

PRISCILA SATIE ASHIGUTI
VINICIUS CARVALHO VIEIRA

OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE SUPORTE DE REGENERAÇÃO
ÓSSEA DE DIÓXIDO DE TITÂNIO

Trabalho de Graduação apresentado ao Conselho de Curso de Graduação em Engenharia de Materiais da Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do diploma de Graduação em Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof^ª. Dr^ª. Ana Paula Rosifini Alves Claro
Dr. José Luiz Minatti

Guaratinguetá
2011

Ashiguti, Priscila Satie

A825o Obtenção e caracterização de suporte de regeneração óssea de dióxido de titânio / Priscila Satie Ashiguti, Vinicius Carvalho Vieira – Guaratinguetá : [s.n], 2011.

44 f. : il.

Bibliografia: f. 42-44

Trabalho de Graduação em Engenharia de Materiais – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2011.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Ana Paula Rosifini Alves Claro

Coorientador: José Luiz Minatti

1. Materiais biomédicos 2. Dióxido de titânio I. Vieira, Vinicius Carvalho II. Título

CDU 620.1

OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE SUPORTE DE
REGENERAÇÃO ÓSSEA DE DIÓXIDO DE TITÂNIO

PRISCILA SATIE ASHIGUTI
VINICIUS CARVALHO VIEIRA

ESTE TRABALHO DE GRADUAÇÃO FOI JULGADO ADEQUADO COMO
PARTE DO REQUISITO PARA A OBTENÇÃO DO DIPLOMA DE
“GRADUADO EM ENGENHARIA DE MATERIAIS”

APROVADO EM SUA FORMA FINAL PELO CONSELHO DE CURSO DE
GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MATERIAIS



Prof. Dr. Marcos Valério Ribeiro

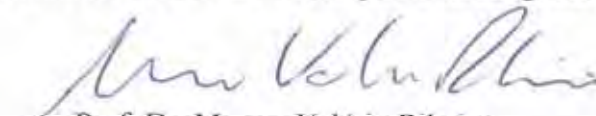
Coordenador

BANCA EXAMINADORA:




Prof. Dr. Ana Paula Rosifini Alves Claro

Orientador/UNESP – FE Campus Guaratinguetá



Prof. Dr. Marcos Valério Ribeiro

UNESP-FE Campus Guaratinguetá



Prof. Dr. Marcelino Pereira do Nascimento

UNESP/FE Campus Guaratinguetá

Dezembro de 2011

DADOS CURRICULARES

PRISCILA SATIE ASHIGUTI

NASCIMENTO	27.08.1987 – SÃO PAULO /SP
FILIAÇÃO	Celso Issuo Ashiguti Edna Yukiko Honma Ashiguti
2006/2011	Curso de Graduação em Engenharia de Materiais Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá da Universidade Estadual Paulista.

DADOS CURRICULARES

VINICIUS CARVALHO VIEIRA

NASCIMENTO	02.11.1988 – SÃO PAULO /SP
FILIAÇÃO	Gilberto Carvalho Vieira Maria Aparecida Ferreira João Vieira
2007/2011	Curso de Graduação em Engenharia de Materiais Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá da Universidade Estadual Paulista.

AGRADECIMENTOS

Ao *Dr. José Luiz Minatti* pela dedicação e incentivo durante todo o período da pesquisa;
à *Professora Dr^a Ana Paula Rosifini Alves Claro*, por sempre ajudar de forma solícita e imediata;
à todos os professores do Departamento de Materiais e Tecnologia – FEG/UNESP que direta ou indiretamente contribuíram para a minha graduação;
aos técnicos do Departamento de Materiais e Tecnologia, em especial ao *Domingos Hasmann Neto*, que sempre me auxiliaram com a maior paciência e disponibilidade,
às funcionárias da Biblioteca do Campus de Guaratinguetá pela dedicação, presteza e principalmente pela vontade de ajudar.

“O insucesso é apenas uma oportunidade para
recomeçar de novo com mais inteligência.”

Henry Ford.

ASHIGUTI, P. S. ; VIEIRA, V. C. **OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE SUPORTE DE REGENERAÇÃO ÓSSEA DE DIÓXIDO DE TITÂNIO.** 2011. 44 f. Trabalho (Graduação em Engenharia de Materiais) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá,2011.

RESUMO

Devido às complicações causadas por implantes metálicos na substituição do tecido ósseo, a aplicação biológica da cerâmica surgiu e vem se tornando uma alternativa viável. A titânia (TiO_2) possui capacidade de promover a regeneração do tecido ósseo, pois apresenta estrutura e propriedades mecânicas e biológicas compatíveis. O presente trabalho tem como objetivo a obtenção e caracterização de cerâmicas porosas de titânia obtidas pelo método da esponja polimérica. Foi utilizada esponja de poliuretano com poros de 10 ppi e 15 ppi (poros por polegada linear). O diferencial do processo é que se utilizou um soprador de ar para retirada do excesso de barbotina. As esponjas cerâmicas foram secas em estufa e então pré-sinterizadas a 1000 °C e sinterizadas a 1450 °C. Avaliou-se também o efeito da sinterização direta a 1450 °C. O teor de sólidos utilizado no preparo da barbotina foi de 40 a 45% em massa. Foram adicionados 20% de amido para aumentar a porosidade superficial das esponjas. Observou-se a dificuldade no controle da espessura de deposição das camadas de barbotina na esponja, o que resultou na variação da resistência mecânica das amostras. Apesar disso, os resultados obtidos são bastante promissores para o objetivo proposto, pois indicam ser possível obter esponjas de titânia com uma porosidade aparente em torno de 60%, uma densidade aparente variando de 40 a 47% e uma resistência à compressão que, com melhor controle nas deposições, pode variar de 1 a 4 MPa.

PALAVRAS-CHAVE: Biomateriais. Titânia. Suporte de regeneração óssea. método da esponja polimérica.

ASHIGUTI, P. S. ; VIEIRA, V. C. **OBTAINING AND CHARACTERIZATION OF TITANIUM DIOXIDE SCAFFOLDS.** 2011. 44 f. Work (Graduation in Materials Engineering) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2011.

ABSTRACT

Due to complications caused by metallic implants in the replacement of bone tissue, the biological application of ceramics raised and became a viable alternative. The titania has the ability to promote bone tissue regeneration based on its structure, mechanical and biological properties compatibility. The present work aims at obtaining and characterization of Titania (TiO₂) porous ceramics produced by the polymeric sponge method (replica method). Polyurethane sponge with 10 ppi and 15 ppi (pores per linear inch) were used. The process differentiation is the air blower used to remove excess slurry. The ceramics sponges were dried in an oven, then pre-sintered at 1000 °C and sintered at 1450 °C. The effect of direct sintering at 1450 °C was also assessed. The percentage of solids used to prepare the slurry was 40 to 45% by weight. To increase the surface porosity of the sponge, 20% of starch was added. There was difficulty on controlling the thickness of the slurry layers on the sponge which resulted in the variation of samples mechanical resistance. Despite this, the results obtained are quite promising for the proposed use, indicating that it is possible to obtain titania sponges with an apparent porosity of around 60%, a bulk density ranging from 40 to 47% and a compressive strength resistance – that with better control of layers depositions – can vary from 1 to 4 MPa.

KEYWORDS: Biomaterials, Titania, Scaffolds, replica method.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Métodos possíveis para produção de cerâmicas porosas	22
Figura 2: Fluxograma das etapas realizadas no estudo	26
Figura 3: Fluxograma representativo das etapas de confecção da esponja cerâmica	27
Figura 4: Aspecto macroscópico da esponja após a pré-deposição	29
Figura 5: Balança analítica com suporte para determinação da massa imersa.....	30
Figura 6: Fluxograma do processo de materialografia	32
Figura 7: Análise termogravimétrica da esponja mais barbotina de titânia	34
Figura 8: Aspecto macroscópico do osso	35
Figura 9: Peça de titânia de duas deposições: uma com 45% e a segunda com 45% em sólidos mais 20% de amido de milho	35
Figura 10: Peças de titânia com três deposições de 45% em sólidos	36
Figura 11: Peça de titânia de três deposições: a primeira de 45% em sólidos e as posteriores com 45% em sólido mais 20% de amido de milho	36
Figura 12: Micrografias realizadas em amostras do grupo 1	37
Figura 13: Micrografias realizadas em amostras do grupo 2	37
Figura 14: Micrografias realizadas em amostras do grupo 3.	38
Figura 15: Aspecto macroscópico da esponja do grupo 4.....	39
Figura 16: Detalhes das esponjas do grupo 4.....	39
Figura 17: Micrografias realizadas em amostras do grupo 4..	40

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Divisão das amostras	28
Tabela 2: Resultados de Arquimedes para esponjas de 10 ppi	36
Tabela 3: Resultados de Arquimedes para esponjas de 15 ppi	39
Tabela 4: Resultados de resistência à compressão para esponjas de 15 ppi	45

Lista de abreviaturas e siglas

LISTA DE SÍMBOLOS

TiO_2	- dióxido de titânio
Al_2O_3	- óxido de alumínio
SiO_2	- dióxido de silício
$^{\circ}\text{C}$	- graus Celsius
%p	- porcentagem em peso
ρ	- massa específica
m_{amido}	- massa de amido
m_{TiO_2}	- massa de dióxido de titânio
$m_{\text{água}}$	- massa de água
V	- volume
σ	- tensão de ruptura
σ_0	- tensão característica
N	- número de amostras
F	- carga

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	14
2. REVISÃO DA LITERATURA	17
2.1 Considerações Gerais	17
2.1.1 Materiais Cerâmicos	17
2.1.2 Titânia (TiO ₂)	18
2.1.3 Processos dos Materiais Cerâmicos.....	18
2.1.4 Processamento de Materiais Cerâmicos Porosos	21
2.4.1.1 Método da Réplica	22
2.4.1.2 Modelos Sintéticos.....	23
2.4.1.3 Modelos Naturais.....	24
2.4.5 Método do Sacrifício do Modelo.....	24
2.4.6 Método de Formação de Espuma Direta.....	25
3. MATERIAIS e MÉTODOS	26
3.1 Obtenção das Amostras	26
3.2 Caracterização	29
3.2.1 Porosidade e Densidade Aparente (Princípio de Arquimedes)	29
3.2.2 Microscopia Óptica.....	31
3.2.3 Resistência Mecânica à Compressão Uniaxial.....	33
3.2.3 Análise Termogravimétrica.....	33
4. RESULTADOS	34
4.1 Análise Termogravimétrica	34
4.2 Amostras com esponja polimérica de 10 ppi.....	34
4.3 Amostras com esponja polimérica de 15 ppi.....	38
5. CONCLUSÃO	41
REFERÊNCIAS	42

1. INTRODUÇÃO

Cerâmicas porosas são materiais que apresentam estrutura celular tridimensional com poros fechados, abertos ou interconectados e são capazes de induzir a diferenciação de células medulares e formação consequente de osso. O interesse nessa classe de materiais vem aumentando à medida que novos processos vão sendo desenvolvidos, e as aplicações decorrentes representam oportunidades tecnológicas e econômicas substanciais (SOUZA et. al, 2006; COSTA, 2006).

