 GPa e 3,5 $MPa.m^{1/2}$, respectivamente.

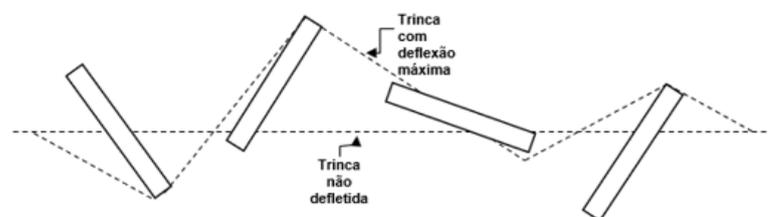
Bai et al. (2018)⁴¹ obtiveram cerâmicas de alumina contendo 25% (em massa) de Si_3N_4 e 0,5-2,0% (em massa) de Y_2O_3 . As amostras foram sinterizadas por prensagem isostática à quente entre 1450 e 1600°C de 10 a 30 min, sob pressão de 32 MPa. As amostras contendo 1,5% (em massa) de Y_2O_3 sinterizadas a 1500°C por 20 min, obtiveram altos valores de tenacidade à fratura e dureza de 6,8 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ e 19,5 GPa, respectivamente.

Dessa forma, a confiabilidade no uso de materiais cerâmicos pode ser atingida pelo controle do processamento e da microestrutura devido à indução de mecanismos de tenacificação para reduzir a propagação de trincas.^{42,43} Os principais mecanismos de tenacificação de materiais cerâmicos são a deflexão de trincas, ponte de trincas (crack bridging), tenacificação por microfissuras, transformação de fase e *pullout*.

No mecanismo de deflexão da trinca (Figura 2), ocorre o desvio da propagação e perda de energia da trinca devido a sua inclinação e distorção em torno do dispersóide. Já no mecanismo de ponte, a segunda fase age como uma mola, diminuindo a intensidade de tensão na ponta da trinca, bloqueando sua propagação. No mecanismo de microfissuras, a perda de energia se deve a interação da trinca com o campo de tensão residual em torno da fase dispersa.^{43,44}

A transformação de fase, por sua vez, evita a propagação da trinca devido a uma variação volumétrica, e no mecanismo *pullout*, o arrancamento da segunda fase (normalmente em forma de fibra) pela ação da trinca, acarreta na perda de energia para a propagação.^{42,43}

Figura 2: Mecanismo de deflexão de trinca.

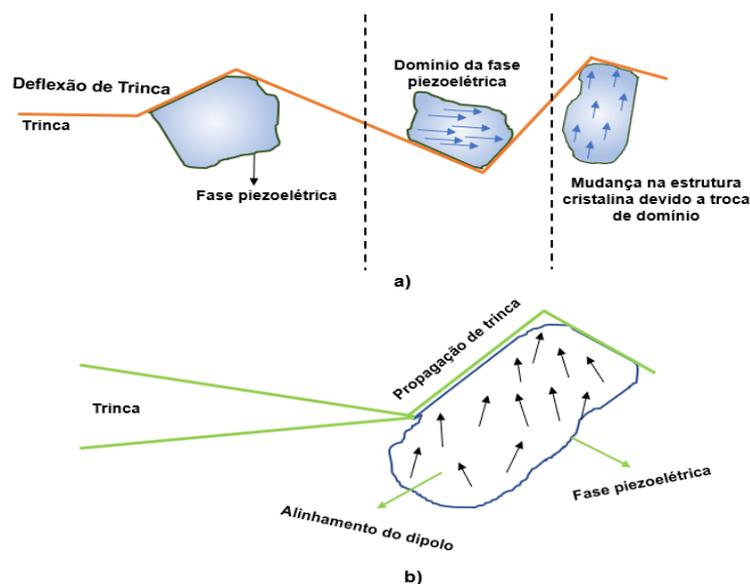


Fonte: autora da dissertação.

Um outro mecanismo de tenacificação que pode ser utilizado é devido a incorporação de uma segunda fase piezoelétrica à matriz, onde o material piezoelétrico gera uma resposta elétrica à tensão aplicada e vice-versa.^{43,44}

Quando uma trinca é iniciada nas proximidades da segunda fase, parte da sua energia mecânica é dissipada como energia elétrica pela mudança na direção dos domínios, interrompendo o crescimento e a propagação da trinca (Figura 3).^{43,44}

Figura 3: a e b) Mecanismo de tenacificação por incorporação de uma segunda fase piezoelétrica.



Fonte: autora da dissertação.

Rattanachan et al. (2004)⁴⁴ estudaram compósitos de Al_2O_3 contendo 3 e 5% (em mol) BaTiO_3 utilizando o processo de sinterização convencional a 1400 e 1450°C por 2 horas ao ar. Os resultados mostraram que o valor da dureza diminui conforme o aumento na adição de BaTiO_3 , obtendo valor máximo de dureza de 9,28 GPa para a amostra contendo 3% de BaTiO_3 e sinterizada a 1400°C, porém a amostra contendo 5% de BaTiO_3 e sinterizada a 1450°C apresentou o maior resultado para tenacidade à fratura de 5,15 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$.

Rattanachan et al.(2005)⁴⁵ também investigaram a tenacidade à fratura de compósitos Al_2O_3 - BaTiO_3 , sob a influência de um campo elétrico. Pós de alumina contendo 5% (em mol) de BaTiO_3 , utilizando a sinterização por feixe de plasma ao vácuo, a temperatura de 1300°C por 3-5 min, sob pressão de 38 MPa. Um campo elétrico foi aplicado ao mesmo tempo que a indentação Vickers era realizada, atingindo valores acima de $4 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, quando o campo elétrico é aplicado paralelamente a indentação.

Yang & Chen, (2000)¹⁵ estudaram compósitos de alumina contendo 0,02, 0,03, 0,05, 0,1 e 0,15% (em mol) de $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, sinterizando as amostras de 1400 a 1500°C ao ar por 3 horas, atingindo o resultado de $6,7 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ para a composição contendo 0,03% do composto sinterizado a 1450°C .

Além de serem adicionados com o objetivo de melhorar as propriedades mecânicas da alumina, muitos compostos também têm sido utilizados como segunda fase em cerâmicas de alumina a fim de resultar em materiais com melhor comportamento biológico. Biocompósitos de alumina, por serem de matriz cerâmica, possuem todas as características das cerâmicas como alta dureza, resistência à abrasão, resistência à compressão e à corrosão, baixas condutibilidades térmica e elétrica, baixa densidade, biocompatibilidade, dependendo da fase de reforço podem apresentar bioatividade.⁴⁶

Um dos compósitos de alumina mais estudados para aplicação na área médica são aqueles contendo TiO_2 . Yang et al. (2015)⁴⁷, por exemplo, investigaram compósitos de Al_2O_3 - TiO_2 pulverizados por plasma em substratos de aço carbono contendo cerca de 300 μm de espessura. As composições continham 13% (em massa) de TiO_2 sendo uma delas dopada com óxidos de cério e zircônio e atingiram altos valores de microdureza Vickers, acima de 849 HV e valores de resistência à fratura acima de $3,31 (1/\mu\text{m})10^{-3}$.

Alves et al. (2020)⁴⁸ desenvolveram cerâmicas densas de Al_2O_3 - TiO_2 , nas proporções de 1:1 e 3:1 (molar) de alumina e titânia respectivamente, por infiltração em vidros de substratos porosos. Valores superiores a 895 HV foram encontrados para microdureza Vickers, e valores $3,2$ e $3,4 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ foram encontrados para tenacidade à fratura para as composições contendo 3:1 (molar).

Yadava et al. (2015)⁴⁹ estudaram compósitos cerâmicos de Al_2O_3 - TiO_2 contendo 1% (em massa) de Y_2O_3 e variando em 5, 10, 15 e 20% (em massa) de TiO_2 . As amostras foram sinterizadas a 1350°C por 24 horas e apresentaram maiores valores de microdureza Vickers com o aumento do teor de titânia, atingindo o valor de 853,6 HV para a amostra contendo 20% de TiO_2 .

Outros compósitos de alumina contendo fase bioativa também têm sido bastante investigados. Huang et al. (2015)⁵⁰ estudaram a sinterização da alumina com reforço do biovidro composto $3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{MgO}$. Amostras contendo 10% (em massa) do biovidro foram preparadas e sinterizadas entre 1200 e 1400°C por 1 hora e a 1450°C por 2 horas. As amostras sinterizadas a 1450°C por 2 horas apresentaram os melhores valores de dureza e tenacidade à fratura, atingindo 9,0 GPa e 5,9 MPa.m^{1/2} respectivamente.

Dou et al. (2017)⁵¹ investigaram os efeitos da sinterização nas propriedades de compósitos de nano-alumina-hidroxiapatita ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-HA}$). Após a obtenção do compósito por precipitação química e a compactação das amostras, foi realizada a sinterização a 1100, 1150, 1200, 1250 e 1300°C em atmosfera de argônio, com pressão de 30 MPa, por 40 min. Nesse caso, valores de tenacidade à fratura e resistência à flexão de 2,07 MPa.m^{1/2} e 159,37 MPa respectivamente, foram encontrados para as amostras sinterizadas a 1250°C.

2.5 Titanato de neodímio – $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$

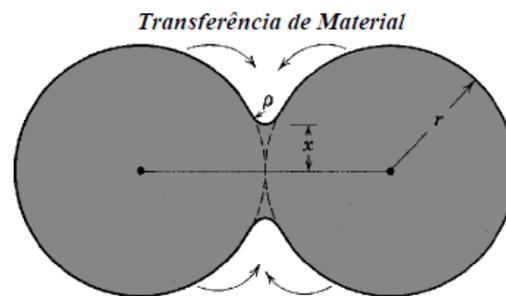
O titanato de neodímio, $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, pertence à família das perovskitas, possui estrutura cristalina monoclinica, com propriedades ferroelétricas (polarização espontânea em determinadas faixas de temperatura), piezoelétricas (a capacidade de gerar tensões elétricas em resposta a uma tensão mecânica) e eletro-ópticas (variação das propriedades ópticas do material, normalmente a birrefringência, com a variação do campo elétrico). Sua estrutura se apresenta em camadas contendo octaedros de TiO_6 e íons de Nd^{3+} , Ti^{4+} e O^{2-} (Figura 4), as camadas estão empilhadas ao longo do eixo b com ligações Nd-O interconectadas.^{52,53,54}

A rotação e inclinação dos octaedros ao longo dos eixos c e b, fazem com que os íons de neodímio e titânio se desloquem do centro de simetria, causando a polarização na rede cristalina.⁵²

2.6 Sinterização da alumina

A sinterização é um processo térmico com objetivo de gerar uma união entre as partículas, resultando na redução da área de superfície pela formação dos contornos de grão, crescimento dos “pescoços” e densificação.^{57,58} A sinterização ocorre a temperaturas abaixo do ponto de fusão do material e quando ocorre através da difusão de massa em componentes no estado sólido, é chamada de sinterização em estado sólido (Figura 6).⁵⁷

Figura 6 – Ilustração da difusão em massa entre duas partículas.

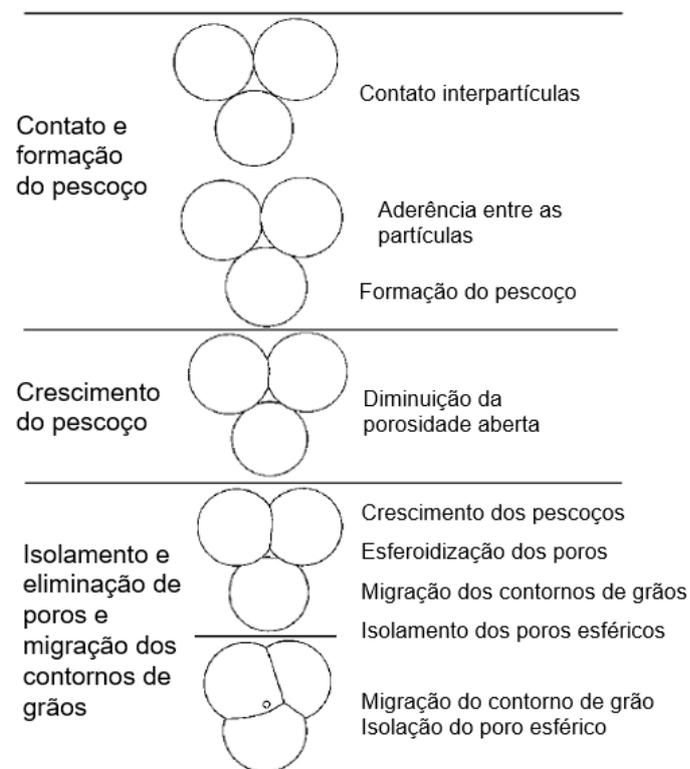


Fonte: PALMEIRA, A. A., 2012.⁵⁷

As cerâmicas à base de alumina são comumente densificadas por meio da sinterização em estado sólido, que pode ser dividida em três estágios como ilustrado na Figura 7:⁵⁷

- Contato e formação do “pescoço” - caracterizado pelo contato entre duas partículas a altas temperaturas e devido a mecanismos de transporte de massa, resulta na redução das porosidades abertas e da área superficial.
- Densificação – ocorre pelo decréscimo do diâmetro dos poros interligados. Os canais dos poros são fechados, e estes tendem a tomar a forma esférica. A porosidade aberta é praticamente extinguida.
- Isolamento e eliminação gradual dos poros restantes e migração do contorno de grão.

Figura 7 – Estágios da sinterização por estado sólido.



Fonte: PALMEIRA, A. A., 2012.⁵⁷

Para a obtenção de uma alumina densa utilizando técnicas de sinterização convencional, altas temperaturas são necessárias, geralmente acima de 1500°C, o que encarece o produto final. Uma abordagem econômica para melhorar a cinética e reduzir a temperatura de sinterização é a incorporação de dopantes ou aditivos de sinterização, que aceleram a cinética de densificação, por meio da criação de defeitos e formação de fase líquida (sinterização via fase líquida), que melhora o rearranjo das partículas durante o processo de sinterização.⁵⁹

O óxido de magnésio é o aditivo de sinterização mais estudado para a alumina. Pequenas quantidades de MgO controlam o crescimento dos grãos e permitem que os valores de densidade alcançados estejam próximos à densidade teórica da alumina, obtendo uma cerâmica com grãos pequenos e com baixa porosidade.^{60,61}

Com a adição de MgO na alumina, o óxido de magnésio se segrega nos contornos de grãos, reduzindo a mobilidade do contorno, o que inibe o crescimento anormal dos grãos. Devido ao efeito de arraste de soluto, o óxido de magnésio faz com que os poros se movimentem com a superfície dos grãos durante o seu crescimento o processo de sinterização, ocorrendo a fixação dos poros nos contornos de grãos. A adição de MgO também aumenta a taxa de densificação através do aumento no coeficiente de difusão na rede cristalina da alumina.^{60,61}

Chakravarty et al. (2008)⁶² estudaram a densificação de α -alumina com adição de 0,0625, 0,125, 0,25 e 0,5% (em massa) de MgO, sinterizando por feixe de plasma a 1100 e 1300°C por 10 minutos, alcançando o valor de 99,4% de densidade teórica com a adição de 0,125% (em massa) de MgO. Já

Berry & Harmer (1986)⁶³ desenvolveram cerâmicas de alumina com adição de 250 ppm de MgO. As amostras foram sinterizadas a 1600°C de 8 a 48 horas ao ar. Os resultados de densidade foram coletados de hora em hora e valores de 99,9% de densidade relativa foram encontrados nas amostras sinterizadas a mais de 16 horas ao ar.

3 CARACTERIZAÇÃO

3.1 Difração de raios X – DRX

A caracterização por difração de raios X, em materiais cerâmicos, é utilizada na identificação e quantificação de fases cristalinas presentes. Também pode ser utilizada na determinação dos parâmetros de rede, tamanho do cristalito e microdeformação.^{64,65}

Para a produção do feixe de raios X pelo equipamento, elétrons submetidos a uma tensão V em um cátodo são acelerados em direção a um ânodo metálico por uma diferença de potencial (DDP). Ao sofrerem colisão, uma parte da energia liberada pelos elétrons é convertida em raios X característicos e contínuos.^{64,65}

O feixe de raios X característico do material do anodo são difratados sobre um conjunto de planos cristalinos e interferências construtivas são captadas pelo detector, essa condição é descrita pela lei de Bragg (Equação 1).^{64,65,66}

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (1)$$

Onde n é um número inteiro, λ é o comprimento de onda da radiação utilizada, d é a distância interplanar e θ é o ângulo de incidência do feixe de raio X.

