

UNESP

Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá

Guaratinguetá

2002



1110000512



***"Desenvolvimento de
Cerâmicas de Dióxido de
Titânio para Utilização
como Biomaterial"***

FLÁVIO DE PAULA SANTOS

195



CARO LEITOR NÃO
RISQUE O LIVRO

FLÁVIO DE PAULA SANTOS

**DESENVOLVIMENTO DE CERÂMICAS DE DIÓXIDO DE TITÂNIO
PARA UTILIZAÇÃO COMO BIOMATERIAL**

Tese apresentada à Faculdade de
Engenharia do Campus de
Guaratinguetá, Universidade
Estadual Paulista, para a obtenção
do título de Doutor em Engenharia
Mecânica na área de Projetos e
Materiais

Orientador: Prof. Dr. Francisco Cristóvão Lourenço de Melo

Co-orientador: Prof. Dr. Rogério Pinto Mota

512
512

Guaratinguetá

2002

FACULDADE DE ENGENHARIA
DE GUARATINGUETÁ

BIBLIOTECA



Santos, Flávio de Paula
S237d Desenvolvimento de cerâmicas de dióxido de titânio para
utilização como biomaterial / Flávio de Paula Santos.-
Guaratinguetá : [s.n.], 2002
131f.: il.

Bibliografia: f. 110-123
Tese (Doutorado) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade
de Engenharia de Guaratinguetá, 2002
Orientador: Prof. Dr. Francisco Cristóvão Lourenço de Melo
Co-orientador: Prof. Dr. Rogério Pinto Mota

1. Cerâmica. I. Título

CDU 666.3

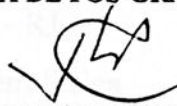
**“DESENVOLVIMENTO DE CERÂMICAS DE DIÓXIDO DE TITÂNIO
PARA UTILIZAÇÃO COMO BIOMATERIAL”**

FLÁVIO DE PAULA SANTOS

**ESTA TESE FOI JULGADA ADEQUADA PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE
“DOUTOR EM ENGENHARIA MECÂNICA”**

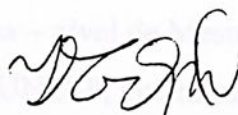
**ESPECIALIDADE: ENGENHARIA MECÂNICA
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: PROJETOS E MATERIAIS**

APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO



Prof. Dr. José Luz Silveira
Coordenador

BANCA EXAMINADORA:



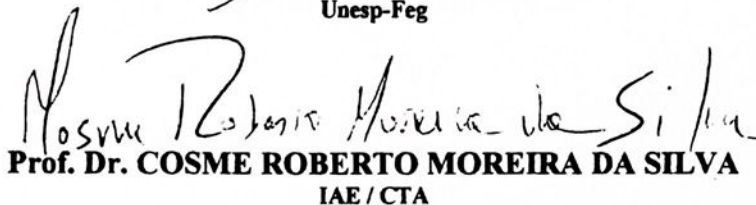
Prof. Dr. FRANCISCO CRISTOVÃO LOURENÇO DE MELO
Orientador / Unesp-Feg



Prof. Dr. LUIS ROGERIO DE OLIVEIRA HEIN
Unesp-Feg



Prof. Dr. ROBERTO YZUMI HONDA
Unesp-Feg



Prof. Dr. COSME ROBERTO MOREIRA DA SILVA
IAE / CTA



Prof. Dr. ELIRIA MARIA DE JESUS AGNOLON PALLONE
Univ.S.Francisco

Dezembro de 2002

DADOS CURRICULARES
FLÁVIO DE PAULA SANTOS

NASCIMENTO	12.01.1964 – RIO DE JANEIRO / RJ
FILIAÇÃO	Máximo Flávio de Paula Santos Terezinha Ramos de Paula Santos
1982/1987	Curso de Graduação em Engenharia Mecânica Escola de Engenharia – UFF / Niterói – RJ
1994/1997	Curso de Graduação em Licenciatura em Física Faculdade de Engenharia – UNESP, Guaratinguetá – SP
1996/1998	Curso de Pós-graduação em Física Aplicada – área de concentração: Física de Plasmas – nível de Mestrado, na Faculdade de Engenharia – UNESP, Guaratinguetá – SP
2000/2002	Curso de Pós-graduação em Engenharia Mecânica – área de concentração: Projetos e Materiais – nível de Doutorado, na Faculdade de Engenharia – UNESP, Guaratinguetá – SP

DECLARACÃO

Preencho esta minha página para agradecer a todos os pessoas que auxiliaram-me neste trabalho, de maneira especial, aos meus pais, de quem sou muito grato.

Devo também a Deus, fonte de tudo que sou e existo no mundo.