O uso deste tipo de cerâmica é associado principalmente às suas propriedades específicas, como baixa densidade, grande área superficial, baixa condutividade térmica e/ou alta permeabilidade, além de propriedades inerentes dos materiais cerâmicos, como alta refratariedade e, principalmente, resistência a ataques químicos (CURTO, 2003; SILVEIRA et. al, 2007). Essas propriedades fazem das cerâmicas porosas materiais viáveis para diversas aplicações, como separadores de células de bateria, queimadores, filtros, sensores de gás, fins biológicos (próteses, por exemplo), entre outras.

A aplicabilidade biológica da cerâmica surgiu devido às complicações causadas pelos implantes metálicos utilizados na substituição de tecidos ósseos. Apesar de possuírem elevada tenacidade e resistência mecânica, os metais liberam íons no processo corrosivo, situação indesejada para os implantes.

Nos últimos anos, a fabricação de suportes de regeneração óssea feitos de cerâmica está sendo utilizado como alternativa para substituir tecidos (COSTA, 2006). A estrutura de suporte de regeneração óssea tem sido empregada como alternativa para reparar e reconstruir ossos danificados. A idéia principal é que uma estrutura bem estabelecida permite que o corpo humano reconstrua ou substitua o tecido danificado, proporcionando uma estrutura resistente durante a recuperação (FOSTAD et. al, 2009).

Como a titânia possui um caráter biocompatível, ela tem sido foco de muitos estudos, a fim de se obter uma cerâmica suficientemente porosa para permitir a adesão das células e posterior crescimento celular, porém com grande resistência mecânica (SCHIMIDT et. al, 2007). A elevada resistência mecânica das cerâmicas porosas auxilia a manutenção da forma durante o processo cirúrgico e reparativo, além de ser limitante em aplicações de estrutura óssea sobre carga (COSTA, 2006).

Para uma matriz biocerâmica ser considerada ideal para uma substituição óssea, ela requer a promoção de um ambiente para o desenvolvimento dos tecidos. Deve favorecer a

adesão, a diferenciação celular, o crescimento do osso, a revascularização, a osteointegração e a remodelação gradual da matriz por um novo osso (COSTA, 2006).

Os principais fatores que influenciam na escolha da aplicação tecnológica são: composição, tamanho, morfologia dos poros e propriedades mecânicas; geralmente, é o método de fabricação selecionado que determina tais características. Por combinação adequada das matérias-primas e as técnicas de processamento, os corpos cerâmicos podem apresentar elevados índices de tenacidade, de resistência a ataques químicos, de refratariedade e elevada uniformidade estrutural (LEMOS et. al, 2001).

Cerâmicas porosas têm baixa resistência à compressão, que varia entre 0,5 a 10MPa, dependendo da porcentagem de porosidade, tamanho de poro, tamanho de grão, composição química e método de processamento (COSTA, 2006).

Vários são os métodos de processamento para a fabricação de cerâmicas porosas: método da esponja polimérica, método de gelcasting aplicado a espumas, incorporação de produtos orgânicos ao pó cerâmico, geração de bolhas dentro da suspensão, controle nas condições de sinterização com o objetivo de alcançar uma densificação parcial, entre outros. Dependendo da escolha do método de processamento das cerâmicas porosas, é possível a obtenção de uma estrutura variada com diferentes tamanhos de poros, que podem variar entre nanocentímetros a milímetros (SOUZA et. al, 2006).

Em implantes de biocerâmicas macroporosas, existe uma extensa osteocondução com a deposição de um novo osso diretamente na superfície dos poros, e assim ocorre o preenchimento em direção ao centro dos poros (COSTA, 2006).

O processo estudado neste trabalho é o método da esponja polimérica, largamente utilizado na indústria, por ser simples e de baixo custo. Este método também é chamado de processo da réplica e foi patenteado por Schwartzwalder e Somers em 1963 (DONADEL et. al, 2007).

O método da réplica trata da imersão da esponja polimérica em uma suspensão coloidal cerâmica – ou barbotina – composta do óxido do metal misturado com aditivos (ligante e agente defloculante), da retirada do excesso de barbotina da esponja, seguida por uma secagem, uma queima para eliminação dos compostos poliméricos/orgânicos e posterior sinterização do corpo cerâmico, visando ganho de propriedades mecânicas através da densificação sem que ocorra fechamento dos poros (CURTO, 2003; SILVEIRA et. al, 2007).

Neste trabalho é apresentado um estudo do processo de obtenção de cerâmicas porosas de titânia, pelo método da esponja polimérica, utilizando álcool polivinílico como ligante,

Disperlan LA como agente defloculante e amido de milho como agente formador de poros superficiais.

A titânia (TiO_2) foi escolhida para este trabalho, pois cumpre muitas das exigências de uma material para suporte de regeneração óssea. O TiO_2 mostrou-se biocompatível, permitindo o aumento no crescimento e a vascularização óssea, assim como a hidroxiapatita (FOSTAD et. al, 2009).

Neste trabalho foram utilizados titânia a fim de obter esponjas com resistência e tenacidade adequadas para aplicações biológicas.

As esponjas poliméricas utilizadas, com 10 e 15 ppi, foram caracterizadas por Microscopia Óptica e foi feita uma análise termogravimétrica. As cerâmicas obtidas foram caracterizadas por ensaios de densidade e porosidade aparente, compressão e Microscopia Óptica.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Considerações Gerais

2.1.1 Materiais Cerâmicos

As cerâmicas são materiais inorgânicos constituídas por elementos metálicos e não metálicos que estão conectados por ligações iônicas e/ou covalentes que, juntamente com planos de deslizamento independentes e ordem a longa distância, torna a cerâmica um material duro e frágil com pouca tenacidade e ductilidade. Devido à ausência de elétrons, são bons isolantes térmicos e elétricos, embora possam existir cerâmicas semicondutoras, condutoras e até as supercondutoras. Apresentam elevado ponto de fusão e grande estabilidade química e, assim, boa resistência à corrosão (ORIFICE et. al, 2006).

Cerâmicas podem ser cristalinas ou amorfas. As estruturas cristalinas das cerâmicas são mais complexas do que nos metais, por serem compostos de pelo menos dois elementos, sendo que cada tipo de átomo ocupa posições determinadas no reticulado cristalino. Cerâmicas cristalinas são arranjos coordenados de átomos que se repetem no espaço regularmente. Quando as estruturas atômicas dos materiais não estão arranjadas regularmente, estas estruturas são chamadas de amorfas ou vítreas. Mas elas não são completamente desordenadas, formam blocos constitutivos dispostos de maneira desordenada. Porém, a estrutura destes blocos é regular. Ou seja, são desorganizadas a longo alcance e ordenadas em curto alcance (SILVA, 2011).

Os materiais cerâmicos são divididos em cerâmicas tradicionais e as avançadas.

As tradicionais são basicamente constituídas de argila ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$) com outros óxidos (TiO_2 , Fe_2O_3 , MgO , CaO , Na_2O , K_2O), sílica (SiO_2) e feldspato ($\text{K}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-6SiO}_2$). Possuem estrutura homogênea e porosa, com algumas apresentando apelo estético e até propriedades mecânicas. Alguns exemplos deste grupo são materiais de construção e produtos domésticos (CARAM, 2011).

Já as cerâmicas avançadas são formadas por óxidos (Al_2O_3), carbetos (SiC) e nitretos (Si_3N_4), são processadas sob rigoroso controle, principalmente sobre a microestrutura. Tem estrutura homogênea e densa, além de apresentar grande resistência a altas temperaturas, alta resistência ao desgaste e corrosão, baixa densidade, fragilidade a impactos, alta condutividade térmica, baixa condutividade elétrica, alta dureza e resistência química. Alguns exemplos de aplicação que podemos citar são na indústria aeroespacial, química, metalúrgica e nuclear (CARAM, 2011).

2.1.2 Titânia

A titânia ou dióxido de titânio é um dos principais pigmentos brancos produzidos. 95% de todo titânio produzido tem como objetivo este composto e sua produção mundial gira em torno de 2,5 milhões de toneladas por ano. É um material sólido que é insolúvel no meio. O dióxido de titânio é utilizado para fornecer efeitos como cor e opacidade. É utilizado em diversos campos como em biotecnologia, farmacêutica, indústria de cosméticos, tintas, automotiva, conservantes para madeira, entre outros (INFOESCOLA, 2011).

Quando o dióxido de titânio (TiO_2) é puro, ele é um sólido cristalino incolor. Possui mais características ácidas do que básicas, porém possui caráter anfótero. O TiO_2 é polimorfo e suas formas fundamentais são o rutilo tetragonal, a anatase e a bruquita ortorrômbica (BANNWART et. al, 2011).

Os cristais de rutilo apresentam estrutura mais compacta que a anatase e por isso existem diferenças entre as duas formas, como a elevado índice de refração, alta estabilidade e densidade. O elevado índice de refração dos cristais de rutilo agrega maior poder de opacidade e estabilidade exterior. A anatase é utilizado em aplicações específicas, como branqueador óptico, ou faz-se o uso de sua baixa abrasividade (BANNWART et. al, 2011).

A principal propriedade da titânia é sua capacidade de branquear e tornar opacos o meio em que o material está disperso (BANNWART et. al, 2011).

2.1.3 Processamento dos Materiais Cerâmicos

Os diferentes métodos de processamento dos materiais cerâmicos se assemelham parcial ou totalmente, sendo que se diferem de acordo com o tipo de peça ou material desejado. As etapas do processo de obtenção das cerâmicas são: preparação da matéria prima, preparação da massa, formação das peças, tratamento térmico e acabamento (ORIFICE et. al, 2006).