Algumas condições devem ser satisfeitas para que ocorra o fenômeno de difração: i) o espaçamento interplanar deve ter aproximadamente o mesmo tamanho do comprimento de onda incidido; ii) os centros espalhadores devem estar distribuídos com alta regularidade pelo arranjo. iii) as amostras devem ser preparadas em um pó bem fino ou uma amostra compacta com superfície extremamente polida, de forma que as partículas tenham uma orientação aleatória em relação ao feixe.⁶⁴

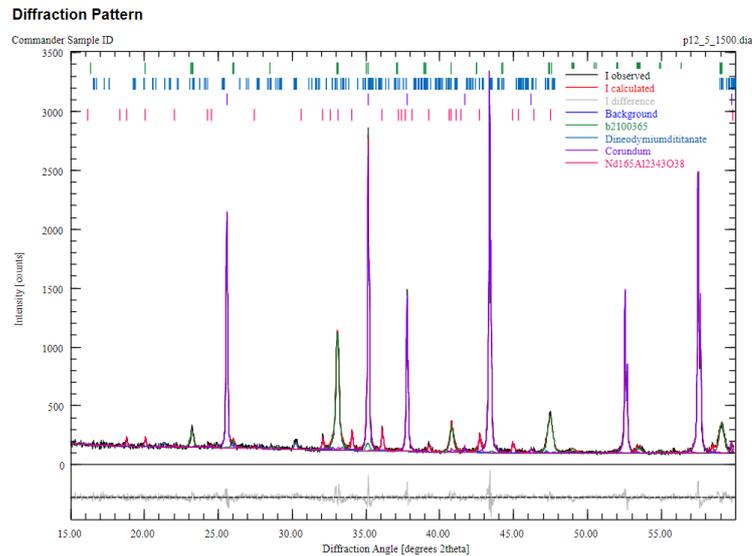
A difratometria de raios X será utilizada na identificação das fases presentes nos pós de partida e após a sinterização, realizada no instituto de Geociências da USP e no IPEN-CCTM.

A quantificação de fases cristalinas, determinação do parâmetro de rede do material e de sua estrutura cristalina podem ser determinados por meio de refinamentos dos dados coletados por difração de raios X, utilizando o método de Rietveld (Figura 8).

O método se baseia na redução das diferenças entre um padrão calculado e observado usando os mínimos quadrados até que se obtenha o melhor ajuste entre todo o padrão de difração se aproximando “o melhor possível” do difratograma observado.^{66,67,68,69}

Os ajustes são feitos com base em um modelo da estrutura do cristal, parâmetros de rede, fatores instrumentais e perfil do pico de difração, bem como na linha de base.^{66,67,68}

Figura 8 – Exemplo de um difratograma ajustado pelo método de Rietveld da amostra contendo 12,5% de $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ sinterizada a $1500^\circ\text{C}/1\text{h}$.



Fonte: autora da dissertação.

Para uso do método será utilizado o programam de computador Profex-BGMN.⁷⁰

3.2 Microscopia eletrônica de varredura

A microscopia eletrônica de varredura consiste na emissão de um feixe de elétrons que incide sobre a amostras, explorando sua superfície, por linhas, produzindo uma serie de sinais emitidos relacionadas a interação do feixe com a superfície da amostra, que resulta em uma imagem.^{71,72}

A imagem é formada pela emissão de elétrons (secundários, retroespalhados, absorvidos, transmitidos e difratados) e de fótons (fotoluminescência e raios X). As microscopias realizadas permitem a visualização das morfologias, tamanho e contornos de grãos.^{71,72,73}

A microscopia eletrônica de varredura utilizada na visualização da superfície, contornos de grãos e fases formadas foram realizadas no IPEN-CCTM.

3.3 Densidade e porosidade

A densidade ou a massa específica é uma grandeza específica de cada material, sendo a relação entre massa e volume de um determinado corpo ou quantidade de um material, estando ele no estado sólido, líquido ou gasoso.⁷⁴ O cálculo da densidade é dado pela Equação 2, onde a unidade de medida no sistema internacional de unidades, é o quilograma por metro cúbico (kg/m^3), embora as unidades mais utilizadas sejam gramas por centímetro cúbico (g/cm^3) e gramas por mililitro (g/ml). A densidade específica é a razão entre a massa específica de um material e a massa específica padronizada do mesmo.^{74,75}

$$D = \frac{m}{V} \quad (2)$$

Onde D é a densidade no material, m é a massa e v é o volume.

Um das formas mais comuns para a determinação da densidade de materiais cerâmicos é por meio do método de Arquimedes que possibilita não só a determinação da densidade aparente, mas também da porosidade aparente.

A densidade aparente é calculada pela razão entre a massa e o volume de uma amostra, incluindo o volume de vazios superficiais presentes na amostra.⁷⁶ Quando um corpo é submerso em um meio líquido, as forças de capilaridade presentes nos poros absorvem o líquido, portanto há um ganho de massa devido à absorção do líquido pelos poros abertos.^{74,76}

O cálculo da densidade aparente (Equação 3) é feito determinando a i) massa do material imerso em um líquido, normalmente água, ii) a massa do material úmido e iii) a massa do material seco.^{75,76,77}

$$DA = \frac{P_a}{P_u - P_i} \times \rho_{\text{água}} \quad (3)$$

Onde P_a é o peso da amostra seca, P_u é o peso da amostra úmida, P_i é o peso da amostra imersa e $\rho_{\text{água}}$ é a densidade da água.

A porosidade aparente é definida com o percentual volumétrico de porosidades abertas existentes na superfície da amostra e é calculada seguindo a expressão (Equação 4):

$$PA = \frac{P_u - P_a}{P_u - P_i} \times 100 \quad (4)$$

Onde P_u é o peso da amostra úmida, P_a é o peso da amostra seca e P_i p peso da amostra imersa.

O cálculo da densidade relativa (Equação 5) foi determinado através da densidade aparente e a densidade teórica de cada composição.

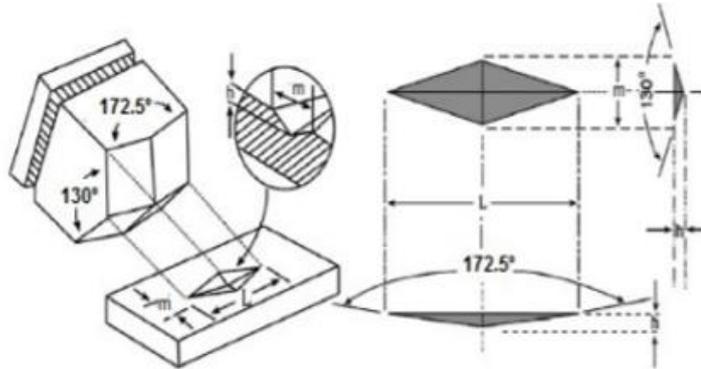
$$DT\% = \frac{DA}{DT} \times 100 \quad (5)$$

Onde DA é a densidade aparente e DT é a densidade teórica calculada através da regra das misturas.

3.4 Dureza

Entre os métodos para a determinação de dureza em materiais cerâmicos o método Knoop e Vickers são os mais utilizados. O método de dureza Knoop é utilizado para a medida da dureza de áreas pequenas, filmes finos e materiais frágeis, na qual um penetrador de diamante de base quadrangular em forma de losango (Figura 9), é usado.^{78,79}

Figura 9 – Representação do indentador de base piramidal Knoop.



Fonte: MARSHALL D. B., 1983.⁷⁹

O cálculo de dureza é dado pela Equação 6:

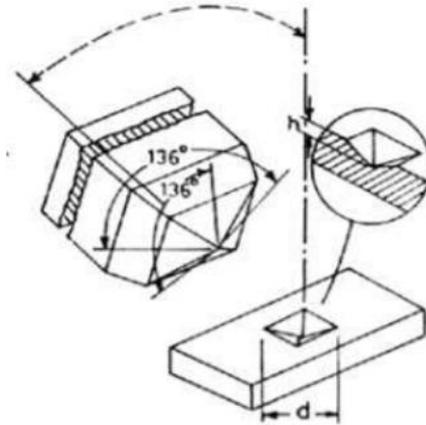
$$HK = \frac{P}{C_P L^2} \quad (6)$$

Onde P é a carga aplicada em kgf, C_P é um fator de correção relacionado ao formato do penetrador (0,070279) e L é o comprimento da impressão em mm.

O método de impressão Vickers, consiste em penetrar um indentador de base piramidal de diamante (Figura 10), sob uma carga constante, na superfície da amostra, durante alguns segundos.

Após a retirada da carga, as dimensões das diagonais da impressão causada pelo indentador são medidas em microscópio e o cálculo da dureza é realizado utilizando-se a Equação 7:^{79,80,81}

Figura 10 – Representação do indentedor de base piramidal Vickers.



Fonte: TIBURCIO, F. M. S., 2021⁸²

$$H_V = 1,8544 \frac{P}{d^2} \quad (7)$$

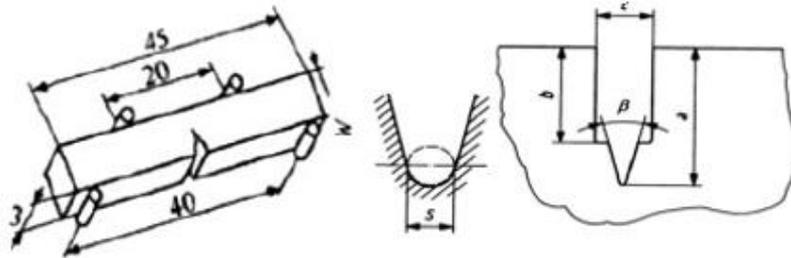
Onde P é a carga aplicada e d é a medida da diagonal da impressão Vickers.

3.5 Tenacidade à fratura

A tenacidade à fratura de um material é a resistência deste em fraturar quando há uma trinca pré-existente. Os principais métodos utilizados para determinar a tenacidade à fratura de materiais cerâmicos são o método SEVNB (*Single-Edge-V-Notched Beam*) e o método por indentação e medida das trincas.^{83,84}

O método SEVNB (ISO 23146:2008) é a técnica que menos apresenta problemas na medição e cálculo de K_{IC} . Nesse caso, uma barra contendo um entalhe na forma de V (Figura 11), é submetida à flexão em quatro pontos. A técnica apresenta vantagens como a pequena quantidade de amostra necessária e os resultados obtidos são mais próximos aos reais, porém há a dificuldade no entalhamento no material.^{83,84}

Figura 11 – Detalhes da amostra utilizada no método SEVNB, com suas respectivas dimensões.



Fonte: TIBURCIO, F. M. S., 2021.⁸²

O cálculo da tenacidade à fratura pelo método SEVNB utilizam-se as seguintes expressões matemáticas (Equação 8 e 9):

Quando $R \leq 2d$:

$$K_b = K_{IC} \quad (8)$$

Quando $R > 2d$:

$$K_b = K_{IC} + m(R - 2d)^{1/2} \quad (9)$$

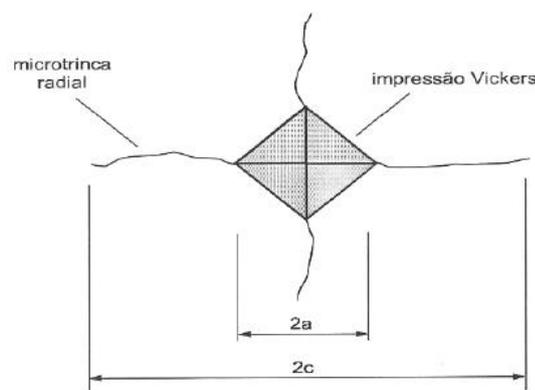
Onde K_b é a medida da tenacidade à fratura experimental, K_{IC} é o valor real da tenacidade à fratura, R é o raio do entalhe, d o tamanho de grão da amostra e m é a inclinação.

Para o ensaio de tenacidade à fratura de indentação e medidas das trincas, são realizadas as medidas da impressão e das trincas formadas após a retirada lenta do indentador após o ensaio de dureza Vickers (Figura 12).^{82,83,84} O ensaio utiliza conceitos de mecânica da fratura linear elástica para avaliação da tenacidade à fratura.⁸²

A mecânica da fratura linear elástica (MFLE) estuda os mecanismos de fratura em materiais frágeis, utilizando os conceitos da teoria da elasticidade linear. Todo o corpo trincado apresenta na ponta da trinca uma região sujeita à deformação plástica.^{82,85}

A aplicação da MFLE se dá em casos em que o volume de deformação plástica é pequeno comparado as dimensões da peça. As bases da teoria MFLE foram estudadas por Griffith e Irwin que supôs que a trinca se propaga quando a tensão atinge um valor crítico, que é denominado tenacidade à fratura.^{82,86,87}

Figura 12 – Representação esquemática da impressão e microtrincas decorrentes da impressão Vickers.



Fonte: DA SILVA, C. P., 2009.⁸⁵

Griffith propôs que todo corpo contém pequenas trincas distribuídas em todo o volume do corpo, onde há concentração de tensões suficiente para que a resistência à fratura atinja valores muito abaixo do valor teórico.⁸⁸

Baseando-se na mecânica da fratura desenvolvida por Griffith-Irwin e na caracterização de trincas Evans e Charles (1976), que estudaram trincas radiais em materiais frágeis gerados pela indentação Vickers, mais tarde Lawn et al. (1980) e Niihara et al (1982) e outros autores modificaram a abordagem para trincas radial/mediana e *Palmqvist* respectivamente, assim determinando as equações para tenacidade à fratura como apresentado na Tabela 3.^{89,90}

Tabela 3 – Equações estudadas para tenacidade à fratura e seus respectivos autores.

Autores	Equações para K_{IC} (MPa.m ^{1/2})	
	Trinca mediana	Trinca de Palmqvist
Niihara <i>et al.</i>	$0.203(Ha^{1/2})(c/a)^{-1.5}/\phi$	–
Niihara <i>et al.</i>	$0.129(Ha^{1/2})(E\phi/H)^{0.4}(c/a)^{-1.5}/\phi$	–
Anstis <i>et al.</i>	$0.016(E/H)^{0.5}(P/c^{3/2})$	–
Lawn <i>et al.</i>	$0.028(Ha^{1/2})(E/H)^{0.5}(c/a)^{-1.5}$	–
Shetty <i>et al.</i>	–	$(HP/41)^{1/2}/[3(1 - \nu^2)(2^{1/2})\pi \tan \psi]^{1/3}$
Niihara <i>et al.</i>	–	$0.035(Ha^{1/2})(E\phi/H)^{0.4}(l/a)^{-0.5}/\phi$
Lankford		$0.142(Ha^{1/2})(E\phi/H)^{0.4}(c/a)^{-1.56}/\phi$
Laugier	$0.010(E/H)^{2/3} P/C^{3/2}$	–
Laugier	–	$0.015(l/a)^{-1/2}(E/H)^{2/3} P/C^{3/2}$

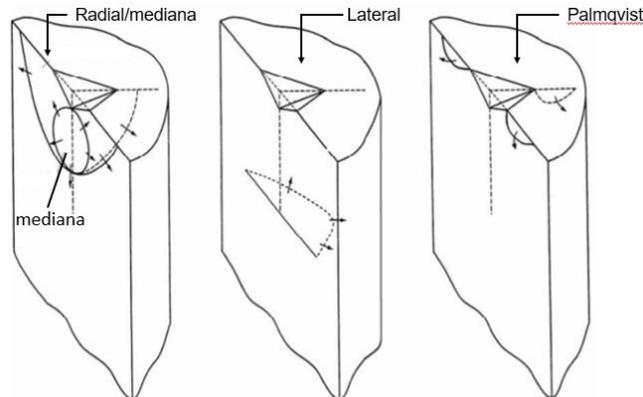
Fonte: Liang K. M. et al, 1990.⁹⁰

A Figura 13 apresenta os principais tipos de trincas geradas pela indentação ou pelo descarregamento. As trincas *radiais/medianas* ocorrem quando o carregamento excessivo dos indentadores gera uma deformação plástica na superfície devido às tensões residuais ao redor da impressão, gerando fissuras radiais paralelas ao eixo da carga aplicada na superfície, podendo ser formada pela propagação instável de uma trinca *mediana* ou *Palmqvist*, ou pela combinação de ambos.^{89,90,91,92}

A trinca *mediana* semelhante à trinca radial se propaga paralelamente ao eixo do carregamento, porém podem ser geradas abaixo da zona de deformação plástica, formando círculos ou segmentos circulares no limite da zona de deformação ou na superfície da amostra.^{90,91,92}

As trincas *laterais* também são geradas abaixo da zona de deformação e se propagam paralelamente a superfície da amostra e da região deformada plasticamente, tendo forma circular. A trinca de *Palmqvist* ocorre na interface entre as regiões de deformação plástica e elástica, formando-se na superfície da amostra e na diagonal do indentador, principalmente nucleadas e propagadas pela descarga de tensões residuais.^{89,92,93,94}

Figura 13 – Ilustração esquemática das trincas: (a) mediana e radial-mediana; (b) lateral e (c) Palmqvist.



Fonte: DIETER & BACON, 1988.⁸⁸

3.6 Simulated Body Fluid – SBF

Um implante artificial quando implantado geralmente é encapsulado por tecidos fibrosos, que o isolam do tecido ósseo. Entretanto estudos iniciais com biovidros no sistema $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ (Hench et al. – 1971)⁹⁵ demonstraram que uma ligação espontânea entre o implante e o osso vivo pode ocorrer, sem a formação do tecido fibroso. Desde então vários materiais cerâmicos têm demonstrado se ligar com ossos vivos e são utilizados como substitutos ósseos, como a hidroxiapatita sinterizada, fosfato β -tricálcico, cerâmicas de apatita/fosfato β -tricálcico.⁹⁶

Dessa forma, bioatividade é definida como a habilidade do material em se ligar diretamente com a superfície do implante, devido a formação de uma camada de apatita na interface. Porém como validar a bioatividade óssea *in vitro* desses materiais?^{96,97}

Para avaliação da bioatividade dos materiais, utiliza-se o teste de imersão em SBF, que é uma solução sintética com concentrações de íons semelhantes à parte inorgânica do plasma sanguíneo (Tabela 4). Para tanto as amostras são imersas na solução SBF e mantidas sob as mesmas condições de um corpo vivo, como o pH (7,4) e a temperatura (36,5°C). A indicação de bioatividade é então verificada, pela formação de uma camada de apatita na superfície da amostra.^{96,97}

Tabela 4 – Concentração iônica do SBF e do plasma de sangue humano.

	Concentração iônica (mol)							
	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	HCO ₃ ⁻	HPO ₄ ²⁻	SO ₄ ²⁻
Plasma	142.0	5.0	1.5	2.5	103.0	27.0	1.0	0.5
SBF	142.0	5.0	1.5	2.5	147.8	4.2	1.0	0.5

Fonte: adaptado da referência 96.

O consumo de íons de fosfato e de cálcio, presentes na solução, resultam no crescimento de núcleos de apatita na superfície do material in vitro, tendo um crescimento de apatita por no mínimo em 7 dias.^{98,99}

4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1 Materiais de partida

Os materiais de partida utilizados foram Al₂O₃ (Almatis, 99,9% de pureza), Nd₂O₃ (Acros Organics, 99,9% de pureza), TiO₂ (Alphatec, 99,9% de pureza) e MgO (Impex, 99,9% de pureza).

O óxido piezoelétrico *Nd₂Ti₂O₇* foi sintetizado por reação de estado sólido a partir dos óxidos Nd₂O₃ e TiO₂. Os reagentes foram moídos em moinho de bolas, em razão estequiométrica, com álcool isopropílico como meio líquido, e na proporção de 10:1 para a razão bola/pó, por 24 horas. Após, foi realizada a secagem em rotoevaporador, seguida da secagem, desaglomeração em almofariz e calcinação a 1425°C por 6 horas, ao ar, foram realizadas.

Composições contendo 2,5, 5, 7,5 e 12,5% em peso de $Nd_2Ti_2O_7$ e uma composição contendo 1000 ppm de MgO, para comparação, foram preparadas conforme a Tabela 5. Cada uma das composições foi moída em moinho de bolas por 24 horas. Após, foi realizada a secagem em rotoevaporador e, posteriormente à secagem, os pós foram desaglomerados em almofariz de ágata.

Tabela 5 – Composições estudadas.

Composição	Al ₂ O ₃ (% massa)	Nd ₂ Ti ₂ O ₇ (% massa)	MgO (% massa)
AMg	99,9	0	0,1
NdTA – 2,5	97,5	2,5	0
NdTA – 5,0	95	5,0	0
NdTA – 7,5	92,5	7,5	0
NdTA – 12,5	87,5	12,5	0

Fonte: autora da dissertação.

Onde 20 amostras de cada composição de pós (Tabela 4) foram prensadas por prensagem uniaxial (50 MPa) e isostática a frio (200 MPa/1 min) e em seguida, foram sinterizadas a 1500 e 1550 por 1 hora, ao ar (Forno Lindberg M/Blue), após foram realizadas as caracterizações quando á densidade e porosidade aparente e densidade relativa.

4.2 Determinação da densidade e porosidade aparente

As amostras sinterizadas foram caracterizadas quanta à densidade e porosidade aparentes pelo método de Arquimedes, utilizando água destilada como líquido de imersão.

A densidade relativa, foi calculada pela regra das misturas, considerando a fração volumétrica e a densidade teórica de cada componente.

4.3 Caracterização microestrutural

As amostras sinterizadas também foram analisadas por difração de raios X (Rigaku) com intervalo de 2θ entre 20 e 60° e radiação $\text{CuK}\alpha$.

As fases cristalinas presentes foram identificadas utilizando a base de dados JCPDS e sua quantificação foi realizada utilizando o método de Rietveld (Profex Refinement version 4.8).⁷⁰

Microscopia eletrônica de varredura por elétrons retroespalhados (Hitachi TM3000) foi utilizada para verificar a distribuição da porosidade e das fases formadas. Espectroscopia por energia dispersiva (EDS) foi utilizada para identificar os elementos presentes nas diferentes formadas após a sinterização.

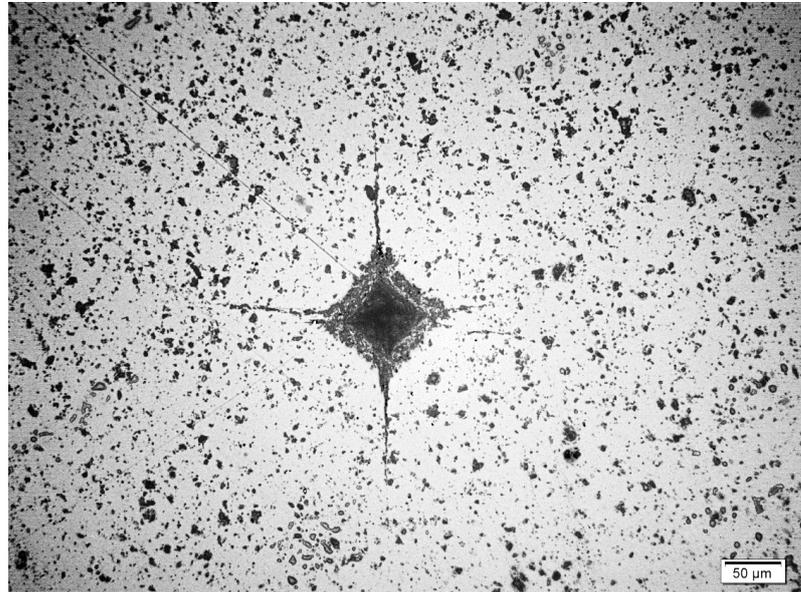
4.4 Propriedades mecânicas

A dureza das amostras foi determinada pelo método da impressão Vickers (Durômetro Wolpert), sendo que sete indentações foram feitas em cada uma das amostras, utilizando uma carga de 100 N por 15 segundos.

Para a determinação da tenacidade à fratura, as trincas geradas a partir dos vértices das impressões foram medidas utilizando microscópio óptico.

Os cálculos foram realizados a partir da equação de Niihara et al.^{89,90} (Equação 10) devido ao perfil da trinca obtida ter sido identificado como radial/mediana, como pode ser visto pela Figura 14.

Figura 14 – Micrografia óptica da superfície polida da amostra (NdTA 7,5-1500) após a realização do teste de dureza Vickers.



Fonte: autora da dissertação.

$$K_{IC} = \frac{0,129 \left(H a^2 \right) \left(3E/H \right)^{2/5} \left(c/a \right)^{-3/2}}{3}$$

(10)

Onde: K_{IC} é a tenacidade à fratura ($\text{MPa.m}^{1/2}$), H é a dureza Vickers, a é a metade da diagonal da impressão, c é o comprimento da trinca radial e E é o módulo de elasticidade calculado a partir da Equação 11.

$$E = E_1 V_1 + E_2 V_2 \quad (11)$$

Onde V é a fração volumétrica de cada fase e E_1 e E_2 são os módulos de Young da alumina (360 GPa) e do titanato de neodímio (280 GPa), respectivamente.¹⁵ Os valores do módulo de Young obtidos para cada composição encontram-se na Tabela 6.

Tabela 6 – Módulo de Young (E) calculado para as composições estudadas.

Composição	AMg	NDTA - 2,5	NDTA - 5	NDTA - 7,5	NDTA- 12,5
E (GPa)	360	356,2	352,4	348,6	341

Fonte: autora da dissertação

4.5 Reatividade *in vitro* em SBF

Para a realização dos testes de reatividade *in vitro*, amostras em triplicata de cada composição foram imersas em SBF por 3, 6, e 12 dias, sendo a troca da solução realizada a cada 72 horas.

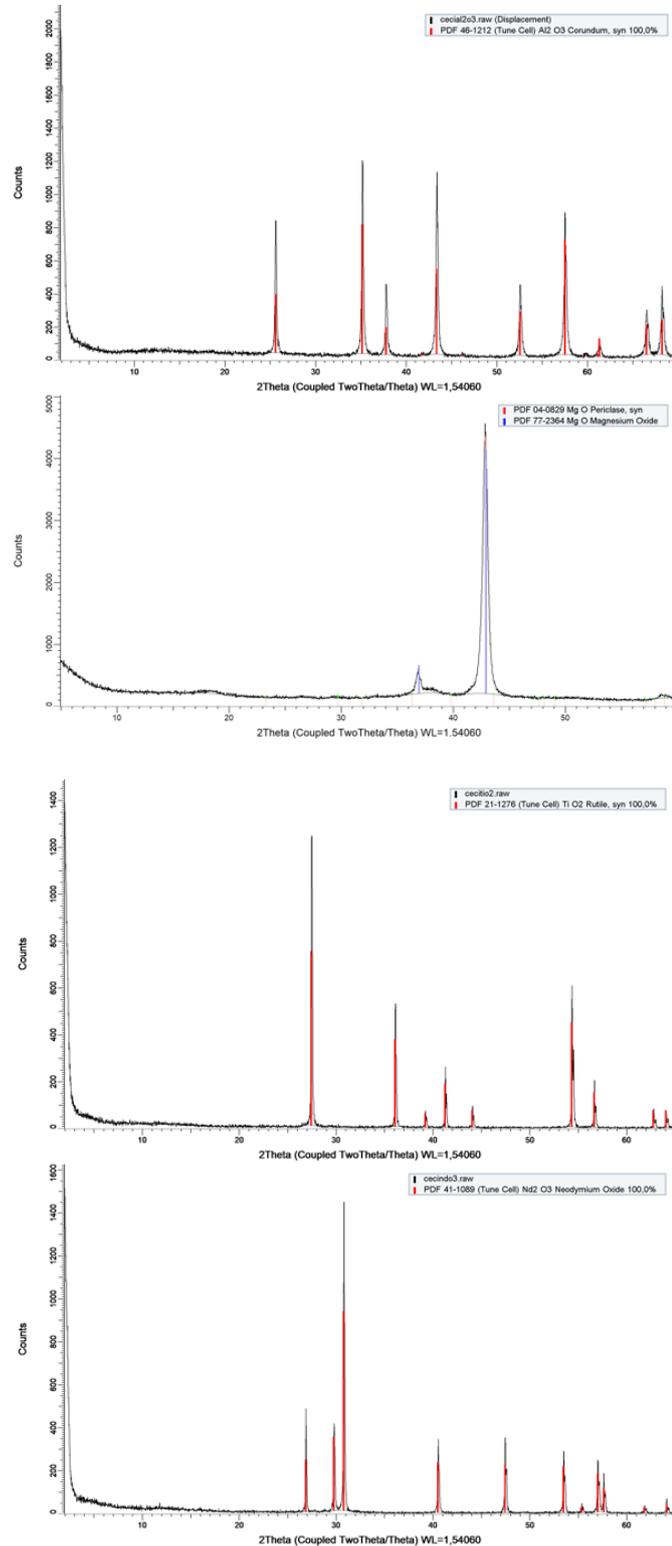
Após as imersões, as superfícies das amostras foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura (Hitachi TM3000) e fluorescência de raios X (Shimadzu EDX-720).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização dos pós de partida

Os pós de partida foram caracterizados quanto à sua composição por difração de raios X (Rigaku) com intervalo de 2θ entre 20 e 65° e radiação $\text{CuK}\alpha$, onde as fases cristalinas presentes foram identificadas utilizando a base de dados JCPDS. Os difratogramas estão apresentados na Figura 15.

Figura 15: Difração de raios X dos pós de partida. Onde a) difratograma referente a Al_2O_3 , b) difratograma referente a MgO , c) difratograma referente a TiO_2 e d) difratograma referente a Nd_2O_3 .



Fonte: autora da dissertação.

Também foram realizadas caracterizações quanto à distribuição de tamanho de partícula, utilizando um analisador de distribuição granulométrica por difração a laser (CILAS 1064), e da área superficial específica, pelo método BET, (Micromeritics ASAP 2020), onde os dados obtidos estão apresentados nas Tabelas 7 e 8, respectivamente.

Tabela 7 – Diâmetro médio de partícula dos pós de partida.

Composição	Diâmetro médio de partícula (μm)
MgO	22,79
Al ₂ O ₃	1,36
TiO ₂	0,60
Nd ₂ O ₃	4,67

Fonte: autora da dissertação.

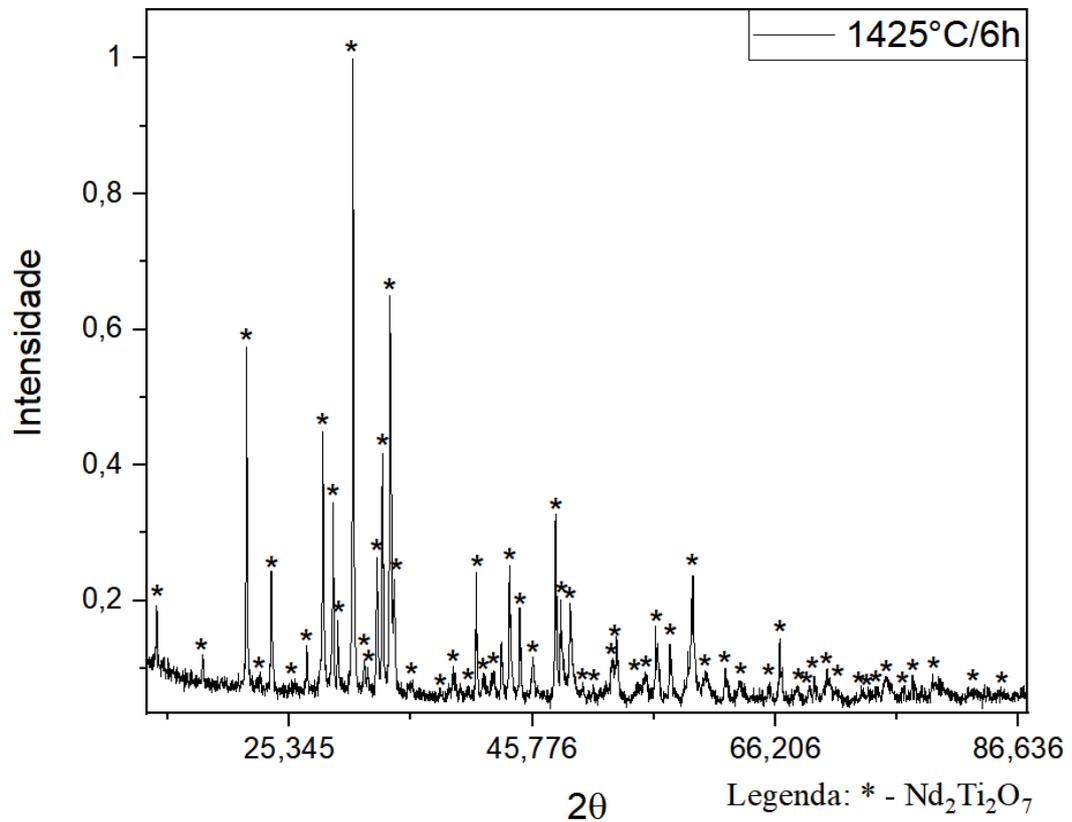
Tabela 8 – Área superficial média dos pós de partida.