A maior parte das matérias primas utilizadas para a obtenção de cerâmicas tradicionais são naturais, sendo assim, depois da mineração, os materiais devem ser desagregados e moídos, recebendo uma classificação conforme sua granulometria e purificação. Já as matérias primas sintéticas são fornecidas prontas para ser utilizadas (ASSOCIAÇÃO, 2011).

Durante esta etapa acontece a dosagem das matérias primas e dos aditivos, sendo que as massas devem ser preparadas de acordo com a técnica a ser empregada para dar forma às peças. As massas cerâmicas podem ser classificadas como:

-*Suspensão ou barbotina*: é utilizada para a obtenção de peças em moldes de gesso ou resinas porosas;

-*Massas secas ou semissecas*: quando granulada é utilizada para a obtenção de peças por prensagem;

-*Massas plásticas*: são utilizadas para obtenção de peças por extrusão seguida ou não de torneamento ou prensagem.

Existem diversos processos que dão forma as peças cerâmicas e o que determina a escolha são fatores econômicos, geometria e características do produto. Sendo as mais comuns: colagem, prensagem, extrusão e torneamento (ORIFICE et. al, 2006).

A colagem consiste em verter barbotina em um molde de gesso, cuja suspensão permanece durante determinado período até que a água contida nela seja totalmente absorvida pelo gesso. Durante este processo, as partículas sólidas se acomodam na superfície do molde, formando a parede da peça. Então, o produto final apresenta uma configuração externa que reproduz a forma interna do molde de gesso (ASSOCIAÇÃO, 2011).

Durante a prensagem, há a preocupação de se utilizar massas granuladas e com baixo teor de umidade. Diversos são os tipos de prensa utilizados, como fricção, hidráulica e hidráulica mecânica, podendo ser de mono ou dupla ação e ainda ter dispositivos de vibração, vácuo e aquecimento (ASSOCIAÇÃO, 2011).

Em diversas aplicações são empregadas prensas isostática, onde a massa granulada com praticamente 0% de umidade é colocada em um molde de borracha ou de outro material polimérico. Em seguida, é fechado hermeticamente e colocado em uma câmara contendo um fluido comprimido que exercerá uma forte pressão, por igual, no molde (ASSOCIAÇÃO, 2011).

Quando existe a produção de grandes lotes de peças que apresentam seções pequenas em relação ao comprimento, esta pressão é somente exercida sobre a face maior para auxiliar a extração da peça. Um exemplo é o caso da parte cerâmica da vela do automóvel, isoladores elétricos e outros (ASSOCIAÇÃO, 2011).

A obtenção de materiais de revestimento (placas cerâmicas) também é feita através da prensagem isostática, onde o punção superior da prensa é revestido com uma membrana polimérica e com uma camada interposta de óleo que distribui a pressão uniformemente sobre toda a superfície ou peça a ser prensada. (ASSOCIAÇÃO, 2011).

A etapa seguinte é a extrusão, onde a massa plástica é colocada numa extrusora e é compactada e forçada por um pistão ou eixo helicoidal, através de bocal com formato determinado. O resultado é uma coluna extrudada, com seção transversal com o formato e

dimensões desejadas. Logo em seguida, essa coluna é cortada, e obtêm-se desse modo peças como tijolos vazados, blocos, tubos e outros produtos de formato regular (ASSOCIAÇÃO, 2011).

Pode ser a etapa intermediária do processo de formação, seguida da prensagem, após corte da coluna extrudada (caso da maioria das telhas ou torneamento, como para os isoladores elétricos, xícaras, pratos, entre outros (ASSOCIAÇÃO, 2011).

O torneamento é uma etapa realizada após a extrusão, e é feita em tornos convencionais ou CNC, onde a peça adquire seu formato final (ASSOCIAÇÃO, 2011).

Na obtenção de materiais cerâmicos, o processamento térmico é de fundamental importância porque o desenvolvimento das propriedades finais depende do processo. O tratamento térmico compreende as etapas de secagem e queima (ASSOCIAÇÃO, 2011).

Depois de passar pelas etapas já citadas, as peças continuam a conter água, proveniente da preparação da massa por isso, há necessidade da etapa de secagem. Sendo assim, para evitar tensões que podem causar defeitos nas peças, é preciso eliminar esta água de forma lenta e gradual, em secadores intermitentes ou contínuos, à temperaturas variáveis entre 50 °C e 150 °C (ASSOCIAÇÃO, 2011).

Também por sinterização, é nesta etapa que os produtos ganham suas propriedades finais. Após secagem, as peças são submetidas a um tratamento térmico em elevadas temperaturas, que para a maioria dos produtos está entre 800 °C a 1700 °C, em fornos contínuos ou intermitentes que operam em três fases (ASSOCIAÇÃO, 2011):

- aquecimento da temperatura ambiente até a temperatura desejada;
- patamar durante certo tempo na temperatura especificada;
- resfriamento até temperaturas inferiores a 200 °C.

Este ciclo de três fases pode variar de alguns minutos até vários dias, dependendo do tipo de produto. Durante esta etapa, uma série de transformações, em função dos componentes da massa ocorrem tais como: perda de massa, desenvolvimento de novas fases cristalinas, formação de fase vítrea e a soldagem dos grãos. Sendo assim, produtos para as mais diversas aplicações podem ser obtidas em função do tratamento térmico e das características das diferentes matérias-primas (ASSOCIAÇÃO, 2011).

A maioria dos produtos cerâmicos é retirada dos fornos, inspecionada e remetida ao consumo. Porém, alguns produtos necessitam de um processamento adicional para atender a algumas características, que não podem ser obtidas durante o processo de fabricação. O acabamento pode incluir etapas como polimento, corte furação, entre outros (ASSOCIAÇÃO, 2011).

2.1.4 Processamento dos Materiais Cerâmicos Porosos.

As cerâmicas porosas ganharam nas últimas décadas um número crescente de aplicações, principalmente quando utilizadas em ambientes com elevadas temperaturas, meios abrasivos e corrosivos. Para citar algumas destas aplicações, temos: filtro para metais fundidos, isolantes térmicos de alta temperatura, suporte de reações catalíticas, filtragem de partículas da combustão do diesel, entre outras (STUDART et. al, 2006).

Todas estas aplicações se dão em função de algumas características apresentadas pelas cerâmicas porosas: baixo calor específico, baixa condutividade térmica, permeabilidade controlada, elevada área superficial, baixa densidade e baixa constante dielétrica (STUDART et. al, 2006).

O método mais comum para obtenção de cerâmicas porosas é a sinterização parcial de pós compactos ou a sinterização de misturas, que através de reações do estado sólido levem à formação de poros (STUDART et. al, 2006).

À medida que as aplicações de cerâmicas porosas cresciam, diversos métodos que controlam sua microestrutura foram desenvolvidos. Estas novas aplicações surgiram recentemente e podemos destacar alguma delas: eletrodos de bateria, células de combustível, sensores químicos, suportes de regeneração óssea, entre outras (STUDART et. al, 2006).

A seguir, descrevemos três métodos diferentes para a obtenção de cerâmicas porosas: réplica, sacrifício e espuma direta (STUDART et. al, 2006).

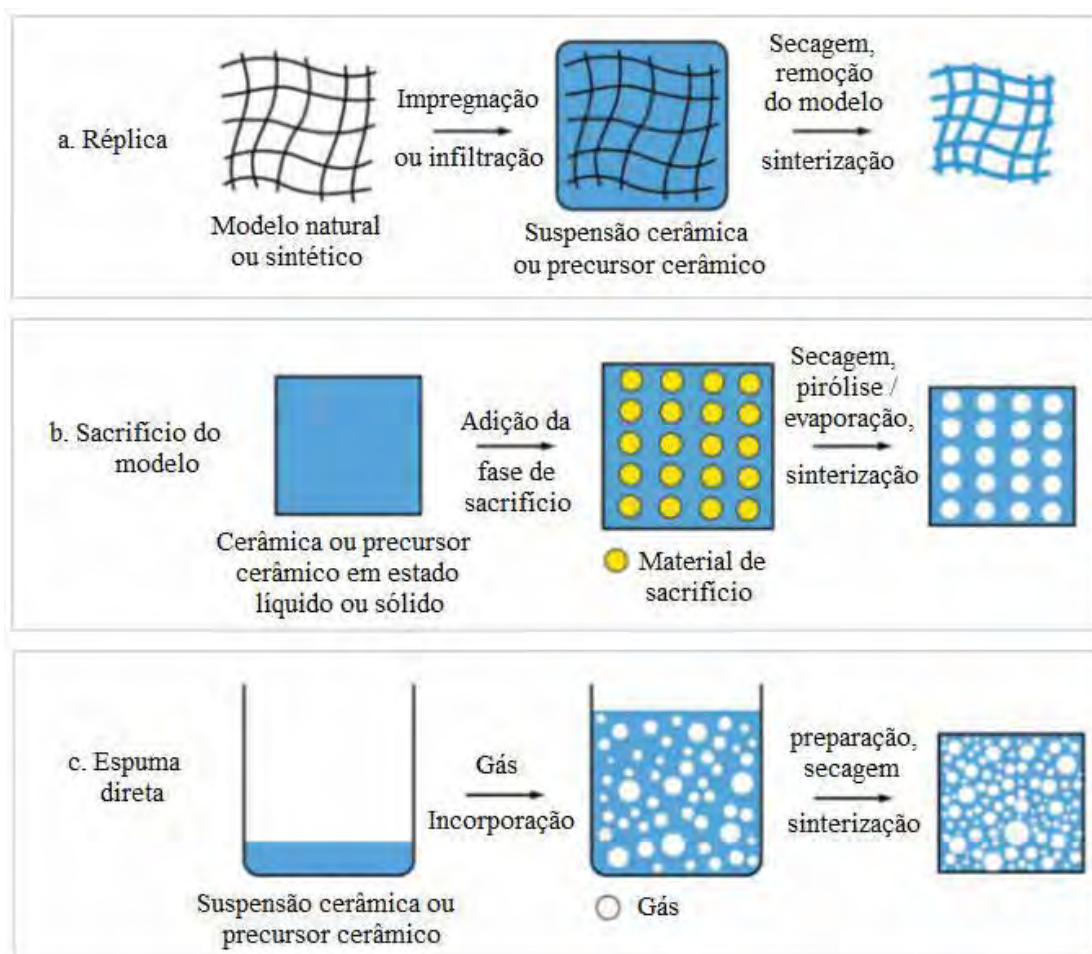


Figura 1: Métodos possíveis para produção de cerâmicas porosas.