Composição	Área superficial média (m^2/g)
MgO	16,5 \pm 0,1
Al ₂ O ₃	10,5 \pm 0,1
TiO ₂	20,5 \pm 0,1
Nd ₂ O ₃	2,78 \pm 0,1

Fonte: autora da dissertação.

Para a verificação da formação da fase Nd₂Ti₂O₇ após a moagem e calcinação à 1425°C por 6h ao ar (Forno Lindberg M/Blue), uma análise por difração de raios X foi realizada (Figura 16).

Figura 16 – Difração de raios X do composto $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. (*- PDF 33-0942)



Fonte: autora da dissertação.

5.2 Densidade e porosidade aparente

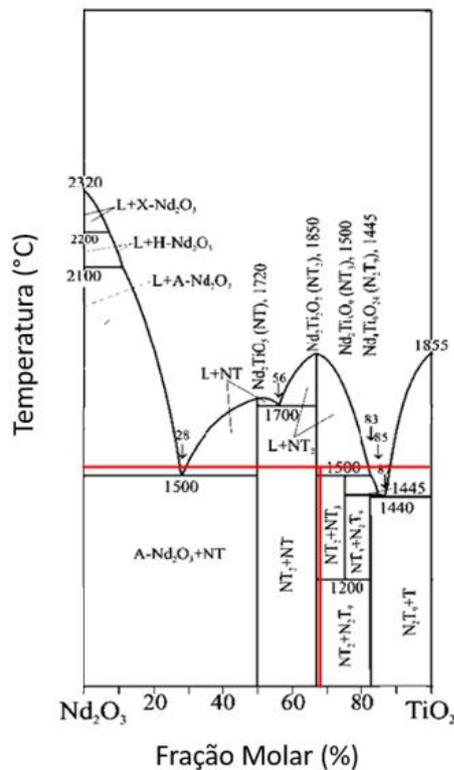
Os resultados obtidos, para densidade aparente, porosidade aparente e densidade relativa após as sinterizações são apresentados nas Tabelas 9 e 10, onde 6 amostras de cada composição foram caracterizadas.

Para as amostras contendo $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ os valores obtidos para densidade e porosidade, foram semelhantes em ambas as temperaturas de sinterização, embora as amostras contendo MgO , tenham apresentado aumento na densidade relativa com o aumento da temperatura de sinterização.

Uma tendência no aumento na densificação com o aumento do teor do composto $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ nas amostras, em ambas as temperaturas de sinterização, pode ser observada. Em outras palavras, em amostras contendo 12,5% em massa de $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ foram obtidos os maiores valores de densidade relativa em ambas as temperaturas de sinterização, quando comparadas as amostras contendo MgO .

Além disso, é importante salientar que a adição de $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ também favoreceu a densificação de cerâmicas de alumina (densidade relativa >95%) a temperaturas de sinterização mais baixas do que a temperatura comumente utilizada, de cerca de 1600°C . Esse favorecimento é possivelmente devido a formação de uma fase líquida acima de 1500°C , mostrada no diagrama de fases na Figura 17.

Figura 17 – Diagrama de fases $\text{TiO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$, representando a fração molar estudada.



Fonte: adaptado da referência 51.

Tabela 9 – Densidade aparente (ρ), porosidade aparente (P) e densidade relativa (DT%) das composições sinterizadas a 1500°C.

Composição	ρ (g/cm ³)	P%	DT%
AMg	3,82 ± 0,009	1,10 ± 0,01	94,68 ± 2,33
NdTA-2,5	3,89 ± 0,005	0,71 ± 0,11	96,11 ± 2,12
NdTA- 5,0	3,90 ± 0,01	0,78 ± 0,03	96,47 ± 2,20
NdTA-7,5	3,91 ± 0,003	0,81 ± 0,05	96,71 ± 2,18
NdTA-12,5	3,94 ± 0,01	0,72 ± 0,03	97,43 ± 2,20

Fonte: autora da dissertação.

Tabela 10 – Densidade aparente (ρ), porosidade aparente (P) e densidade relativa (DT%) das composições sinterizadas a 1550°C.

Composição	ρ (g/cm ³)	P%	DT%
AMg	3,89 ± 0,01	0,67 ± 0,07	96,22 ± 2,22
NdTA-2,5	3,88 ± 0,004	0,83 ± 0,07	96,11 ± 2,21
NdTA- 5,0	3,89 ± 0,002	0,61 ± 0,07	96,24 ± 2,20
NdTA-7,5	3,89 ± 0,02	0,73 ± 0,03	96,04 ± 2,22
NdTA-12,5	3,93 ± 0,01	0,67 ± 0,07	97,34 ± 2,34

Fonte: autora da dissertação.

5.3 Difração de raios X - DRX

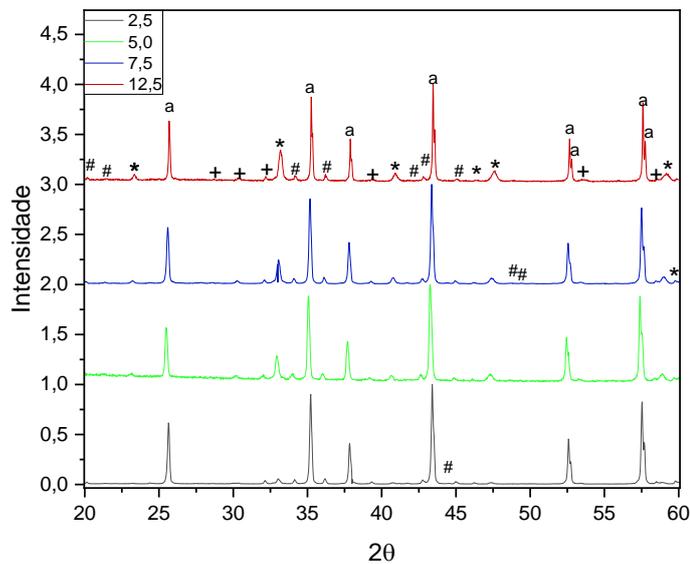
As caracterizações por difração de raios X, foram utilizadas para a identificação e quantificação das fases cristalinas presentes nas amostras.

Os difratogramas mostrados nas Figuras 18 e 19, mostram que todas as amostras são formadas por matriz de alumina (α -Al₂O₃), além de Nd₂Ti₂O₇, Nd_{1,65}Al_{23,43}O₃₈ e Al_{0,1}Nd_{0,7}Ti_{0,9}O₃ como fases secundárias. Tal resultado pode ser atribuído a reação entre a alumina e o titanato de neodímio durante a sinterização.

O titanato de neodímio apresenta estrutura tipo peroviskta contendo 4 átomos de neodímio, quatro de titânio e 14 de oxigênio, onde os íons Nd e Ti estão deslocados dos centros geométricos.¹⁰⁰ O aluminato de neodímio $\text{Al}_{0,1}\text{Nd}_{0,7}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_3$, apresenta estrutura monoclinica, caracterizado por uma camada formada principalmente de cátions de Nd ao longo do eixo z e octaedros inclinados em torno dos eixos x e z formados por $(\text{Ti-Al})\text{O}_6$, sendo formado em torno de 1450°C .¹⁰¹

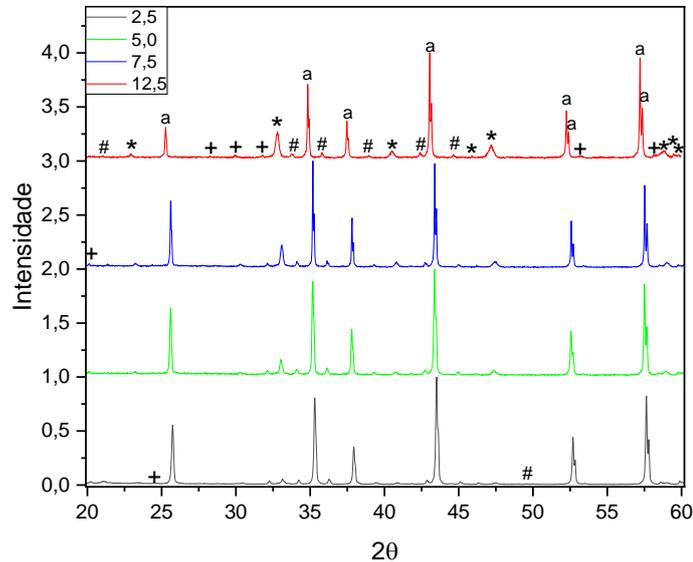
A fase $\text{Nd}_{1,65}\text{Al}_{23,43}\text{O}_{56}$ possui estrutura do tipo espinélio e é formada a 1250°C , por meio de uma solução sólida dos íons Nd^{3+} na rede da alumina, permanecendo estável, mesmo após o resfriamento.^{102,103}

Figura 18 – Difração de Raios X das amostras sinterizadas a $1500^\circ\text{C}/1\text{h}$. Legenda: a: Al_2O_3 ; #: $\text{Nd}_{1,65}\text{Al}_{23,43}\text{O}_{56}$; *: $\text{Al}_{0,1}\text{Nd}_{0,7}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_3$; +: $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$.



Fonte: autora da dissertação.

Figura 19 – Difração de Raios X das amostras sinterizadas a 1550°C/1h. Legenda: a: Al_2O_3 ; #: $\text{Nd}_{1,65}\text{Al}_{23,43}\text{O}_{56}$; *: $\text{Al}_{0,1}\text{Nd}_{0,7}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_3$; +: $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$.



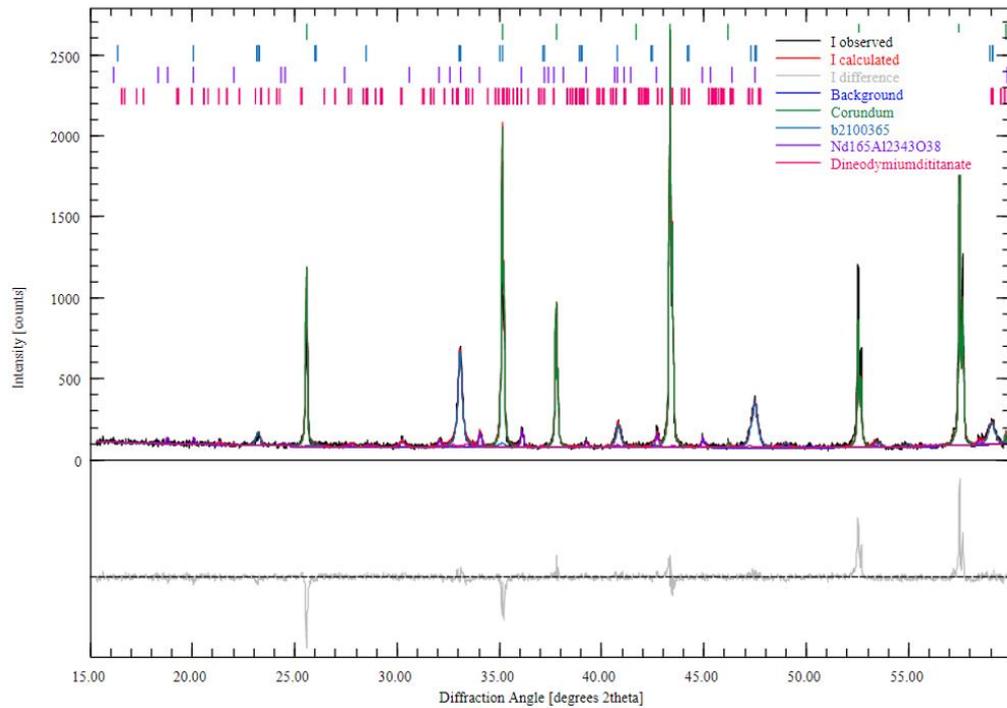
Fonte: autora da dissertação.

Na Figura 20 é apresentado o resultado do refinamento, pelo método de Rietveld, da amostra NdTA – 12,5 sinterizada a 1550°C. Nas Tabelas 11 e 12, são apresentados os resultados das análises quantitativas das amostras.

A partir dessas tabelas, observa-se que a fase $\text{Nd}_{1,65}\text{Al}_{23,43}\text{O}_{38}$ formou-se em maior quantidade nas amostras contendo 2,5, 5,0 e 7,5% de $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ em ambas as temperaturas de sinterização. Entretanto nas amostras contendo 12,5% foi observado que a fase $\text{Al}_{0,1}\text{Nd}_{0,7}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_3$ apresenta-se em maior quantidade do que a fase $\text{Nd}_{1,65}\text{Al}_{23,43}\text{O}_{38}$ em ambas a temperaturas de sinterização.

Trabalhos^{101,102} têm relatado que a 1250°C, os íons de neodímio contidos no composto $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ reagem inicialmente com a alumina, formando a fase $\text{Nd}_{1,65}\text{Al}_{23,43}\text{O}_{38}$, e conforme a temperatura de sinterização aumenta, acima de 1450°C os íons de titânio, reagem com o aluminato de neodímio e formam a segunda fase secundária $\text{Al}_{0,1}\text{Nd}_{0,7}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_3$. Também se observou que o aumento na quantidade de $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, favoreceu sua reação com a alumina.

Figura 20 – Difração de raios X e refinamento por Rietveld da amostra contendo 12,5% em peso de $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ sinterizada a 1550°C .



Fonte: autora da dissertação.

Tabela 11 – Análise quantitativa (% massa) das amostras sinterizadas a $1500^\circ\text{C}/1\text{h}$.

Fase	NdTA - 2,5	NdTA -5,0	NdTA -7,5	NdTA -12,5
$\text{Al}_{0,1}\text{Nd}_{0,7}\text{Ti}_{0,3}\text{O}_3$	0,66	3,55	3,59	8,3
$\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$	0,36	1,03	0,92	0,74
Al_2O_3	94,2	89,7	89,81	84,9
$\text{Nd}_{1,65}\text{Al}_{23,43}\text{O}_{56}$	4,77	5,7	5,68	6,1

Fonte: autora da dissertação.

Tabela 12 – Análise quantitativa (% massa) das amostras sinterizadas a 1550°C/1h.

Fase	NdTA -2,5	NdTA -5,0	NdTA -7,5	NdTA-12,5
$Al_{0,1}Nd_{0,7}Ti_{0,3}O_3$	0,63	2,04	4,10	8,9
$Nd_2Ti_2O_7$	0,43	0,38	0,77	1,1
Al_2O_3	94,1	92,1	89,0	84,7
$Nd_{1,65}Al_{23,43}O_{56}$	4,9	5,5	6,1	5,2

Fonte: autora da dissertação.

5.4 Microscopia eletrônica de varredura por elétrons retroespalhados

As Figuras 21 e 22 ilustram as micrografias eletrônicas de varredura por elétrons retroespalhados das amostras polidas, sem ataque térmico. As superfícies das amostras foram observadas com o intuito de verificar a distribuição da porosidade e das fases formadas após a sinterização.

A partir das micrografias, é possível notar uma diminuição na quantidade e no tamanho dos poros com o aumento da temperatura de sinterização (Figura 22 – b, c e d).

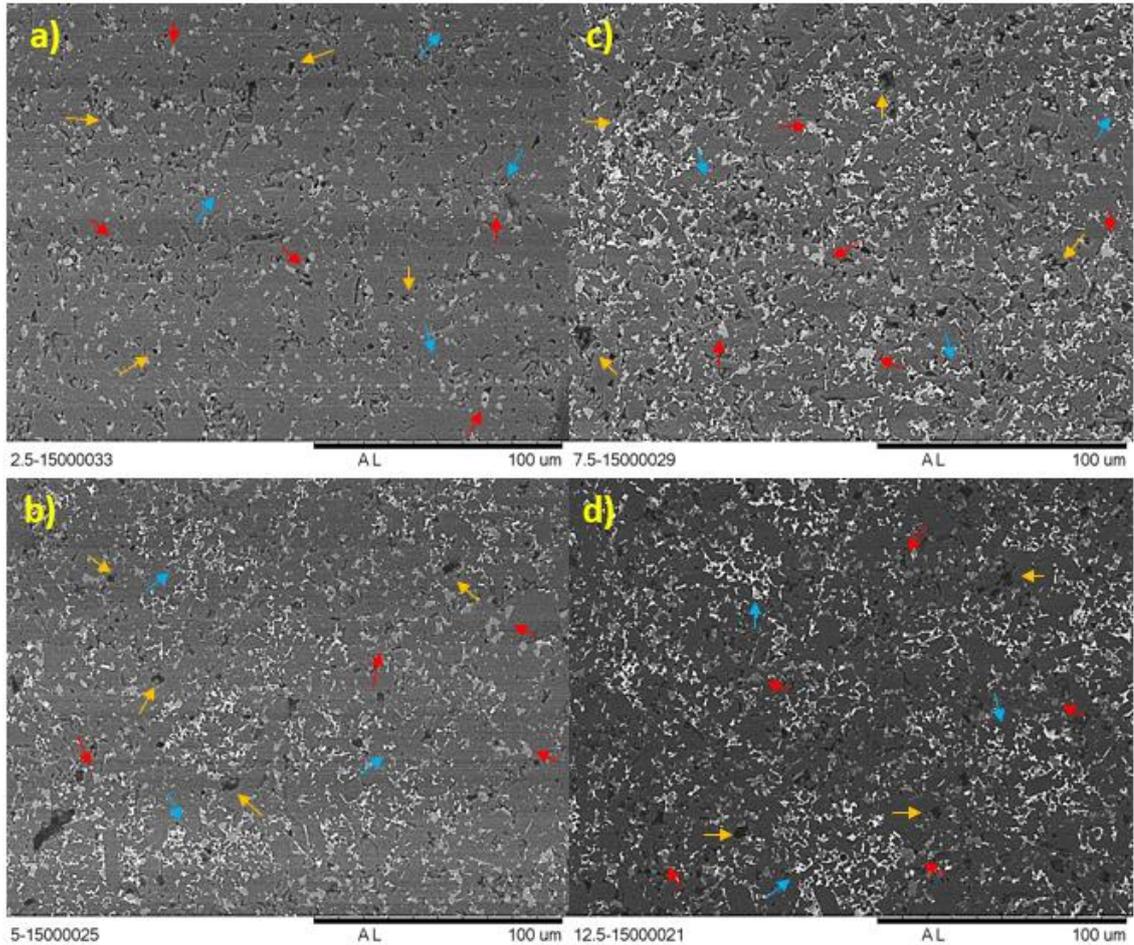
Também, é possível observar os grãos alongados da alumina e, nos contornos desses grãos, a presença das fases secundárias: uma fase cinza claro e uma fase branca, onde a fase cinza claro tendo uma morfologia arredondada.

Comparando as micrografias das amostras sinterizadas a 1500 e 1550°C (Figuras 21 e 22), nota-se que a temperatura de sinterização utilizada tende a influenciar significativamente na microestrutura final dos materiais estudados.

Na temperatura de sinterização de 1550°C, para as amostras contendo $Nd_2Ti_2O_7$ acima de 5,0% (em massa), é possível observar que os grãos das fases secundárias cresceram com o aumento da quantidade do composto $Nd_2Ti_2O_7$.

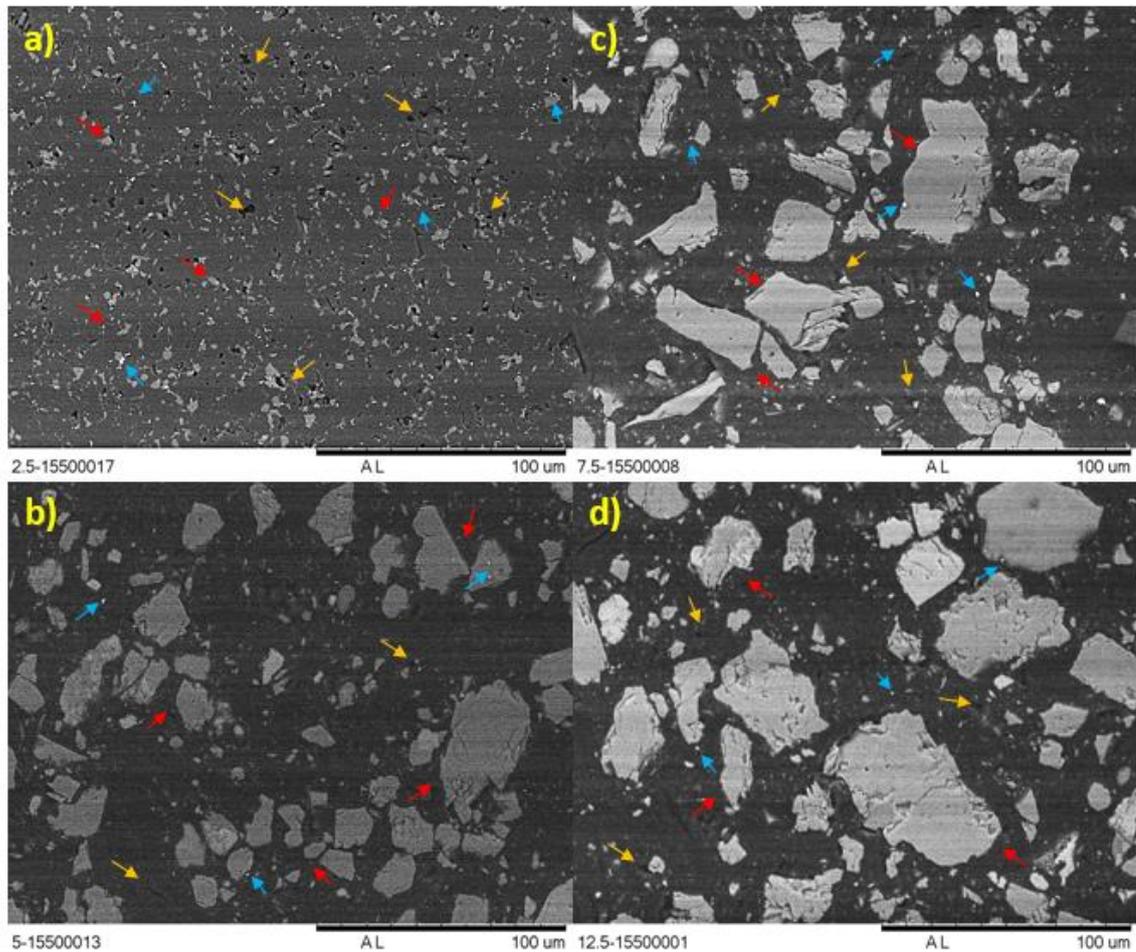
Esse resultado indica que as fases coalesceram formando grãos maiores e de morfologia alongada, deixando pequenos grãos arredondados, que aparecem nas imagens como a fase branca. Somente a amostra contendo 2,5% (em massa) de $Nd_2Ti_2O_7$ não apresentou mudanças microestruturais com o aumento da temperatura de sinterização.

Figura 21 – Microscopia eletrônica de varredura das amostras sinterizadas a 1500°C/1h, sendo a) NdTA – 2,5, b) NdTA – 5,0, c) NdTA – 7,5 e d) NdTA – 12,5. Onde as setas amarelas indicam as porosidades, a setas vermelhas a fase cinza claro e as setas azuis indicam a fase branca.



Fonte: autora da dissertação.

Figura 22 – Microscopia eletrônica de varredura das amostras sinterizadas a 1550°C/1h, sendo a) NdTA – 2,5, b) NdTA – 5,0, c) NdTA – 7,5 e d) NdTA – 12,5. Onde as setas amarelas indicam as porosidades, a setas vermelhas a fase cinza claro e as setas azuis indicam a fase branca.



Fonte: autora da dissertação.

As Figuras 23 e 24 ilustram as micrografias eletrônicas de varredura por elétrons retroespalhados das amostras atacadas em forno tubular ao ar a 1400 e 1450°C por 15 min. As superfícies das amostras foram observadas com o intuito de verificar a distribuição da porosidade, os contornos e a morfologia dos grãos.

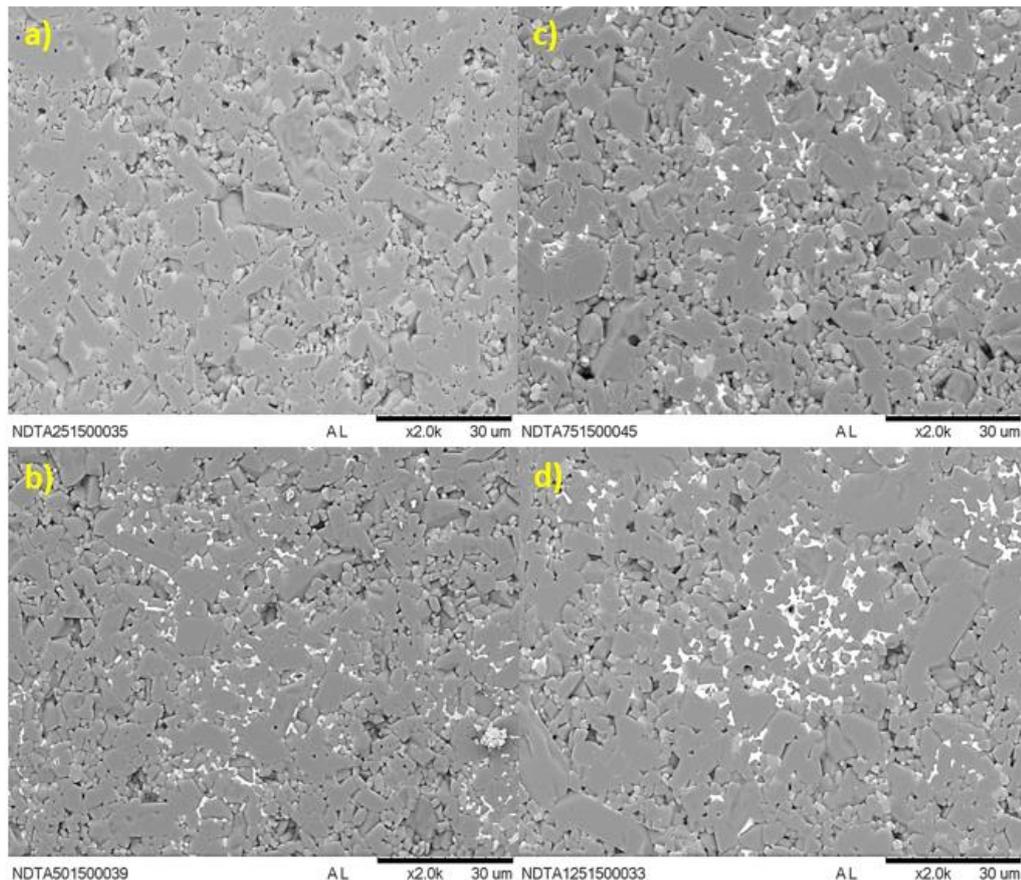
A partir das micrografias, como visto nas Figuras 21 e 22, é possível observar a diminuição na quantidade de poros com o aumento na temperatura de sinterização (Figura 24).

Também se observam grãos com morfologia alongada de alumina, e a formação de grãos menores de morfologia arredondada (cinza claro) e nos contornos desses grãos uma fase branca (Figura 23 – b, c e d).

A adição de óxido de titânio em alumina, promove o crescimento dos grãos durante a sinterização, devido a pequenas taxas de difusão dos átomos de Ti na rede da alumina, que distorcem a estrutura cristalina, o que também resulta a morfologia alongada observada nos grãos da alumina (Figuras 23 e 24).^{104,108}

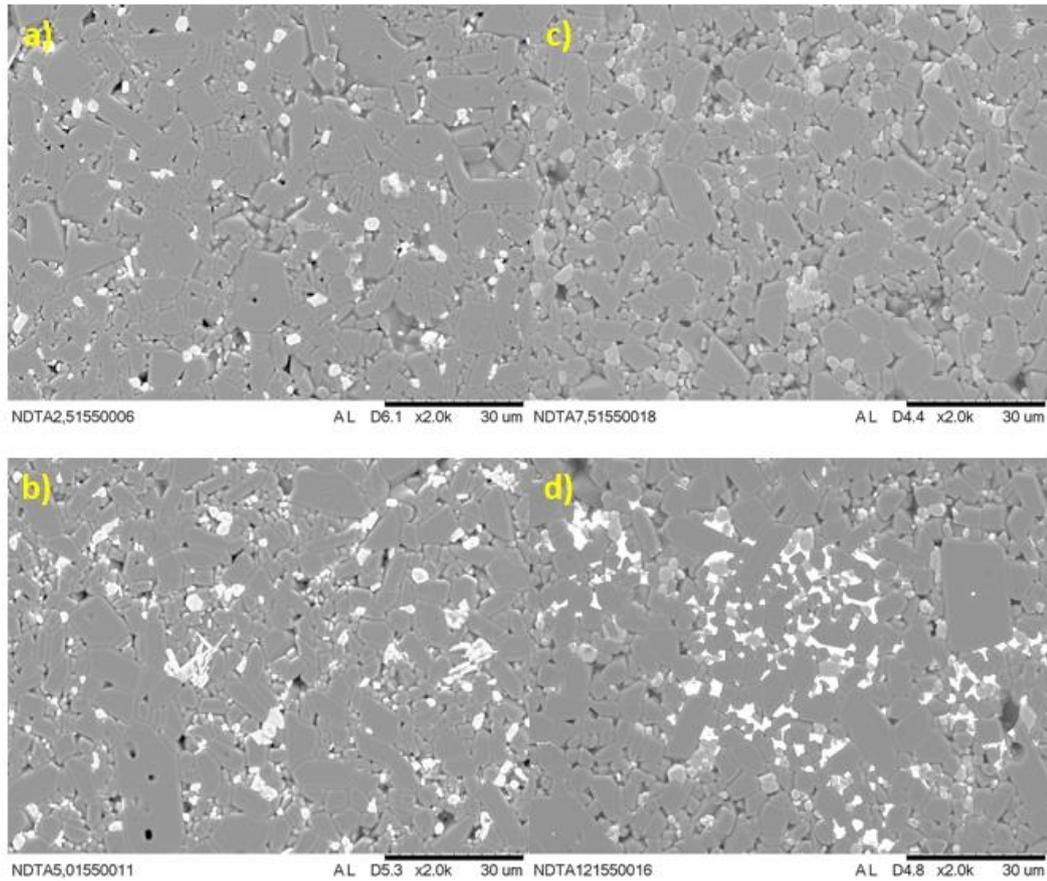
Ao comparar as temperaturas de sinterização de 1500 e 1550°C, pode-se notar que o aumento na temperatura de sinterização, influenciou no crescimento dos grãos, e no coalescimento e formação dos grãos das fases secundárias (Figura 24 – a, b e c).

Figura 23 – Microscopia eletrônica de varredura das amostras sinterizadas a 1500°C/1h e atacadas a 1400°C/15min, sendo a) NdTA – 2,5, b) NdTA – 5,0, c) NdTA – 7,5 e d) NdTA – 12,5.



Fonte: autora da dissertação.

Figura 24 – Microscopia eletrônica de varredura das amostras sinterizadas a 1550°C/1h e atacadas a 1450°C/15min, sendo a) NdTA – 2,5, b) NdTA – 5,0, c) NdTA – 7,5 e d) NdTA – 12,5.