2.1.4.1 Método da Réplica

O primeiro, e largamente difundido, método para produção de cerâmicas macroporosas é a técnica da réplica. Este método foi desenvolvido por Schwartzwalder e Somers no início da década de 60, quando começaram a utilizar esponjas poliméricas como modelo. Estas com diferentes tamanhos de poro, porosidade e estrutura química, promovem um processo que alia flexibilidade e simplicidade (STUDART et. al, 2006).

Este método é baseado na impregnação de uma estrutura celular com uma solução precursora ou suspensão cerâmica, gerando uma cerâmica macro porosa que exibirá a mesma morfologia do material poroso inicial. Diversas estruturas sintéticas e naturais podem ser usadas como modelo/base para a produção de cerâmicas macro porosas através deste método (STUDART et. al, 2006).

2.1.4.2 Modelos Sintéticos

Na abordagem polimérica, uma esponja polimérica altamente porosa (geralmente poliuretano) é inicialmente mergulhada em uma suspensão cerâmica até que os poros internos estejam preenchidos com material cerâmico. A seguir, a esponja impregnada passa em uma calandra para remoção do excesso de barbotina, o que permite a formação de uma pequena cobertura cerâmica sobre a estrutura original (STUDART et. al, 2006).

Para permitir a impregnação, remoção e deposição de material cerâmico, a barbotina deve ser suficientemente fluída para permitir a remoção parcial através da calandra e suficientemente viscosa para aderir às paredes do modelo (STUDART et. al, 2006).

Este comportamento é alcançado usando-se aditivos tixotrópicos e espessantes, como argilas, sílica coloidal e óxido de polietileno, sempre combinados com dispersantes convencionais (STUDART et. al, 2006).

Após retirar o excesso, a peça coberta de cerâmica é seca e sofre pirólise com aquecimentos brandos (taxas de 1 °C/min) entre 300 °C e 800 °C. A baixa taxa de aquecimento é imposta pela difusão e decomposição gradual do material polimérico, evitando esforços que gerem trincas na superfície cerâmica (STUDART et. al, 2006).

Após a remoção do material polimérico, a cerâmica é finalmente densificada através de sinterização em atmosfera apropriada à temperaturas de 1100 °C à 1700 °C, dependendo do material (STUDART et. al, 2006).

Cerâmicas de diferentes composições químicas podem ser produzidas através desta técnica. A grande flexibilidade do método é baseada no fato de que qualquer material cerâmico que forme uma suspensão adequada pode ser utilizado (STUDART et. al, 2006).

As cerâmicas porosas obtidas através do método da esponja polimérica podem alcançar porosidade de 40% a 95%, caracterizadas pela estrutura reticulada, com poros de 200µm a 3mm altamente conectados. A elevada porção de poros interconectados eleva a permeabilidade de fluídos e gases através da estrutura porosa, o que é ideal na engenharia de tecidos (STUDART et. al, 2006).

A desvantagem da técnica da esponja polimérica é que as estruturas reticuladas, freqüentemente, sofrem trincas durante o processo de pirólise. Estas trincas reduzem as propriedades mecânicas finais da estrutura porosa (STUDART et. al, 2006).

2.1.4.3 Modelos Naturais

Há muito tempo, corais marinhos já são aplicados como modelo na preparação de cerâmicas porosas, principalmente na produção de suportes para engenharia de tecidos e regeneração óssea. A obtenção de cerâmicas PZT macroporosas com propriedades piezoelétricas é a precursora na utilização de corais marinhos (STUDART et. al, 2006).

Outro material natural utilizado como modelo é a madeira. Diversas pesquisas estudaram as transformações das estruturas celulares das madeiras em cerâmicas macroporosas. A presença de veios orientados na estrutura da madeira permite a preparação de cerâmicas porosas altamente alinhadas, com poros anisotrópicos, algo que não pode ser obtido através das outras técnicas de réplica (STUDART et. al, 2006).

2.1.5 Método do Sacrifício do Modelo

A técnica de sacrifício do modelo geralmente consiste da preparação de um composto bifásico do qual um dos elementos será extraído, gerando a estrutura microporosa. Este composto é constituído de uma matriz contínua de partículas cerâmicas, ou precursor cerâmico, e uma fase de sacrifício dispersa homogeneamente. Esta última é extraída, gerando a estrutura microporosa (STUDART et. al, 2006).

Este método gera materiais porosos apresentando uma réplica negativa do modelo de sacrifício, diferentemente da morfologia positiva obtida pela técnica da réplica (STUDART et. al, 2006).

O composto bifásico é geralmente preparado por:

- a) Prensagem da mistura de dois pós;
- b) Formação de uma suspensão bifásica que é posteriormente processada por rotas coloidais como conformação direta e outras;
- c) Impregnação de pré-formas de material de sacrifício com polímero pré-cerâmico ou suspensão cerâmica.

A forma como o material de sacrifício é extraído do composto consolidado depende, primeiramente, do tipo de formador de poro utilizado. Diversos materiais de sacrifício têm sido utilizados na formação de poros: materiais sintéticos, orgânicos, sais, líquidos, metais e compostos cerâmicos (STUDART et. al, 2006).

Materiais orgânicos, sintéticos ou naturais são, geralmente, extraídos através de pirólise. A grande quantidade de gases gerados durante este processo é a principal desvantagem na utilização destes materiais, como a fase de sacrifício. A diferença entre os

coeficientes de expansão térmica entre as fases orgânica e inorgânica podem induzir trincas na superfície durante a pirólise (STUDART et. al, 2006).

A maioria destes empecilhos podem ser contornados utilizando-se formadores de poros líquidos, como água e óleos ou sólidos que sofrem sublimação facilmente, como naftalina. Mesmo que a utilização destes materiais consuma mais tempo, líquidos e óleos voláteis podem ser evaporados ou sublimados em condições brandas, sem gerar gases tóxicos e tensões internas durante a remoção do formador de poro (STUDART et. al, 2006).

Materiais de sacrifício como sais, cerâmicas e partículas metálicas são geralmente extraídos por processos químicos, empregando-se agentes químicos agressivos ou lixiviação ácida (STUDART et. al, 2006).

Independente do tipo de formador de poro, a continuidade da matriz cerâmica deve ser parcialmente consolidada antes da remoção do material de sacrifício, para que o poro não sofra colapso durante a etapa de extração (STUDART et. al, 2006).

2.1.6 Método de Formação de Espuma Direta

No método de formação de espuma direta, materiais porosos são produzidos pela incorporação de ar dentro da suspensão ou meio líquido, o qual, subsequentemente irá gerar e manter a estrutura de bolhas de ar (STUDART et. al, 2006).

A porosidade e a quantidade de poros em cerâmicas porosas produzidas por este método é proporcional à quantidade de gás incorporado na suspensão ou meio líquido durante o processo de formação de espuma (STUDART et. al, 2006).

O tamanho do poro, por outro lado, é determinado pela estabilidade da espuma úmida. Espumas úmidas são sistemas termodinamicamente instáveis que estão sujeitos às forças de Ostwald e processos de coalescência, que reduzem a sua energia livre. Este processo de desestabilização aumenta significativamente o tamanho das bolhas incorporadas, resultando em poros maiores. Todavia, o fator mais crítico neste método é a abordagem utilizada para estabilizar as bolhas de ar dentro da suspensão ou meio líquido inicial. Esta estabilização pode acontecer através de surfactantes ou com a incorporação de partículas sólidas (STUDART et. al, 2006).

3. MATERIAIS e MÉTODOS

Na figura 2 é possível observar o fluxograma das etapas desenvolvidas no trabalho.

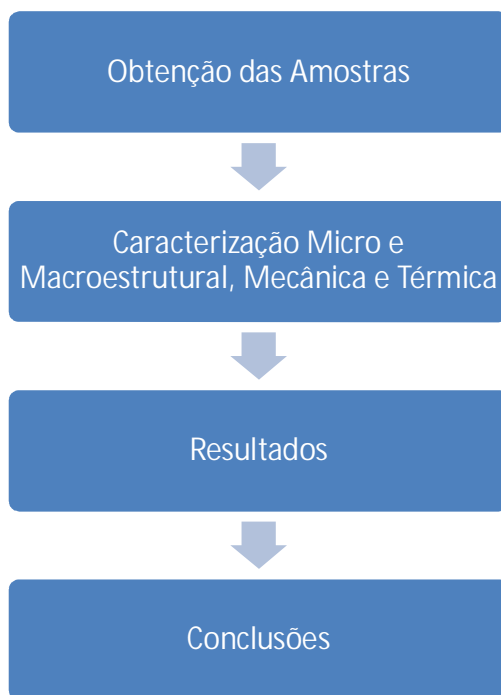


Figura 2: Fluxograma das etapas realizadas no estudo.

3.1 Obtenção das Amostras.

Para obter as amostras utilizou-se o método da réplica desenvolvido por Schwartzwalder e Somers no início da década de 60. O método não foi reproduzido em sua totalidade, uma vez que as características necessárias para suporte de regeneração óssea não seriam obtidas pelos processos tradicionais.

A figura 3 exibe o fluxograma das etapas de confecção da esponja cerâmica.

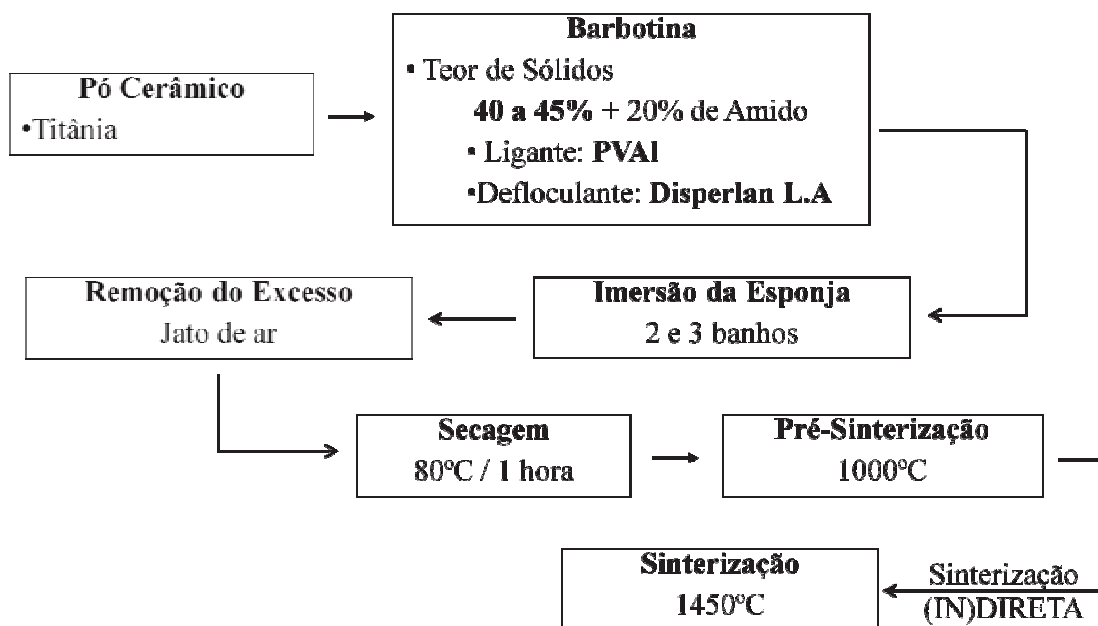


Figura 3: Fluxograma representativo das etapas de confecção da esponja cerâmica.

O pó utilizado no trabalho foi o dióxido de titânio, titânia (TiO_2), na forma alotrópica rutilo. Este componente teve sua densidade determinada em $4,23 \text{ g/cm}^3$. Além do pó cerâmico, água destilada (H_2O), defloculante Disperlan LA e ligante PVAI (Álcool Polivinílico) foram utilizados na obtenção da barbotina.

A função do defloculante Disperlan LA é reduzir a tensão superficial criada entre o pó e a água, de forma a permitir a incorporação e mistura destes dois componentes, gerando uma suspensão coloidal. Já o ligante PVAI é adicionado à mistura para conferir plasticidade e a viscosidade ideal da barbotina para o processo.

Utilizando-se da Lei das Massas, determinou-se as massas de cada componente. Após a pesagem de todos os materiais, água foi adicionada ao pó cerâmico e a mistura foi homogeneizada no moinho de bolas (excêntrico) com o defloculante Disperlan LA. Depois de obtida a barbotina o ligante (PVAI) foi adicionado à mistura, esta que é homogeneizada no moinho de bolas. Foram testadas teores de sólidos variando de 40% a 45%.

A esponja utilizada foi polimérica de forma que o modelo apresente menor ponto de fusão em relação à cerâmica. Assim, quando levados ao forno, a porção polimérica do composto é eliminado restando apenas a peça cerâmica desejada. A esponja utilizada é de PU (Poliuretano) com cerca de 10 ppi (em uma primeira etapa) e 15 ppi (na segunda etapa).

De posse da barbotina e da esponja polimérica, foram feitas de uma a três impregnações para controle da espessura da camada cerâmica. As amostras foram divididas em 4 grupos de acordo com a tabela 1.

Tabela 1: Divisão das amostras.

Grupo	Densidade da Esponja (ppi)	Composição (%p)
1	10	1x 45% TiO ₂ + 1x 45% TiO ₂ + 20% Amido
2	10	1x 45% TiO ₂ + 2x 45% TiO ₂ + 20% Amido
3	10	3x 45% TiO ₂ + 20% Amido
4	15	3x 45% TiO ₂

Para o método da réplica, é comum a utilização de calandra para a retirada de excesso de barbotina. Entretanto, esta não pode ser utilizada no processo utilizado, devido às diferentes camadas de material cerâmico depositado. Assim, optou-se por utilizar um soprador de ar (secador de cabelo), evitando induzir trincas e quebra das camadas de cerâmica mais internas, permitindo assim, camadas cerâmicas mais espessas e melhores propriedades mecânicas.

As esponjas revestidas de material cerâmico são levadas à estufa (80 °C) por cerca de uma hora com posterior pré-sinterização (1000 °C) e sinterização (1450 °C) em forno de atmosfera aberta, para eliminação do material polimérico e consolidação do material cerâmico.

A fim de melhorar a deposição da barbotina na esponja, foi utilizada uma pré-deposição de barbotina (figura 4). Esta foi realizada com uma suspensão bem diluída e que após secagem foi retirada mecanicamente. Observou-se que o material que fica aderido à esponja polimérica facilita e melhora a adesão das deposições permanentes.

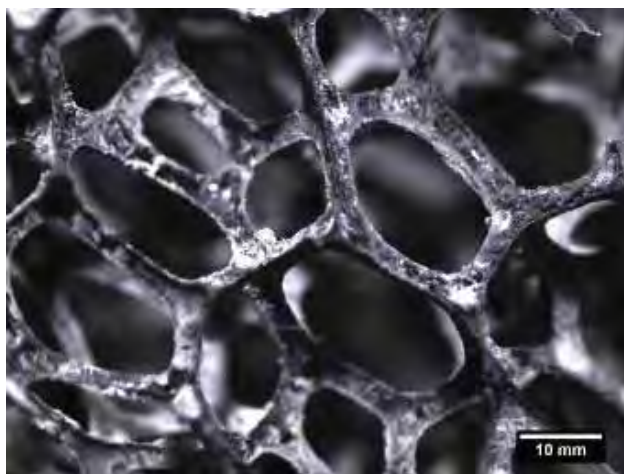


Figura 4: Aspecto macroscópico da esponja após a pré-deposição.

3.2 Caracterização

Nas esponjas sinterizadas, foram realizados ensaios de densidade e porosidade aparente (Princípio de Arquimedes), microscopia óptica e resistência mecânica à compressão uniaxial.

3.2.1 Porosidade e Densidade Aparente (Princípio de Arquimedes)

Para comparar e avaliar produtos de geometria porosa ou irregular não solúveis em água utiliza-se o princípio de Arquimedes. A norma ASTM C20-00, fundamenta-se neste princípio e foi utilizada para a obtenção da porosidade aparente (%), densidade aparente (g/cm^3) e densidade relativa (%).

Baseando-se no princípio de Arquimedes, determinado corpo (C) de massa (m), submerso total ou parcialmente em um fluido de densidade (ρ), sofre a ação de uma força contrária a força gravitacional, empuxo (E), cuja intensidade é igual ao peso da massa de fluido deslocado pelo corpo C (quando o corpo e o fluido estiverem em equilíbrio estático).

Dependendo somente do volume (V) submerso do material e da densidade do fluido em questão, o empuxo apresenta a relação dada na equação 1.

$$E = \rho g V \quad (1)$$

onde g é a aceleração gravitacional local.

Um corpo pode flutuar ou submergir dependendo do peso imerso (P_i) que pode ser positivo ou negativo, calculado a partir da equação 2, a qual relaciona a diferença entre o peso seco (P_s) e o empuxo.

$$P_i = P_s - E \quad (2)$$

Em elementos porosos, o peso proveniente dos poros deve ser considerado na equação 2. A fervura do corpo no líquido faz com que o ar contido nos poros seja substituído pela água. Logo, a pesagem úmida (P_u) fornece o peso seco adicionado ao peso da água contida nos poros, como é mostrado na equação 3.

$$P_u = P_s + P_{\text{água}} \quad (3)$$

As massas imersa, úmida e seca são obtidas das seguintes formas:

- Massa imersa – a amostra é fervida em água destilada por cerca de 1 hora e resfriada até a temperatura ambiente, dentro da água, até o equilíbrio térmico. Assim é medida a massa em um suporte imerso em um recipiente com água destilada, sobre uma balança, como na figura 16.

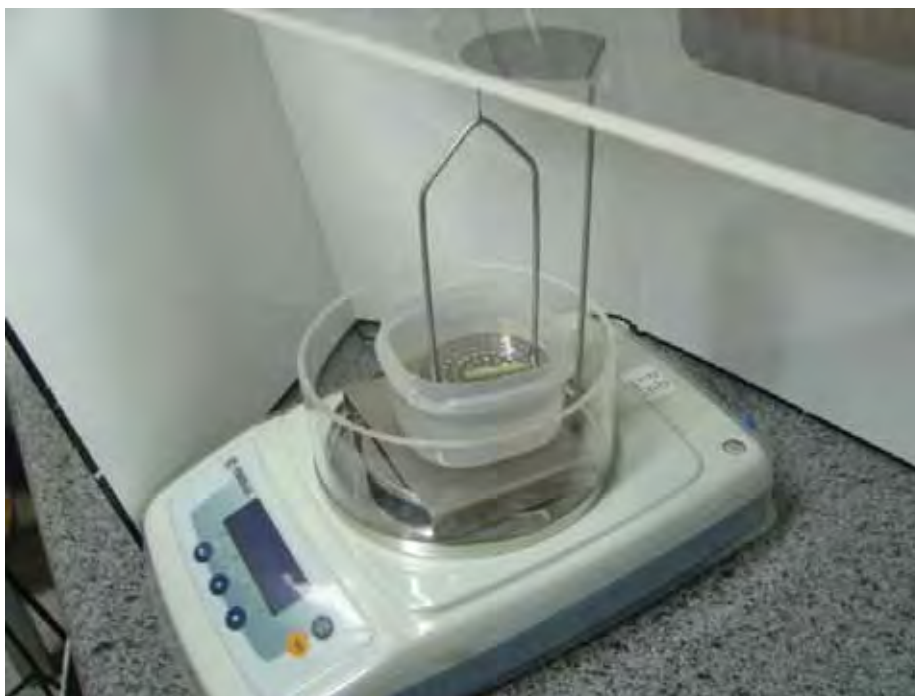


Figura 5: Balança analítica com suporte para determinação da massa imersa

- Massa úmida – a amostra é retirada da água e levemente enxugada em um pano ou toalha de papel úmida e em uma balança analítica é obtida a massa.
- Massa seca – após as etapas anteriores, a amostra é seca em estufa a 110°C por 1h e assim determina-se a massa utilizando a balança analítica.