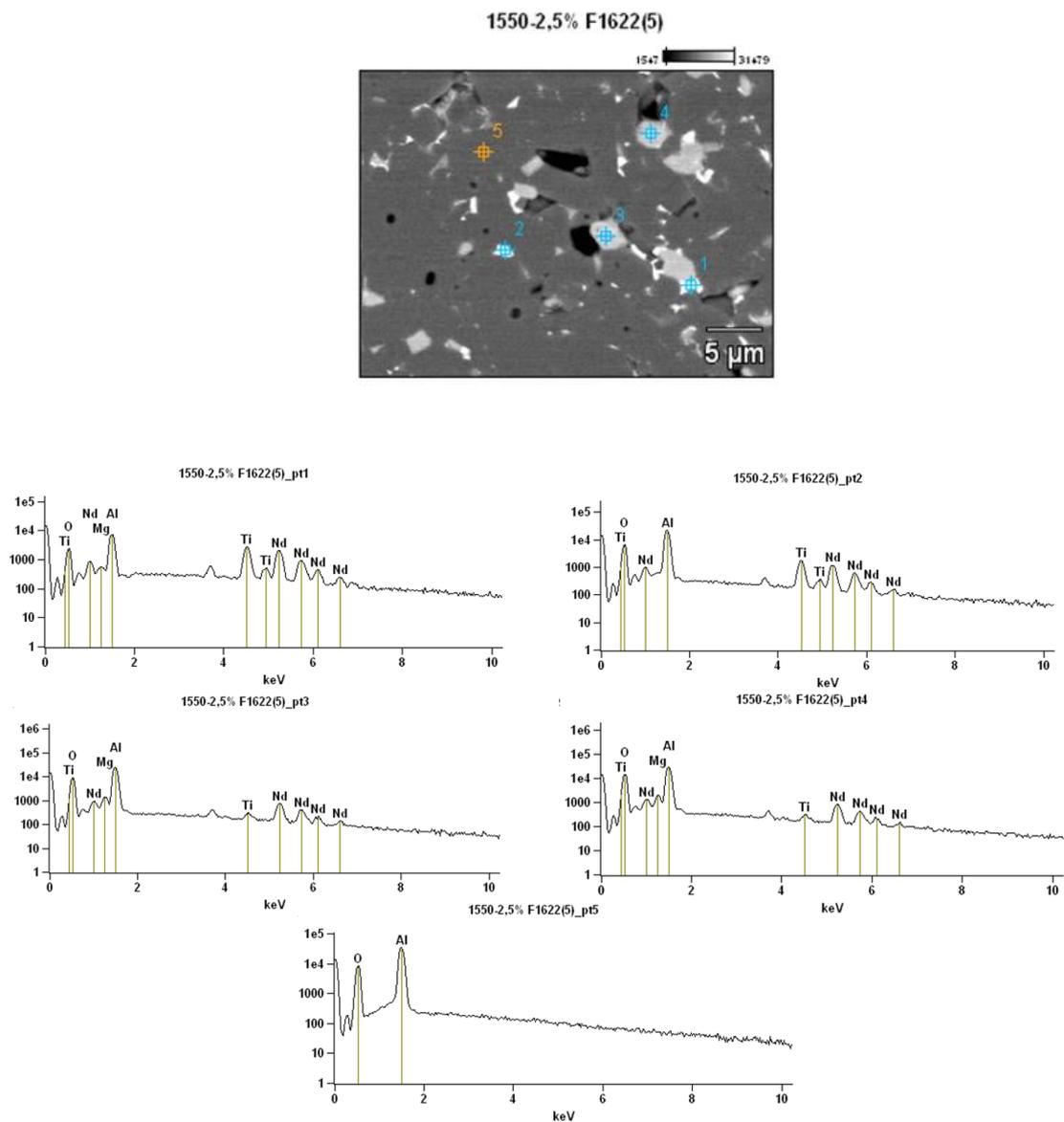
Fonte: autora da dissertação.

A fim de verificar a composição das fases observadas nas micrografias das Figuras 21 e 22 foram realizadas análises químicas por espectroscopias por dispersão de energia.

Um exemplo dessas análises é mostrado na Figura 25 que ilustra uma micrografia eletrônica de varredura da amostra com 2,5% (em massa) de $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ sinterizada a 1550°C/1h e os espectros de EDS obtidos por meio de análises pontuais realizadas nas fases branca (1 e 2), cinza clara (3 e 4) e cinza escura (ponto 5).

A partir dessas análises, verifica-se a presença dos elementos Al, Ti, Nd e O nos pontos 1 e 2, Al, Nd e O nos pontos 3 e 4 e apenas Al e O no ponto 1. Dessa forma, associando esses dados com aqueles obtidos por difração de raios X, pode-se concluir que fase branca corresponde a $\text{Al}_{0,1}\text{Nd}_{0,7}\text{Ti}_{0,3}\text{O}_3$, a fase cinza clara é $\text{Nd}_{1,65}\text{Al}_{23,43}\text{O}_{56}$ e a matriz cinza escura é alumina. Não foi possível observar a presença da fase $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, provavelmente devido à sua baixa quantidade.

Figura 25 – Espectroscopia por dispersão de elétrons da amostra contendo 2,5% (em massa) de $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ sinterizada a $1550^\circ\text{C}/1\text{h}$.



Fonte: autora da dissertação.

5.5 Dureza e tenacidade à fratura

Os resultados obtidos para tenacidade à fratura e dureza são apresentados nas Figuras 26 e 27, onde se observa que o aumento na temperatura de sinterização não modificou os valores de tais propriedades. Nota-se também a tendência no decréscimo dos valores de dureza e tenacidade à fratura, com o aumento do teor de $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, em ambas as temperaturas de sinterização.

A amostra contendo 2,5% (em massa) de $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, mostrou os melhores resultados de dureza, alcançando os valores de $15,84 \pm 1,92$ e $15,67 \pm 1,78$ GPa a 1500 e 1550°C, respectivamente.

Também para as amostras contendo 2,5% (em massa) de $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, foram obtidos os melhores resultados de tenacidade à fratura, obtendo o valor de $3,27 \pm 0,04$, para ambas as temperaturas de sinterização. Esses resultados indicam que a fase $\text{Al}_{0,1}\text{Nd}_{0,7}\text{Ti}_{0,3}\text{O}_3$, presente em maior quantidade nas amostras com maior concentração inicial de $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, promove um efeito deletério nas propriedades mecânicas avaliadas.

Todas as amostras apresentaram valores de dureza e tenacidade à fratura abaixo dos valores obtidos para alumina, sendo esses valores de $17,96 \pm 1,40$ e $18,09 \pm 1,00$, para dureza e para tenacidade à fratura, $3,35 \pm 0,03$ e $3,35 \pm 0,02$, a 1500 e 1550°C, respectivamente.

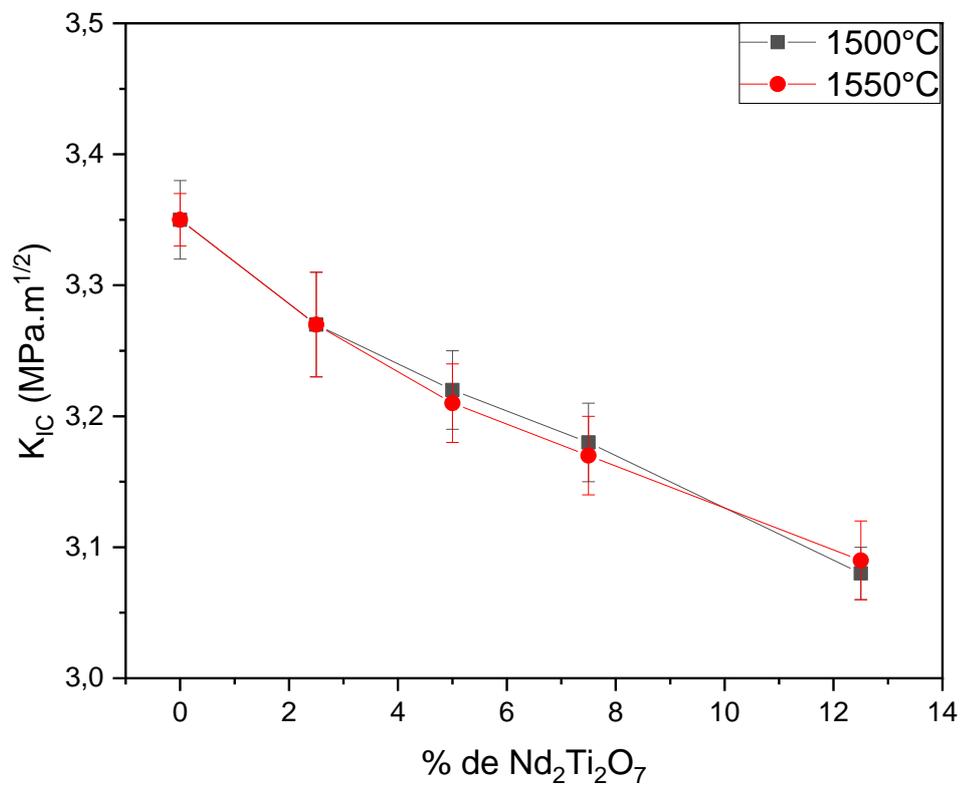
Dessa forma, embora a adição do composto $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ tenha favorecido a densificação das amostras, o mesmo não foi observado para os dados de dureza e tenacidade à fratura.

Esses resultados não estão de acordo com aqueles encontrados na literatura^{14,15}, cujos valores de tenacidade à fratura das amostras de alumina contendo $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ foram significativamente maiores que os da alumina pura.

Nesses trabalhos, a fase $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ se manteve estável mesmo a altas temperatura de sinterização, não reagindo com a matriz de alumina como observado nesse estudo. Sendo assim, o óxido piezoelétrico $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ foi capaz de aumentar a tenacidade à fratura do material sinterizado devido ao mecanismo de tenacificação por troca de domínio.

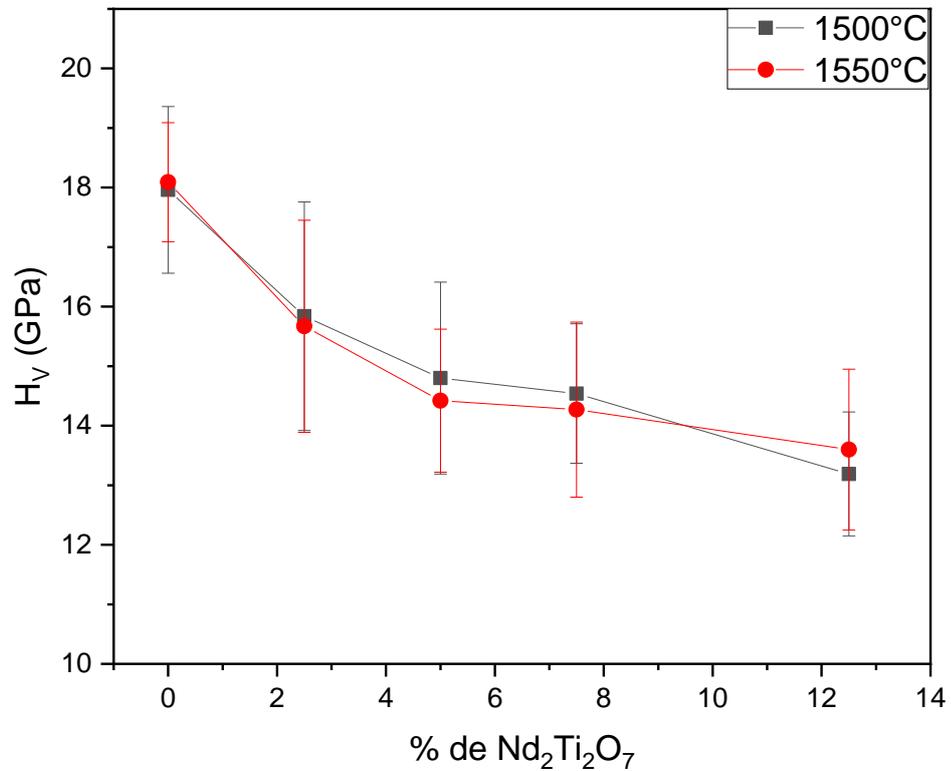
No caso dos materiais estudados nesse trabalho, os elevados valores de $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ adicionados promoveram a formação de outras fases secundárias, que notoriamente prejudicaram o desempenho mecânico dos materiais, sobrepondo o efeito positivo do $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ residual.

Figura 26 – Tenacidade à fratura das amostras sinterizadas a 1500 e 1550°C/1h.



Fonte: autora da dissertação.

Figura 27 – Dureza das amostras sinterizadas a 1500 e 1550°C/1h.



Fonte: autora da dissertação.

5.6 Reatividade das amostras em SBF

O SBF é uma solução sintética com concentrações de íons semelhantes à parte inorgânica do plasma sanguíneo utilizado *in vitro*, para avaliação da bioatividade dos materiais. Onde a bioatividade é definida como a habilidade do material em se ligar diretamente com a superfície do implante, devido a formação de uma camada de apatita na interface.^{106,107}

Para tanto, as amostras foram imersas na solução SBF e mantidas sob as condições, como o pH (~ 7,4) e a temperatura (37°C). A indicação de bioatividade foi então verificada, pela formação de uma camada de apatita na superfície da amostra.

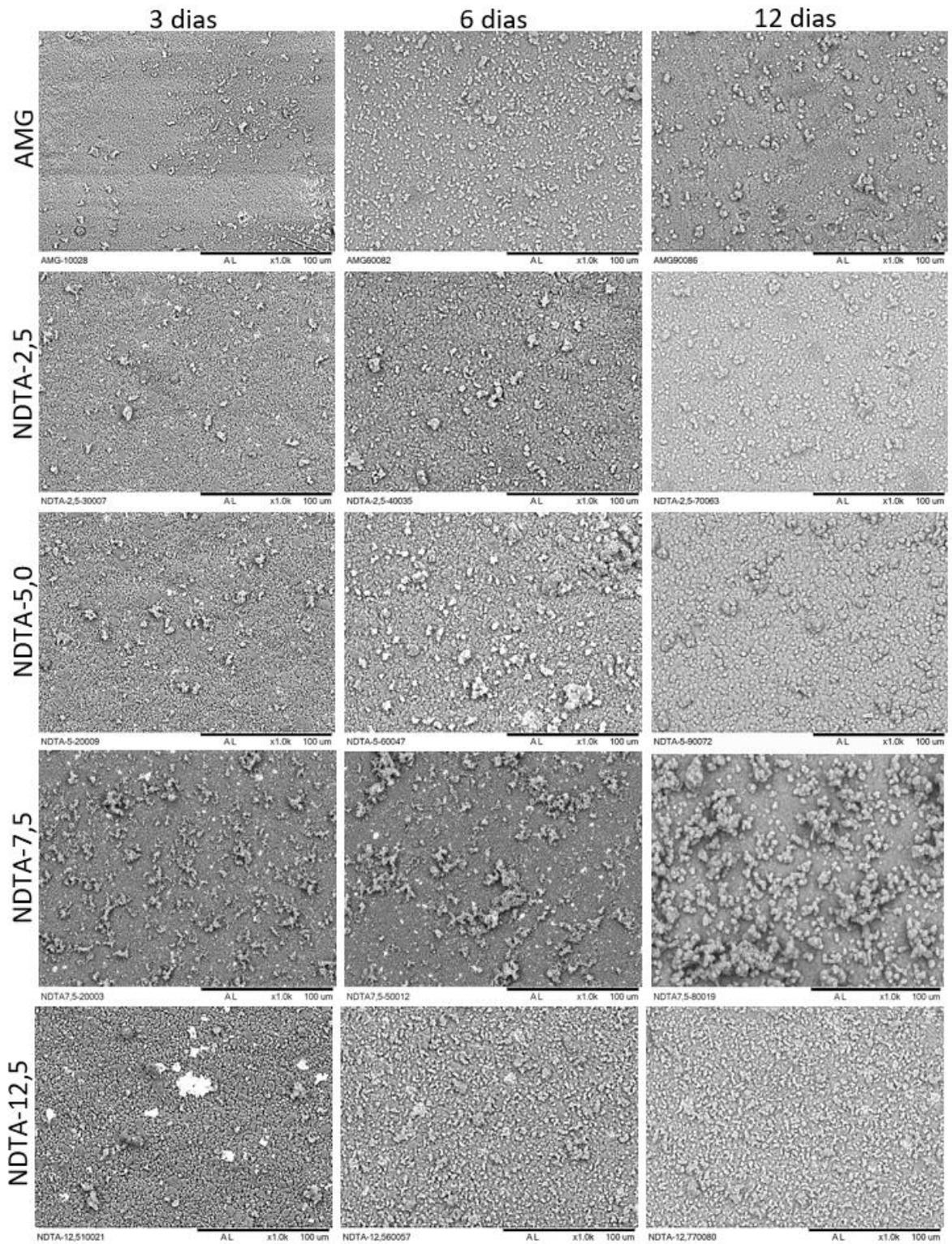
Análises por microscopia eletrônica por elétrons retroespalhados (Figura 28) foram realizadas nas superfícies das amostras após imersão em SBF por 3, 6 e 12 dias, com o intuito de verificar a possível formação da camada de apatita.

Observa-se nas micrografias (Figura 28), a formação de depósitos superficiais com morfologia globular similar à da hidroxiapatita, a partir do 3º dia de imersão em SBF, em todas as amostras analisadas.

Além disso, nota-se que quanto maior a quantidade de $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ nas amostras, maior foi a quantidade formada de tais depósitos, evidenciando que a adição do aditivo, favoreceu a formação da hidroxiapatita.

Já após 6 dias de imersão, observa-se um aumento na quantidade de cristais depositados na superfície das amostras, com destaque para as amostras contendo 7,5 e 12,5% (em massa) de $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$.