De posse dos valores de m_i , m_u e m_s aplica-se estes valores nas equações 4, 5 e 6, as quais determinam a densidade relativa (dens. rel), porosidade aparente (P_{ap}) e densidade aparente (ME_{ap}).

$$P_{ap} = \frac{(m_u - m_s) \times 100}{(m_u - m_i)} [\%] \quad (4)$$

$$ME_{ap} = \frac{m_s}{(m_u - m_i)} [\text{g/cm}^3] \quad (5)$$

$$Dens.rel = \frac{Dens.pó \times 100}{ME_{ap}} [\%] \quad (6)$$

Além destes atributos, também podemos determinar alguns outros valores secundários, como: volume externo (V_{ext}), volume de poros abertos ($V_{p. aberto}$) e absorção de água (A_{ag}) através das equações 7, 8 e 9.

$$V_{ext} = m_u - m_i \quad (7)$$

$$V_{p. abertos} = m_u - m_s \quad (8)$$

$$A_{ag} = \frac{(m_u - m_s) \times 100}{m_s} [\%] \quad (9)$$

3.2.2 Microscopia Óptica

As amostras foram submetidas à análise macroestrutural, utilizando-se a lupa estereoscópica Zeiss modelo Stemi 2000. Tal procedimento visa avaliar a superfície do corpo cerâmico quanto a trincas e concentradores de tensão, elementos que prejudicam as

propriedades mecânicas. Também é possível avaliar os macroporos, quanto a sua uniformidade e interconectividade.

Posteriormente, submeteram-se as amostras à análise microestrutural em microscópio ótico com luz refletida (Nikon Epiphot 200) com a finalidade de avaliar a porosidade e empacotamento da cerâmica. Foi utilizado a lupa estereoscópica Zeiss modelo Stemi 2000 e o microscópio ótico de reflexão Nikon Neophot 200.

O preparo das amostras consistiu no processo materialográfico de acordo com o fluxograma da figura 6.



Figura 6: Fluxograma do processo de materialografia.

Embutimento: As amostras foram embutidas em polímero PMME (Polimetilmetacrilato), cuja obtenção ocorre através da mistura e homogeneização de monômero e catalisador (líquido auto-polimerizante) da marca Arotec. A mistura foi vertida no molde, com a amostra cerâmica centralizada. As amostras permaneceram no molde por 24 horas para a cura do polímero.

Corte: Após o desmolde cada amostra foi dividida em duas partes através da serra de precisão ISOMET 100.

Lixamento: A superfície lisa oriunda do corte de cada amostra foi submetida ao lixamento em água com papel de carbetto de silício. Foram utilizadas lixas de gramatura 400, 600 e 1200, girando a peça em 90 ° a cada mudança de lixa de modo a eliminar riscos da lixa anterior.

Polimento/Limpeza: O polimento foi executado em um disco giratório com pasta de diamante de 6 µm. Após o polimento, a superfície da amostra foi limpa com álcool etílico e seca com um jato de ar quente não dirigido.

3.2.3 Resistência Mecânica à Compressão Uniaxial

Estes ensaios foram realizados em uma máquina universal de ensaios (Shimadzu AG-X), segundo a norma ASTM C133-9413 utilizando uma célula de carga de 10.000 N, com velocidade de deslocamento de 0,5 mm/min e limite de deformação de 2 mm.

3.2.4 Análise Termogravimétrica

A análise termogravimétrica (TGA) – também conhecida como termogravimetria – estuda a variação de massa em uma amostra proveniente de transformações físicas ou químicas em função da temperatura e/ou (MOTHÉ; AZEVEDO, 2002; ROJAS, et. al., 2004).

Na corrida isotérmica é estabelecida a variação de massa da amostra como uma função do tempo a uma temperatura constante. Na termogravimetria semi-isométrica a amostra é aquecida a uma massa constante com aumentos periódicos de temperatura. Já a termogravimetria dinâmica a variação de temperatura é uma programação em velocidade (MOTHÉ; AZEVEDO, 2002).

A análise termogravimétrica é uma técnica utilizada para a determinação da taxa de decomposição de substâncias (CARNEIRO, et.al, 2005). Outras aplicações são para determinação de pureza, estabilidade térmica, temperatura de secagem e determinação de composição químicas de ligas e misturas (MENDHAM, et. al., 1998).

4. RESULTADOS

4.1 Análise Termogravimétrica

Uma análise termogravimétrica da esponja polimérica coberta com titânia foi realizada para avaliar a perda de material volátil (água, aditivos e esponja polimérica) durante a sua queima.

Pela observação do gráfico do ATG (figura 7), observa-se que até aproximadamente 280 °C houve uma perda de massa devido à perda de umidade do material. A partir desta temperatura até 525 °C houve uma perda de massa atribuída à evaporação do material polimérico. Assim, a taxa de aquecimento das amostras foi definida em 5 °C /min até 1000 °C, de modo a evitar a volatilização rápida de material reduzindo a possibilidade de trincas na peça.

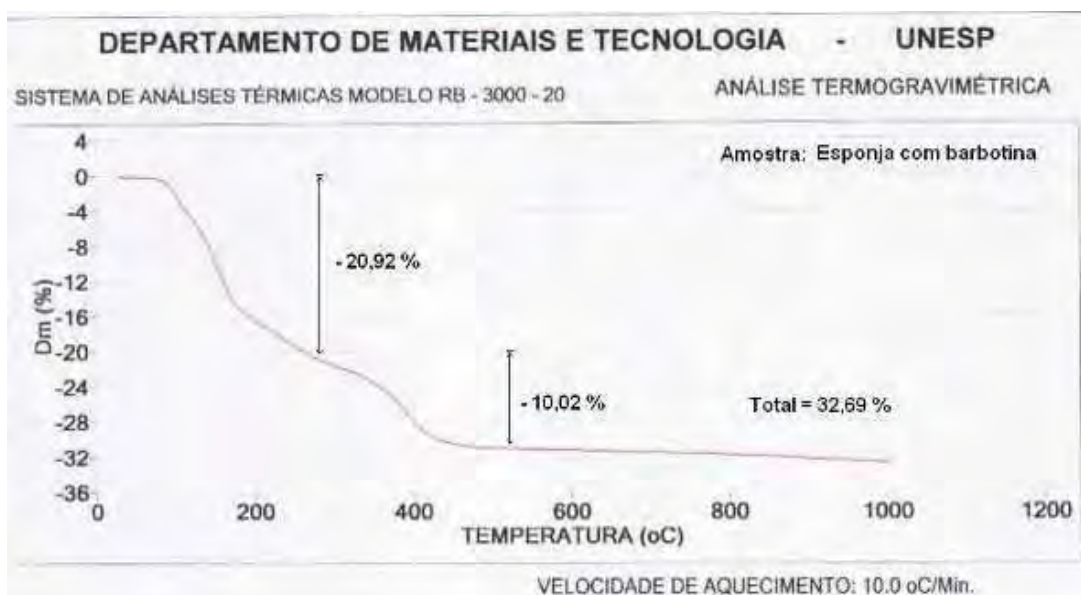


Figura 7: Análise termogravimétrica da esponja mais barbotina de titânia.

4.2 Amostras com esponja polimérica de 10ppi

Nesta primeira etapa, as suspensões de titânia foram preparadas com 45 % em sólidos, variando o número de deposições para avaliação da resistência e a presença de amido para avaliar a porosidade superficial.

Visualmente, as peças obtidas apresentam o mesmo aspecto do osso esponjoso (figura 8).

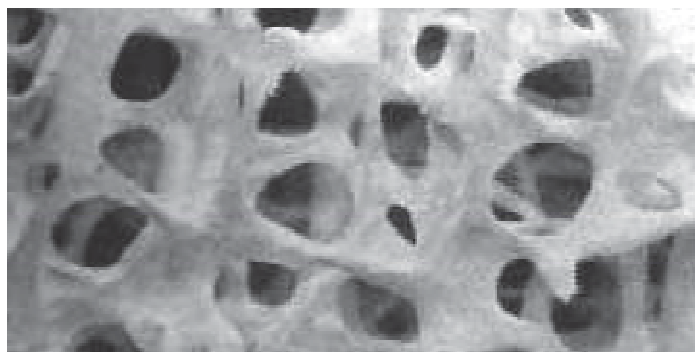


Figura 8: Aspecto macroscópico do osso

As amostras do grupo 1, com duas deposições (figura 9), sendo uma com 45% e a segunda com 45% em sólido mais 20% de amido, se mostraram muito quebradiças, frágeis, com diversas trincas em sua superfície e pouco espessas.

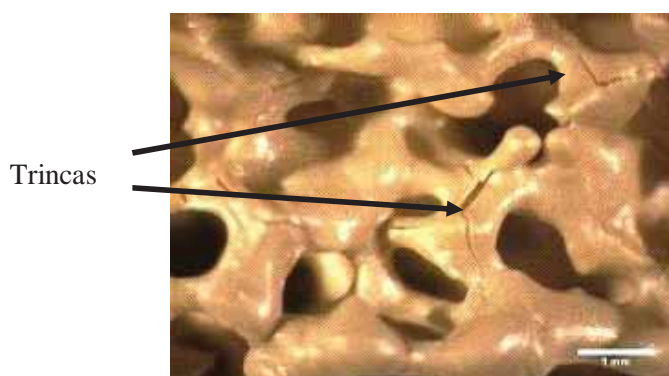


Figura 9: Peça de titânia de duas deposições: uma com 45% e a segunda com 45% em sólido mais 20% de amido de milho.

As peças do grupo 2, com três deposições (figura 10), utilizando 45% em sólidos apresentaram superfície porosa e ficaram pouco quebradiça, com uma boa espessura.

As peças do grupo 3, com três deposições (figura 11), sendo uma com 45% e as duas posteriores com 45% em sólido mais 20% de amido, apresentaram extremamente porosa e se obteve uma espessura mediana em relação às peças anteriores.

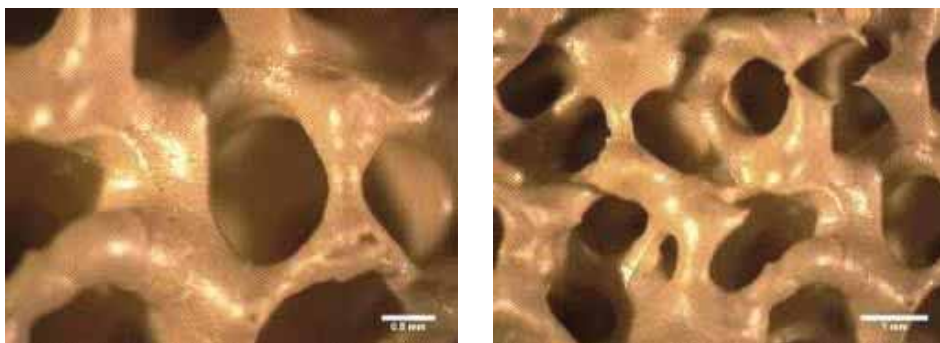


Figura 10: Peças de titânia com três deposições de 45% em sólidos.



Figura 11: Peça de titânia de três deposições: a primeira de 45% em sólido e as posteriores com 45% em sólido mais 20% de amido de milho.

Depois da pré-sinterização à 1000 °C e a sinterização à 1450 °C, realizou-se o teste de densidade e porosidade aparente. As peças com duas deposições apresentaram a maior porosidade aparente (aproximadamente 52%). Isso se deve ao fato da menor deposição, uma vez que a cada camada adicionada vai densificando a peça, preenchendo os poros obtidos anteriormente.

As peças com duas e três deposições possuem pouca diferença entre si. Contudo, as peças com três deposições, apresentaram uma maior porosidade, devido à adição de amido.

Tabela 2: Resultados de Arquimedes para esponjas de 10 ppi.

Grupo	P_{ap} (%)	ME_{ap} (g/cm³)	Dens. Ap. (%)
1	51,99	1,90	44,87
2	38,78	2,42	57,24
3	49,28	1,99	47,06

As imagens micrográficas das peças dos grupos 1 a 3, mostram o aspecto da sua porosidade interna.

As peças do grupo 1 (figura 12) com duas deposições, exibem maior densidade na parte interna da esponja e maior porosidade na parte externa, devido aos 20% de amido usados na segunda deposição. A porosidade, porém, não é uniforme ao longo da esponja, indicando que as deposições não foram uniformes.

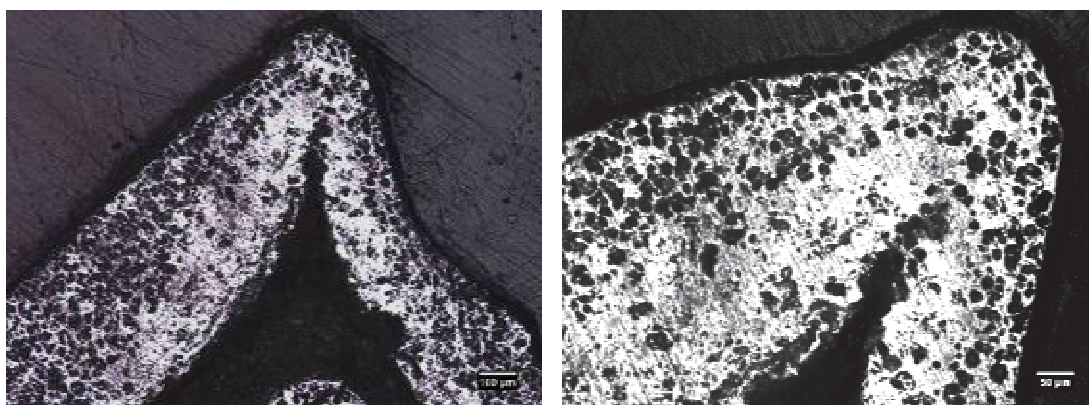


Figura 12: Micrografias realizadas em amostras do grupo 1.

As peças do grupo 2 (figura 13) com três deposições, apresentaram uma porosidade mais uniforme ao longo da esponja. Algumas regiões no centro da esponja apresentam maior densificação.

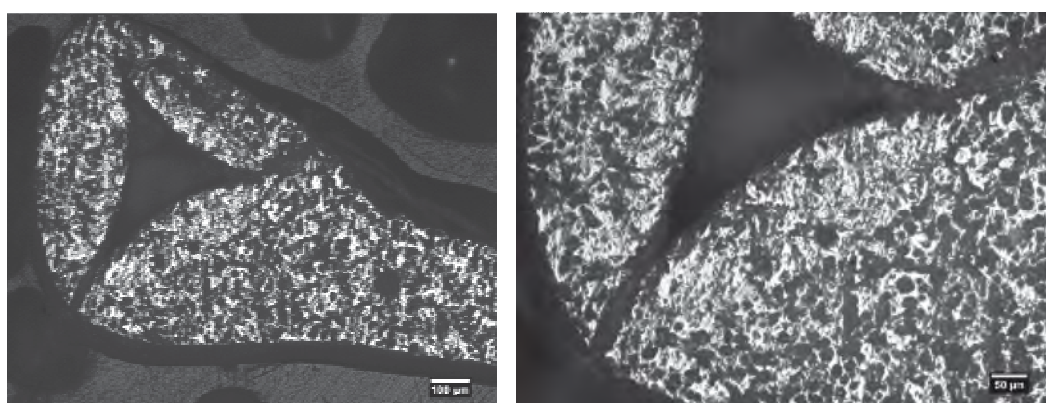


Figura 13: Micrografias realizadas em amostras do grupo 2.

As peças do grupo 3 (figura 14) com três deposições, sendo as duas últimas com 20% de amido, também apresentaram uma porosidade mais uniforme ao longo da esponja. Porém,

além da maior porosidade na superfície, apresentaram poros grandes no interior da peça, devido, provavelmente à formação de bolhas de ar ou aglomeração de grãos de amido.

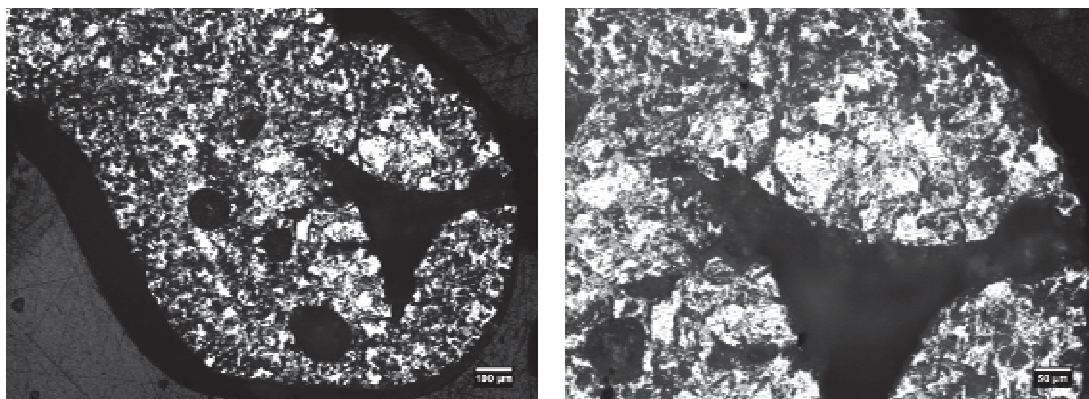


Figura 14: Micrografias realizadas em amostras do grupo 3.

Com exceção das amostras do grupo 3 que apresentou muita porosidade superficial, as demais apresentaram resultados promissores para o objetivo proposto. Porém, a resistência mecânica dessas amostras resultou muito baixa.

Para resolver este problema foram utilizadas esponjas poliméricas com menor porosidade e a sinterização será feita em uma única etapa.

4.3 Amostras com esponja polimérica de 15ppi

Nesta segunda etapa do trabalho, foi utilizada esponja polimérica com poros de 15 ppi, ou seja, poros de menor tamanho. Tal decisão foi tomada a fim de melhorar a resistência mecânica do corpo cerâmico.

Nesta nova etapa foram realizadas três deposições de barbotina, com teor de 45% de sólidos.

As amostras foram submetidas à sinterização direta, pois se verificou que após a pré-sinterização a baixa resistência das esponjas dificultava seu manuseio.

A análise foi iniciada através da obtenção de imagens macroscópicas (ampliações até 50x), cujo aspecto visual pode ser visto nas figuras 15 à 17

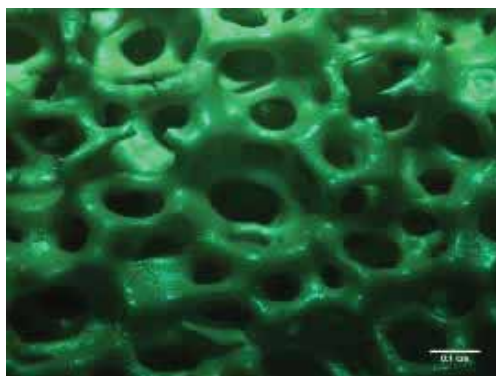


Figura 15: Aspecto macroscópico da esponja do grupo 4.

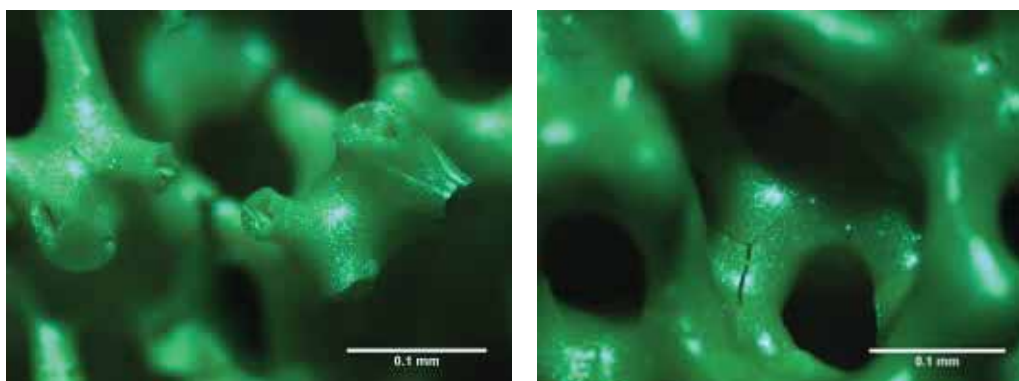


Figura 16: Detalhes das esponjas do grupo 4.

O ensaio de porosidade e densidade aparente demonstrou que as esponjas cerâmicas obtidas com poros menores apresentou maior porosidade, cerca de 60%, contra até 52% das amostras dos grupos 1, 2 e 3.

Tabela 3: Resultados de Arquimedes para esponjas de 15 ppi.