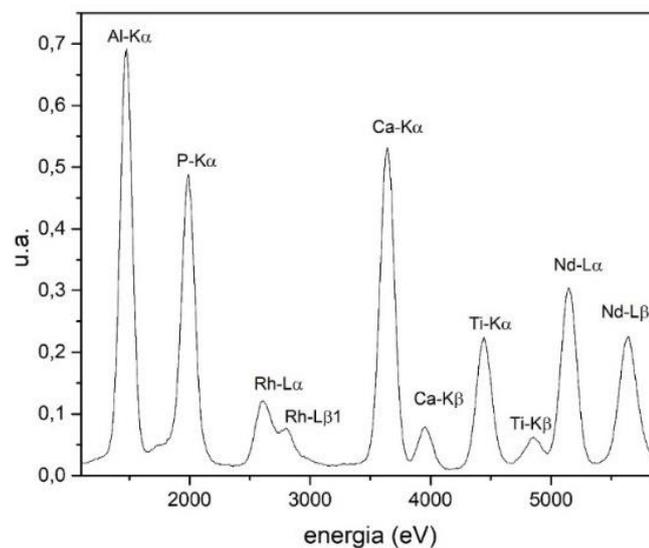
Figura 28 – Microscopia eletrônica de varredura das amostras imersas em SBF.



Fonte: autora da dissertação

As análises químicas por fluorescência de raios X (FRX), exemplificada na Figura 29, indicaram a presença de cálcio e fósforo, em todas as amostras sugerindo que as estruturas de morfologia globular formada nas superfícies das amostras são cristais de fosfato de cálcio.

Figura 29 – Análise por fluorescência de raios X da amostra contendo 12,5% de $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ com 12 dias de imersão.



Fonte: autor da dissertação.

Quanto as amostras AMg, é possível observar que houve formação de hidroxiapatita após todos os tempos de imersão. Provavelmente a formação de hidroxiapatita sobre a superfície das amostras de alumina, ocorreu devido à rugosidade, e defeitos superficiais, uma vez que esses materiais são bioinertes.^{106,107}

As cerâmicas imersas nessa solução aquosa acumulam grupos -OH em toda sua superfície, onde esses grupos atuam como meios de nucleação para os íons Ca^{2+} , presentes no SBF, gerando forças eletrostáticas de atração, o que resulta na nucleação de “glóbulos” de hidroxiapatita, resultando na cobertura da superfície do substrato, como observado nas imagens da Figura 28.^{107,108}

6 CONCLUSÕES

A adição do composto $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ favoreceu a densificação das amostras (densidade relativa $>95\%$) a temperaturas de sinterização mais baixas, do que a temperatura comumente utilizada, de cerca de 1600°C . Observou-se uma tendência no aumento na densificação com o aumento do teor do composto $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ nas amostras, em ambas as temperaturas de sinterização. Porém os valores obtidos para densidade e porosidade aparente, foram semelhantes em ambas as temperaturas de sinterização.

A partir dos testes de reatividade em SBF, foi possível observar que houve nucleação de cristais de fosfato de cálcio a partir do 3º dia de imersão, em todas as amostras analisadas. Notou-se também que quanto maior a quantidade de $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ nas amostras, maior foi a formação hidroxiapatita na superfície das amostras, evidenciando que a adição do aditivo, favoreceu à reatividade *in vitro*, o que é um ótimo indicativo de bioatividade.

As difrações de raios X realizadas mostraram que todas as amostras são formadas por matriz de alumina, contendo $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, $\text{Nd}_{1,65}\text{Al}_{23,43}\text{O}_{38}$ e $\text{Al}_{0,1}\text{Nd}_{0,7}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_3$ como fases secundárias. Evidenciando que houve reação entre a alumina e o titanato de neodímio durante a sinterização.

A fase $\text{Nd}_{1,65}\text{Al}_{23,43}\text{O}_{38}$ formou-se em quantidades similares nas amostras em ambas as temperaturas de sinterização. Entretanto nas amostras contendo 12,5% foi observado que a fase $\text{Al}_{0,1}\text{Nd}_{0,7}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_3$ apresentou-se em maior quantidade.

Pela microscopia por elétrons retroespalhados, foi possível notar uma diminuição na quantidade dos poros com o aumento da temperatura de sinterização, a morfologia de grãos alongados da alumina. Nos contornos desses grãos, observou-se a presença das fases secundárias, uma fase cinza claro e uma fase branca, provavelmente $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, $\text{Nd}_{1,65}\text{Al}_{23,43}\text{O}_{38}$ e $\text{Al}_{0,1}\text{Nd}_{0,7}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_3$.

Com o aumento na temperatura de sinterização, para as amostras contendo $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ acima de 5,0% (em massa), foi possível observar o crescimento dos grãos de alumina, de morfologia alongada, e a formação dos grãos das fases secundárias, indicando que as fases secundárias que estavam presentes nos contornos de grão coalesceram, formando pequenos grãos arredondados dispersos na superfície, onde somente a amostra contendo 2,5% (em massa) de $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ não apresentou mudanças de morfologia com o aumento da temperatura de sinterização.

Em ambas as temperaturas de sinterização, notou-se uma tendência no decréscimo dos valores de dureza e tenacidade à fratura com o aumento do teor de $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, abaixo dos valores obtidos encontrados para alumina, provavelmente devido à presença da fase $\text{Al}_{0,1}\text{Nd}_{0,7}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_3$.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 – SHEKHAWAT, D.; SINGH, A., BANERJEE, M. K.; SINGH, T.; PATNAIK, A. Bioceramic composites for orthopedic applications: A comprehensive review of mechanical, biological, and microstructural properties. *Ceramics International*, v. 47, p. 3013-3030, 2021.
- 2 – PINTO, J. C. A. *Manufatura aditiva de compósitos de PLA/n-Ha por FDM para aplicações em engenharia de tecidos ósseos*. 2020. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.
- 3 – SHUAI, C.; YU, L.; FENG, P.; GAO, C.; PENG, S. Interfacial reinforcement in bioceramic/biopolymer composite bone scaffolds: The role coupling agent. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, v. 193, 2020.
- 4 – D. C.; MENDES, L. A. P. P. F. Uma breve revisão sobre hidroxiapatita: uma biocerâmica promissora. *Research, Society and Development*, v. 11, 2022.
- 5 – RAHMATI, M.; MOZAFARI, M. Biocompatibility of alumina-based biomaterials – A review. *Journal of Cellular Physiology*, v. 234, p. 3321-3335, 2019.
- 6 – COSTA, H. S. *Fabricação de biocerâmicas de matriz porosa com estrutura em alumina, recobrimento superficial de fosfato de cálcio e zinco incorporado à superfície*. Dissertação de mestrado. UFMG, Belo Horizonte- MG, 2006.
- 7 – LEONOV A. A.; ABDULMENOVA, E. V. Alumina-based composites reinforced with single-walled carbon nanotubes. *Materials Science and Engineering*, v. 511, p. 1-6, 2019.
- 8 – LI, C.; ZENG, M.; LIU, C.; WANG, F.; GOU, Y.; WANG, J.; YANG, Y.; LI, W.; WANG, Y. Microstructure and tribological behavior of laser cladding TiAlSi composite coating reinforced by alumina-titania ceramics on Ti-6Al-4V alloys. *Materials Chemistry and Physics*, v. 240, 2020.

- 9 – BARKALLAH, R.; TAKTAK, R.; GUERMAZI, N.; ELLEUCH, K.; BOUAZIZ, J. Mechanical properties and wear behavior of alumina/tricalcium phosphate/titania ceramics as coating for orthopedic implant. *Engineering Fracture Mechanics*, v. 241, 2021.
- 10 – SAMUDRALA, R.; AZEEM, A. P.; PENUGURTI, V.; MANAVATHI, B. Cytocompatibility studies of titania-doped calcium borosilicate bioactive glasses *in vitro*. *Materials Science and Engineering C*, v. 77, p. 772-779, 2017.
- 11 – ZHANG, Z.; ZHANG, Y.; LIU, Y.; ZHANG, S.; Y, K.; SUN, Y.; WANG, X.; HUANG, W.; LIU, X. Electro-deposition of Nd³⁺-doped meta-organic frameworks on titanium dioxide nanotube array coated by hydroxyapatite for anti-microbial and anticorrosive implant. *Ionics*, v. 27, p. 2707-2715, 2021.
- 12 – JAFARIRAD, S.; SALMASI, M.; DIVBAND, B.; SARABCHI, M. Systematic study of Nd³⁺ on structural properties of ZnO nanocomposite for biomedical applications: *in-vitro* biocompatibility, bioactivity, photoluminescence and antioxidant properties. *Journal of Rare Earths*, v. 37, p. 508-514, 2019.
- 13 – ZHANG, J. C.; SHANG, M. Q.; ZHANG, D. W.; LI, Y. P.; SUN, J.; CHEN, H. Effects of Nd³⁺ and Sm³⁺ on the proliferation, differentiation and mineralization function of primary osteoblasts *in vitro*. *Chinese Science Bulletin*, v. 55, p. 2505-2511, 2010.
- 14 – JOON PARK. Bioceramics - properties, characterizations and applications. *Springer*. 1sted, 2008.
- 15 – YANG, B.; CHEN, X. M. Alumina ceramics toughened by a piezoelectric secondary phase. *Journal of European Ceramic Society*, v. 20, p. 1687-1690, 2000.
- 16 – WANG L.; SHI, J. L.; GAO, J. H.; YAN, D. S. Influence of a piezoelectric secondary phase on thermal shock resistance of alumina-matrix ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 83, p. 718-720, 2002.

17 – KUNTZ, J. D.; ZHAN, G. D.; WAN, J.; MUKHERJEE, A.K. Properties and microstructure of alumina-niobium and alumina-neodymium titanate nanocomposites made by novel processing methods. In: Annual Conference on Composites, Advanced Ceramics, *Materials and Structures*, 26th, 2002.

18 – JOON PARK, LAKES, R.S. Biomaterials: An introduction. Springer, 3^aed, 2007.

19 – SILVA, S. B. T.; ANDRADE, A. F.; FIGUEIREDO, B. Q. de .; FREITAS, F. G.; BARCELOS, L. B.; PERES, M. L. A.; SILVANO, R. C. N. D.; SOARES, R. S. Surgical reconstruction using biomaterials: an integrative literature review. *Research, Society and Development*. v. 10, 2021.

20 – COSTA, C. M. *Efeito da adição de alumina nas propriedades químicas e mecânicas de biocerâmicas de apatitas nanométricas sintetizadas via sol-gel*. Dissertação de mestrado. UFC, Fortaleza -CE, 2014.

21 – PIRES, A. L. R.; BEIRHLAZ, C. K.; MORAES, A. M. Biomateriais: tipos, aplicações e mercado. *Química Nova*, v. 38, p. 957-971, 2015.

22 – KAWACHI, E. Y.; BERTRAN, C. A.; REIS, R. R.; ALVES, O. L. Biocerâmicas: tendências e perspectivas de uma área interdisciplinar. *Química Nova*, 4. v.23, p. 518-522, 2000.

23 – FOOK, A. C. B. M. *Desenvolvimento de biocerâmicas porosas para regeneração óssea*. Dissertação de mestrado. UFCG, Campina Grande – PB, 2006.

24 – NOZAKI, A. C. M.; FRAGA, A. F.; MARQUES, R. F. C.; MARCHI, J. Biocerâmicas aplicadas à ortopedia e à odontologia – revisão e atualidades. *55º Congresso Brasileiro de Cerâmica*. p. 2583-2594, 2011.

25 – AL-SANABANI, F. A.; MADFA, A. A.; AL-QUDAIMI, N. H. Alumina ceramic for dental applications: a review article. *American Journal of Materials Research*. v. 1, p. 26-35, 2014.

- 26– MARTINS, L. M.; LORENZONI, F. C.; FARIAS, B. C.; LOPES, L. D. S.; BONFANTE, G.; RUBO, J. H. Comportamento biomecânico das cerâmicas odontológicas: revisão. *Cerâmica*. v. 56, p. 148-155, 2010.
- 27 – AZA, A. H.; CHEVALIER, J.; FANTOZZI, G.; SCHEHL, M.; TORRECILLAS, R. Crack growth resistance of alumina, zirconia and zircônia toughened alumina ceramics of joint prostheses. *Biomaterials*. v. 23, p. 937-945, 2002.
- 28 – CRUZ, A. C. C.; SILVA, J. C. Z.; PILATTI, G. L.; SANTOS, F. A. Utilização de vidros bioativos como substitutos ósseos: revisão de literatura. *Revista Odontológica da Universidade Cidade de São Paulo*. v.18, p. 287-295, 2006.
- 29 – BITENCOURT, J. F. S. *Produção e Caracterização de Óxido de Alumínio, Aluminato de Magnésio e Filmes Finos de Óxido de Alumínio para Aplicações em Radioterapia e Dosimetria Ambiental*. Dissertação de Mestrado. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo – SP, 2013.
- 30 – GÁRCIA, E. R.; SILVA, D. H.; ROJAS, E. T.; GÁRCIA, J. A. R.; RANGEL, E. R. Microstructure of Alumina-Matrix Composites Reinforced with Nanometric Titanium and Titanium Carbide Dispersions. *Materials Research*, v. 15, p. 898-902, 2012.
- 31 – SALEM, R. E. P.; CHINELATTO, A. S. A.; CHINELATTO, A. L. Síntese de Pós de Alumina por Meio de um Método Pechini Modificado com Adição de Sementes em Diferentes Atmosferas de Calcinação. *Cerâmica*, v. 60, p. 108-116, 2014.
- 32 – RUMBAO, A. H.; BRESSIANI, J. C.; BRESSIANI, A. H. A. Dureza e tenacidade à fratura do compósito $Al_2O_3.Y_2O_3.NbC$. *24º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais*. v.14, 2000.
- 33 – EAGLESON, M. Concise encyclopedia of chemistry. *Springer*, 1ª ed. 1994.
- 34 – HABLITZEL, M. P.; GARCIA, D. E.; HOTZA, D. Interfaces fracas em compósitos e matriz cerâmica de alumina/alumina. *Revista Matéria*. v. 16, p. 788,794, 2011.

- 35– BONIECKI, M.; SADOWSKI, T.; GOLEBIEWSKI, P.; WEGLARZ, H.; PIATKOWSKA, A.; ROMANIEC, M.; KRZYZAK, K.; LOSIEWICZ, K. Mechanical properties of alumina/zircônia composites. *Ceramics International*, v. 46, p. 1033-1039, 2020.
- 36 – INÁCIO, M. A.; NONO, M. C. A.; SOUZA, J. V. C.; MINEIRO, S. L.; NONO, D. A. Análise de propriedades mecânicas de compósitos de alumina-zircônia para aplicação como ferramentas de corte. *60º Congresso Brasileiro de Cerâmica*. p. 2419-2428, 2016.
- 37 – ZHANG, M.; LI, Z., High yield synthesis of SiC nanowires and their mechanical performances as the reinforcement candidates in Al₂O₃ ceramic. *Journal of Alloys and Compounds*. v. 780, p. 690-696, 2019.
- 38 – AKBARI, E.; KAKROUDI, M. G.; SHAHEDIFAR, V.; GHIASI, H. The influence of different SiC amounts on the microstructure, densification, and mechanical properties of hot-pressed Al₂O₃-SiC composites. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, v. 17, p. 491-500, 2020.
- 39 – MOHANKUMAR, M.; GOPALAKRISHNAN, P. Microwave versus conventional sintering: microstructure and mechanical properties of Al₂O₃-SiC ceramic composites. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, v. 58, p. 14-22, 2019.
- 40 – ALECRIM, L. R. R.; FERREIRA, J. A.; GUTIÉRREZ-GONZÁLES, C. F.; SALVADOR, M. D.; BORRELL, A.; PALLONE, E. M. J. A. Effect of reinforcement NbC phase on the mechanical properties of Al₂O₃-NbC nanocomposites obtained by spark plasma sintering. *Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, v. 64, p. 255-260, 2017.
- 41 – BAI, X.; HUANG, C.; WANG, J.; ZOU, B.; LIU, H. Sintering mechanisms of Al₂O₃-based composite ceramic tools having 25% Si₃N₄ additions. *Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, v. 73, p. 132-138, 2018.

- 42 – PEREIRA, A. P. D.; LOURO, L. H. L.; MESQUITA, C. E. M.; DA COSTA, C. R. Comportamento mecânico de laminados cerâmicos produzidos por gelcasting. 44º Congresso Brasileiro de Cerâmica. São Pedro, SP. 2000.
- 43 – VERMA, A. S.; KUMAR, D.; DUBEY, A. K. A review of an innovative concept to increase the toughness of the ceramics by piezoelectric secondary phases. *Ceramics International*, v. 44, p. 16119-16127, 2018.
- 44 – RATTANACHAN, S.; MIYASHITA, Y.; MUTOH, Y. Effect of polarization on fracture toughness of BaTiO₃/Al₂O₃ composites. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 24, p. 775-783, 2004.
- 45 – RATTANACHAN, S.; MIYASHITA, Y.; MUTOH, Y. Fracture toughness of BaTiO₃ and BaTiO₃-Al₂O₃ composite under electric field. *Fracture mechanics of Ceramics*, v. 14, p. 297-305, 2005.
- 46 – HENCH, L. L. Bioceramics: from concept to clinic. *Journal of American Ceramic Society*, v. 74, p. 1487-1510, 1991.
- 47 – YANG, Y.; WANG, Y.; TIAN, W.; YAN, D.; ZHANG, J.; WANG, L. Influence of composite powders' microstructure on the microstructure and properties of Al₂O₃-TiO₂ coatings fabricated by plasma spraying. *Materials and Design*, v. 65, p. 814-822, 2015.
- 48 – ALVES, M. F. R. P.; DOS SANTOS, C.; COSSU, C. M. F. A.; SUZUKI, P. A.; RAMOS, A. S.; RAMOS, E. C. T.; SIMBA, B. G.; STRECKER, K. Development of dense Al₂O₃-TiO₂ ceramic composites by the glass-infiltration of porous substrates prepared from mechanical alloyed powders. *Ceramics International*, v. 46, p. 2344-2354, 2020.
- 49 – YADAVA, Y. P.; DAVID, N.R.; SANGUINETTI, R. A. F.; SHINOHARA, A. H. Produção e caracterização de compósitos cerâmicos Al₂O₃-TiO₂ reforçado com Y₂O₃ e sua estabilidade em petróleo cru para revestimento interno de navios petroleiros. 21º CBECIMAT. p. 2017-2024, 2015.

- 50 – HUANG, A. W.; SANTOS, C.; MAGNAGO, R. O.; SILVA, R. F. F.; STRECKER, K.; DAGUANO, J. K. M. F. Sintering of alumina ceramics reinforced with a bioactive glass of 3CaO.P2O5-SiO2-MgO system. *Cerâmica*. v. 61, p. 160-167, 2015.
- 51 – DOU, J.; ZHANG, C.; CHEN, C.; ZHANG, X. Effects of sintering temperature on the properties of alumina/hydroxyapatite composites. *Journal of the Sol-Gel Science and Technology*. v. 84, p. 23-27, 2017.
- 52 – MAHATA, B. *Structural and dielectric studies of ferroelectric Nd₂Ti₂O₇ for high temperature pyro sensor application*. Dissertação de mestrado. Indian Institute of Technology Hyderabad, 2019.
- 53 – WINFIELD, G.; AZOUGH F.; FREER R. Neodymium titanate (Nd₂Ti₂O₇) ceramics. *Ferroelectrics*, v. 133, p. 181-186, 1992.
- 54 – DENISOVA, L. T.; KARGIN, Y. F.; CHUMILINA, L.G.; RYABOV, V. V.; BELOUSOVA, N. V.; DENISOV, V. M. Synthesis and high-temperature heat capacity of neodymium titanate. *Inorganic Materials*, v. 54, p. 815-819, 2018.
- 55 – GONG, W.; ZHANG, R. Phase relationship in the TiO₂-Nd₂O₃ pseudo-binary system. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 548, p. 216-221, 2013.
- 56 – TYSHCHENKO, Y. S.; LAKISA, S. M.; REDKO, V. P.; DUDNIK, O.V. Isothermal section of system state diagram Al₂O₃-TiO₂-Nd₂O₃ at 1400°C. *ONU Bulletin – Chemistry*, v. 23, p 27-35. 2018.
- 57 – PALMEIRA, A. A. *Estudo comparativo da sinterização de pós nanoestruturados e microestruturados de ZrO₂ tetragonal estabilizado com Y₂O₃*. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo. Lorena -SP. 2012.
- 58 – HWANG, M. K. *Desenvolvimento, caracterização microestrutural e mecânica de cerâmicas de SiC aditivadas com alumina e óxidos de terras raras*. Tese de Doutorado. INPE. São Paulo- SP. 2006.

- 59 – DHUBAN, S. B., RAMESH, S., TAN, C. Y., WONG, Y. H., ALENGARAM, U. J., RAMESH, S., TENG, W. D., TARLOCHAN, F., SUTHARSINI, U. Sintering behavior and properties of manganese-doped alumina. *Ceramics International*, v. 45, p. 7049-7054, 2019.
- 60 – KLOSTER, M. J. *Síntese de pós de alumina dopados com MgO obtidos pelo método de emulsificação com ácido oléico*. Dissertação de Mestrado. UEPG. Ponta Grossa – PR, 2012.
- 61 – TONELLO, K. P. S. *Compósitos à base de Al₂O₃ com adições de NbC e de MgO*. Dissertação de Mestrado. IPEN. São Paulo – SP, 2009.
- 62 – CHAKRAVARTY, D., BYSAKH, S., MURALEEDHARAN, K., RAO, T. N., SUNDARESAN, R. Spark plasma sintering of magnésia-doped alumina with high hardness and fracture toughness. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 91, p. 203-208, 2008.
- 63 – BERRY, K. A., HARMER, M. P. Effect of MgO solute on microstructure development in Al₂O₃. *Journal of the American Ceramic Society*. v. 69, p. 143-149. 1986.
- 64 – DA SILVA, R. F. A Difração de raios X: uma técnica de investigação da estrutura cristalina de materiais. *Revista Processos Químicos*, v. 14, p 73-82, 2020.
- 65 – NAPOLITANO, H.; CAMARGO, A.; MASCARENHAS, Y.; VENCATO, I.; LARIUCCI, C. Análise da difração dos raios X. *Revista Processos Químicos*, v. 1, p. 35-45, 2007
- 66 – LUTTEROTTI, L.; PILLIERE, H.; FONTUGNE, C.; BOULLAY, P.; CHATEIGNER D. Full-profile search-match by the Rietveld method. *Journal of Applied Crystallography*, v. 52, p. 587-598, 2019.
- 67 – NUNES, R. S. *Aplicação do método de Rietveld à determinação da distribuição de cátions em ferritas de cobalto e de magnésio*. Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Goiás. Goiânia – GO, 2010.

- 68 – SCARDI, P. Diffraction line profiles in the Rietveld method. *Crystal Growth e Design*, v. 20, p. 6903-6916, 2020.
- 69 – SANTOS, C. O. P. Aplicações do método de Rietveld e potencialidades do método de Scarlett-Madsen. Instituto de Química. USESP, São Paulo - SP. 2009.
- 70 – DÖBELIN, N., KLEEBERG, R. Profex: a graphical user interface for the Rietveld refinement program BGMN. *Journal of Applied Crystallography*, v. 48, p. 1573-1580, 2015.
- 71 – HENRIQUES, R. L. *Utilização DA microscopia eletrônica de varredura (MEV) para avaliação da ação de cloretos em compósitos de matriz cimentícia.*
- 72 – PAULA, R. T.; ROCHA, G. C. Caracterização Física e Mineralógica de Materiais Intempéricos na Área Urbana de Juiz de Fora–MG, através de Análise Macroscópica, Difrátômetro de Raios-X (DRX) e Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV). *Revista Brasileira de Geografia Física*, v. 14, p. 1787-1804, 2021.
- 73 – MELO, J. A. *Catalizadores a base de Cu, Ni e Mg suportados em Al₂O₃ aplicados à gaseificação de etanol em meio contendo água em condições supercríticas.* Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Goiás. Goiânia – GO, 2018.
- 74 – DA SILVA, A. G. P. *Estrutura e propriedades de materiais cerâmicos.* Capítulo VII: Propriedades Físicas. p. 173 – 177.
- 75 – SAMPAIO, J. A, DA SILVA, F. A. N. G. *Tratamento de minérios: práticas laboratoriais.* Capítulo 2 – Determinação das densidades de sólidos e de polpa.
- 76 – JÚNIOR, R. C. A. Determinação da densidade aparente de matérias-primas-fundentes, minério de ferro e resíduos. Monografia de bacharelado. UFC. Fortaleza - CE. 2014.

- 77 – PROCÓPIO, A. M. S.; FERREIRA, E. J. C.; OLIVEIRA L.G.; DE BARROS, M. Caracterização de flogopita para processamento de filtros cerâmicos porosos pelo método da réplica. *Cerâmica*, v. 66, p. 433,439, 2020.
- 78 – CALLISTER, W. D., RETHWISCH, D. G. *Ciência e engenharia de materiais – uma introdução*. LTC, 8ª ed, 2012.
- 79 – MARSHALL, D. B. Controlled flaws in ceramics: A comparison of Knoop and Vickers indentation. *Journal of American Ceramic Society*, v. 66, p. 127-131, 1983.
- 80 – DIAS, A. M. S., MIRANDA, J. S., GODOY, G. C. Avaliação da tenacidade à fratura através do ensaio de indentação em pastilhas de metal duro. *Revista Matéria*, v. 14, p.869-877, 2009.
- 81 – GONTARSKI, T. L.; CASALI, R. M.; MIKOWSKI, A. Dureza Vickers – definição, normatização e perspectivas de pesquisa: uma revisão. *Brazilian Journal of Development*, v. 7, p. 15736-15754, 2021.
- 82 – TIBURCIO, F. M. S. *Análise de definições de tenacidade à fratura de materiais frágeis pela teoria da propagação de erros*. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Santa Catarina. Joinville – SC, 2021.
- 83 – RIBEIRO, S., ATÍLIO, I., OLIVEIRA, M. R., GARCIA, G. C. R., RODRIGUES, J. A. Entalhamento de cerâmicas pela medida de tenacidade à fratura pelo método SEVNB. *Cerâmica*, v. 59, p. 285-292, 2013.
- 84 – PORTO, C. P. S. *Investigação experimental e por elementos finitos para a determinação comparativa de tenacidade á fratura e espessura de camada mínima em bimateriais odontológicos (cerâmica odontológica e NiCr, Al₂O₃ e ZrO₃)*. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre- RS, 2022.
- 85 – DA SILVA, C. P. *Caracterização mecânica de cerâmicas à base de ZrO₂ (3%Y₂O₃)nano e micropartículas*. Dissertação de Mestrado. Faculdade de Tecnologia da Universidade de Brasília. Brasília – DF, 2009.

- 86 – MEDINA, J. A. H. *Avaliação de previsões de fratura elastoplástica*. Tese de Doutorado. PUC – Rio. Rio de Janeiro – RJ, 2014.
- 87 – MANESCHY, J. E., MIRANDA, C. A. J. Mecânica da fratura na indústria nuclear. *Eletrobras*, 1ª ed. 2014.
- 88 – DIETER, G. E., BACON, D. *Mechanical Metallurgy*. McGraw-Hill Book Company. 1ª ed. 1988.
- 89 – NIIHARA, K. A fracture mechanics analysis of indentation-induced Palmqvist crack in ceramics. *Journal of Materials Science Letters*, v. 2, p. 221-223. 1983.
- 90 – LIANG K. M. ORANGE, G., FANTOZZI, G. Evaluation by indentation of fracture toughness of ceramic materials. *Journal of Materials Science*. v. 25, p. 207-214, 1990.
- 91 – MARSHALL, D. B.; RITTER, J. E. Reliability of advanced structural Ceramics and matriz composites – a review. *Ceramic Bulletin*, v. 66, p. 309, 317, 1987.
- 92 – COOK, R. F., PHARR, G. M. Direct observation and analysis of indentation cracking in glasses and ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*. v. 73, p. 787-817, 1990.
- 93 – MEDEIROS, E. E., DIAS, A. M. S., MODENESI, P. Simulação numérica dos ensaios de indentação Vickers. *Anais do XII ENCITA*, p. 16-19, 2006.
- 94 – MIRANDA, J. S., DIAS, A. M. S., STRECKER, K. Avaliação da Tenacidade à Fratura Através do Ensaio Vickers. *14º CREEM*. Uberlândia – MG, 2007.
- 95 – HENCH, L. L., SPLINTER, R. J., ALLEN, W. C. Bonding mechanisms at the interface of ceramic prosthetic materials. *Journal of Biomedical Materials Research*, v. 5, p. 117-141, 1971.
- 96 – KOKUBO, T., TAKADAMA H. How useful is SBF in predicting in vivo boné bioactivity? *Biomaterials*, v. 27, pag. 2907-2915. 2006.

- 97 – KOKUBO, T., TAKADAMA H. *Simulated body fluid (SBF) as a standart tool to test the bioactivity of implants*. Handbook of Biomineralization. Wiley-VCH & Co. 1^a ed. 2007.
- 98 – KOKUBO, T. Bioactive glass ceramics: properties and applications. *Biomaterial*, v. 12, p. 155-163, 1991.
- 99 – KOKUBO, T., KUSHITANI, H., SAKKA, S., KITSUGI, T., YAMAMURO, T. Solutions able to reproduce in vivo surface-structure changes in bioactive glass-ceramic A-W. *Journal of Biomedical Materials*, v. 24, p. 721-724, 1990.
- 100 – ISHIZAWA, N., NINOMIYA, K., SAKAKURA, T., WANG, J. Redetermination of Nd₂Ti₂O₇: a non-centrosymmetric structure with perovskete-type slabs. *Acta Crystallographic*, v. 69. 2013.
- 101 – ZHANG, Z., HOWARD, C. J., KNIGHT, K. S., LUMPKIN, G. R. Structures of the cation-deficient perovskite Nd_{0,7}Ti_{0,9}Al_{0,1}O₃ from high-resolution neutron poder diffraction in combination with group-theoretical analysis. *Acta Crystallographic*, v.62, p. 60-67. 2006.
- 102 – MA, Y.; WU, L.; JIANG, Y.; HUANG, Z.; LIU, L. Phase relations in the Si-Al-Nd-O-C system. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, v. 37, p. 532-539, 2016.
- 103 – ROOCA, F.; KUZMIN, A.; PURANS J.; MARIOTTO, G. X-ray-absorption spectroscopy of Nd³⁺ - exchanged β-alumina crystal. *Physical Review B*, v. 53, p. 11444-11450, 1996.
- 104 – SMOTHERS, W. J.; REYNOLDS, H. J. Sintering and grain growth of alumina. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 37, p. 588-595, 1954.
- 105 – BAGLEY, R. D.; CUTLER, I. B.; JOHNSON, D. L. Effect of TiO₂ on initial sintering of Al₂O₃. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 53, p. 136-141, 1970.
- 106 – CHAKRABORT, J.; SARKAR, S. D.; CHATTERJEE, S.; SINHA, M. K.; BASU, D. Self-assembled structures of hydroxyapatite in the biomimetic coating on a bioinert ceramic substrate. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, v. 66, p. 295-298, 2008.

107 – KAPOOR, R.; SISTIA, P. G.; KUMAR, J. M.; RAJ, T. A.; SRINIVAS, G.; CHAKRABORTY, J.; SINHA, M. K.; BASU, D.; PANDE, G. Comparative assessment of structural and biological properties of biomimetically coated hydroxyapatite on alumina (α -Al₂O₃) and titanium (Ti-6Al-4V) alloy substrates. *Journal of Biomedical Materials Research A*, v. 91, p. 913- 926, 2010.

108 – GUEDES-SILVA, C. C.; RODAS, A. C. D.; SILVA, A. C.; RIBEIRO, C.; CARVALHO, F. M. S.; HIGA, O. Z.; FERREIRA, T. S. Microstructure, mechanical properties and *in vitro* biological behavior of silicon nitride ceramics. *Materials Research*, v. 21, 2018.

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Diretoria de Pesquisa, Desenvolvimento e Ensino
Av. Prof. Lineu Prestes, 2242 – Cidade Universitária CEP: 05508-000
Fone/Fax(0XX11) 3133-8908
SÃO PAULO – São Paulo – Brasil
<http://www.ipen.br>

O IPEN é uma Autarquia vinculada à Secretaria de Desenvolvimento, associada à Universidade de São Paulo e gerida técnica e administrativamente pela Comissão Nacional de Energia Nuclear, órgão do Ministério da Ciência, Tecnologia, Inovações e Comunicações.