Grupo	P_{ap} (%)	ME_{ap} (g/cm³)	Dens. Ap. (%)
4	60,805	1,677	39,647

Deve-se observar que a presença de poros facilita o crescimento e a vascularização do novo tecido e adesão das proteínas e conseqüente adesão celular. Ao mesmo tempo, uma maior densidade relativa, proporciona melhor resistência mecânica e tenacidade aos corpos cerâmicos destinados a implantes.

As imagens micro gráficas das peças do grupo 4 mostram o aspecto da sua porosidade interna.

As peças do grupo 4 (figura 17), sinterizadas diretamente em atmosfera comum, exibem uma porosidade interna semelhante às amostras dos grupos 2 e 3, contendo, porém, maior quantidade de poros grandes devido provavelmente a bolhas de ar.

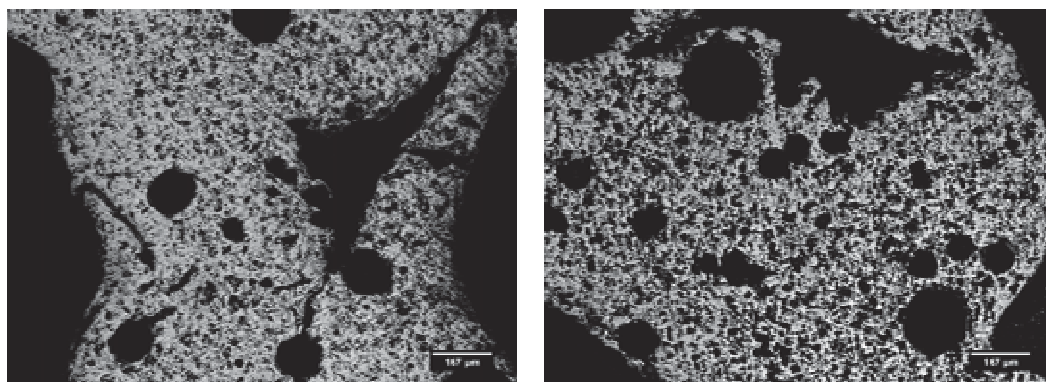


Figura 17: Micrografias realizadas em amostras do grupo 4

Em função do visível ganho de resistência das peças obtidas neste último grupo, foi realizado um ensaio de resistência mecânica à compressão uniaxial. Este aumento na resistência se deve à menor porosidade da esponja polimérica e ao emprego da sinterização direta.

Os resultados de três peças por grupo, exibidos na tabela 3, mostram a grande variação da resistência em cada grupo. Este resultado se deve à dificuldade no controle da espessura de barbotina depositada na esponja polimérica. A figura 12 exibe a variação ao longo e entre as camadas, o que também contribui para a variação na resistência mecânica.

Tabela 4: Resultados de resistência à compressão para esponjas de 15 ppi.

Grupo	1 (MPa)	2 (MPa)	3 (MPa)
4	4,13	1,18	1,36

A primeira amostra do grupo 4 apresentou grande resistência pois possuía uma grande espessura de deposição. As demais peças deste grupo ficaram com uma espessura mais fina.

Apesar da variação da resistência, os resultados obtidos nesta última etapa são bastante promissores, pois indicam ser possível obter esponjas de titânia com uma porosidade aparente em torno de 60%, uma densidade aparente variando entre 40 e 47% e, uma resistência à compressão que, com melhor controle nas deposições, pode variar de 1 a 4 MPa.

5. CONCLUSÃO

As esponjas cerâmicas do grupo 1 (duas deposições, sendo uma com 45% em sólidos e outra com 45% mais 20% de amido de milho) apresentaram maior densidade na parte interna e maior porosidade na parte externa, devido ao amido. As micrografias mostram que há variações na espessura das deposições de barbotina.

No segundo grupo (três deposições com 45% em sólidos) obteve-se uma porosidade mais uniforme ao longo da esponja.

No terceiro grupo (três deposições de 45% em sólidos, sendo as duas últimas com 20% de amido de milho) a superfície ficou extremamente porosa e as micrografias revelaram a presença de poros grandes.

A porosidade aparente das amostras deste grupo variou de 39 a 52%, enquanto que a densidade aparente variou de 45 a 57%.

Com exceção das amostras do grupo 3 que apresentou muita porosidade superficial, as demais apresentaram resultados promissores para o objetivo proposto. Porém, a resistência mecânica dessas amostras resultou muito baixa.

Comparando com as amostras dos grupos 1 a 3, as esponjas do grupo 4 apresentaram maior porosidade. As esponjas com 15 ppi exibiram menor densidade aparente.

As peças do grupo 4 apresentaram uma porosidade interna semelhante às amostras dos grupos 2 e 3, contendo porém, maior quantidade de poros grandes.

As amostras apresentaram grande variação na resistência mecânica à compressão, o que se deve à dificuldade no controle da espessura de barbotina depositada na esponja polimérica, como também, a variação da deposição ao longo e entre as camadas.

Apesar da variação da resistência, os resultados obtidos nesta última etapa são bastante promissores, pois indicam ser possível obter esponjas de titânia com uma porosidade aparente em torno de 60%, uma densidade aparente variando de 40 a 47% e, uma resistência à compressão que, com melhor controle nas deposições, pode variar de 1 a 4 MPa.

REFERÊNCIAS

ASSOCIAÇÃO Brasileira de Cerâmica. Apresenta conteúdo sobre as informações técnicas dos processos de fabricação dos materiais cerâmicos. Disponível em <<http://www.abceram.org.br/site/?area=4&submenu=50>>. Acesso em 10 nov. 2011.

BANNWART, S.C; GUERREIRO, A. Apresenta conteúdo sobre aspectos, propriedades e produção do dióxido de titânio. Disponível em <<http://www.iqm.unicamp.br/~wloh/offline/qg661/2trab6.html>>. Acesso em 10 nov. 2011.

CARAM, R. Estrutura e Propriedades dos Materiais. Apresenta conteúdo didático sobre estruturas e propriedades dos materiais cerâmicos. Disponível em: <<http://www.fem.unicamp.br/~caram/6.%20MATERIAIS%20CERAMICOS%20GRAD.pdf>> . Acesso em 10 nov. 2011.

CARNEIRO, E.A.; LOPES, A.A.S; HILUY Filho, J.J.; MAZZETTO, S.E.; CARIOCA, J.O.B. “**Síntese, caracterização e análise termogravimétrica de aditivo oriundo de fonte natural e renovável**”, In: CONGRESSO BRASILEIRO DE P&D EM PETRÓLEO E GÁS, v. 3, Salvador, 2005.

COSTA, H. de S. Fabricação de biocerâmicas de matriz porosa com estrutura em alimina, recobrimento superficial de fosfato de cálcio e zinco incorporado à superfície. Tese de Pós Graduação – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2006.

CURTO, K. A. S. Produção de cerâmicas porosas a partir de argilas e resíduos, 2003, 41 f. Trabalho de Conclusão de Curso – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003.

DONADEL, K.; MORAES, L. J. G.; BARRA, G. M. O.; MONTEDO, O. R. K.; HOTZA, D.; OLIVEIRA, A. P. N. Processamento e caracterização de espumas cerâmicas de microfibras de sílica amorfa obtidas pelo método de réplica. In: 51º CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 2007, Salvador.

FOSTAD, G.; HAFELL, B.; FORDE, A.; DITTMANN, R.; SEBATRASEKH, R.; WILL, J.; ELLINGSEN, J. E.; LYNGSTADAAS, S. P.; HAUGEN, H. J. Loadable TiO₂ scaffolds: A correlation study between processing parameters, micro CT analysis and mechanical strength. *Journal of the European Ceramic Society*, v.29, n. 13, p. 2773-2781, 2009.

INFOESCOLA Navegando e Aprendendo. Apresenta conteúdo para pesquisas. Disponível em: <<http://www.infoescola.com/elementos-quimicos/titanio/>>. Acesso em 10 nov. 2011.

LEMOS, A. F.; FERREIRA, J. M. F. Novo método de preparação de corpos macroporosos de cordierite. In: ANAIS DO 45º CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 2001, Florianópolis.

MENDHAN, J.; DENNEY, R.C.; BARNES; J.D; THOMAS, M.J.; **VOGEL – Análise química quantitativa**, 1, 6a Edição, LTC Editora, 1998.

MOTHÉ, C.G.; AZEVEDO, A.D.; **Análise térmica de materiais**; 2002, 1a Edição, IEditora, São Paulo, 2002.

ORIFICE, R. L.; PEREIRA, M. de M.; MANSUR, H. S. Biomateriais: fundamentos e aplicações. Rio de Janeiro: Cultura Médica, 2006.

ROJAS, B. R.; CARVALHO, G.; CELLA, N.; **Estudo de ensaios termogravimétricos**, 2004, Instituto Politécnico, Nova Friburgo, Rio de Janeiro, 2004.

SCMIDT, P. N. S.; BUENO, F. T.; CLARO, A. P. R. A.; HEIN, L. R. de O. Obtenção de suportes de regeneração óssea a partir de cerâmicas macroscópicas de TiO₂. In: IX CECM, 2007, Florianópolis.

SILVA, A.G.P. Estrutura e Propriedades de Materiais Cerâmicos. Apresenta conteúdo didático sobre estruturas cristalinas. Disponível em: <<http://e-agps.info/angelus/cap22/vidros.htm>>. Acesso em 10 nov. 2011.

SILVEIRA, C. B.; ESCOBAR, J. A.; QUINTERO, M. W.; SOUZA, E.; MORAES, E. G.; OLIVEIRA, A. P. N.; RAMBO, C. R. L. HOTZA, D. Decomposição térmica de espumas de poliuretano para fabricação de vitrocerâmica celular de $\text{Li}_2\text{O-ZeO}_2\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (LZSA). *Quím. Nova*, v. 30, n. 5, p. 1104-1107, 2007.

SOUZA, E.; RAMBO, C. R.; MORAES, E. g.; FERNANDES, C. P.; HOTZA, D.; OLIVEIRA, A. P. N. Influência do método de produção nas propriedades de vitrocerâmicos porosos do sistema LZSA. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS – CBECIMAT, 2006, Foz do Iguaçu.

STUDART, A. R.; GONZENBACH, U. T.; TERVOORT, E.; GAUCKLER, L. J. Processing Routes to Macroporous Ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 89, n. 6, p. 1771-1789, 2006.