À minha esposa Cláudia e à minha filha Mariana, que tiveram extrema paciência nos momentos de ausência, além de apoio moral e afetivo.

ao meu orientador Prof. Dr. Francisco Roberto Lourenço de Melo, cujo conhecimento sobre diversas técnicas, além de intensa capacidade de ensino, fizeram-me adquirir a ideia de pesquisa em este material e que, atualmente, contribui para a realização deste trabalho.

ao meu co-orientador Prof. Dr. Rogério Pinto Mota, um amigo e conselheiro, principalmente, durante a fase de qualificação e na desenvolvimento e as análises da biocompatibilidade e metabolização do material utilizado.

ao Prof. Dr. Elton de Campos, um grande amigo e excelente pesquisador, que acompanhou este trabalho em todas as suas fases, obtendo o benefício com este trabalho.

ao amigo orientador Elton Mota Mota, pelo incentivo sobre métodos de pesquisa e das técnicas e pelo uso de equipamentos do ICB-UNESP.

ao amigo doutorando Emerson Ferreira de Lucena, pelo auxílio e explicação de métodos de preparação do material.

ao amigo e irmão Marco Antônio Alvares Martins, pela orientação e auxílio de preparação em sala de aula que obtive durante meus períodos de curso no IFAP.

aos amigos e companheiros Marcos Francisco dos Santos Filho e Danielle Raimunda Neto, pela ajuda e incentivo em todas as fases do trabalho, com especial o trabalho de preparação de amostras.

ao Prof. Dr. Luis Rogério de Oliveira, pelo auxílio e explicação de técnicas e pela ajuda moral e material no decorrer do trabalho.

*à minha esposa Cláudia e à minha filha Mariana,
que representam tudo o que existe de essencial
na minha vida material, espiritual e,
principalmente, afetiva.*

AGRADECIMENTOS

Precisaria de muitas páginas para agradecer a todas as pessoas que auxiliaram-me neste trabalho; no entanto, sendo bastante breve, gostaria de agradecer:

- primeiramente a Deus, razão de tudo que existe e existirá no mundo;
- à minha esposa Cláudia e à minha filha Mariana, que tiveram extrema paciência nos momentos mais conturbados, sabendo apoiar-me afetiva e espiritualmente;
- ao meu orientador Prof. Dr. Francisco Cristovão Lourenço de Melo, cujos ensinamentos sobre materiais cerâmicos, além da imensa serenidade de espírito, fizeram-me *abraçar* a linha de pesquisa em tais materiais e que, naturalmente, contribuiu para o andamento deste trabalho;
- ao meu co-orientador Prof. Dr. Rogério Pinto Mota, um amigo e consultor, principalmente, durante a fase de qualificação e no desenvolvimento e na análise da biocompatibilidade e molhabilidade do material utilizado;
- ao Prof. Dr. Elson de Campos, um grande amigo e excelente pesquisador, que acompanhou este trabalho em todas as suas fases, observando e opinando com extremo bom-senso;
- ao amigo mestrando Eleasar Martins Marins, pelas discussões sobre métodos de produção das cerâmicas e pelo uso do equipamento por ele desenvolvido;
- ao amigo doutorando Emerson Ferreira de Lucena, pela utilização e explicação do método de reconstrução confocal;
- ao amigo e Mestre Marco Aurélio Alvarenga Monteiro, pela orientação e técnicas de apresentação em sala de aula que absorvi durante nossos *pacíficos entaves* na EEAR;
- aos técnicos e companheiros Manoel Francisco dos Santos Filho e Domingos Hasmann Neto pela imensa e decisiva ajuda na produção das cerâmicas, sem a qual o trabalho não poderia se desenvolver dentro dos prazos estabelecidos;
- ao Prof. Dr. Luis Rogério de Oliveira Hein, pelos ensinamentos na área de microscopia e pelo apoio dado à montagem do Laboratório de Materiais Cerâmicos (LAMACERA);

SANTOS, R. P. Desenvolvimento de cerâmicas de dióxido de titânio para aplicação como biomaterial. 1993. 131f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica). Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá.

RESUMO

Este trabalho abordou a utilização de cerâmicas de dióxido de titânio (TiO_2) como material alternativo para implantes médicos e odontológicos devido às suas propriedades de resistência mecânica e como agente inibidor / destruidor de substâncias microorgânicas que poderiam provocar reações inflamatórias causando a rejeição do órgão transplantado. As características físico-químicas dessas cerâmicas foram verificadas *in vitro*. Optou-se por produzir cerâmicas de TiO_2 por dois métodos: por prensagem uniaxial e por conformação através de consolidação com anéis comerciais. Este último tem se mostrado bastante viável sob o ponto de vista econômico e ecológico, uma vez que utiliza-se materiais de baixo custo e com baixíssimo nível de poluição ao meio ambiente. Foram feitos estudos mecânicos destrutivos e não-destrutivos em que amostras foram caracterizadas quanto à rugosidade superficial, nível de porosidade, resistência mecânica, grau de homogeneidade do material e nível de contato. A avaliação de análise de imagem adquirida por meio de um sistema de vídeo foi utilizada para avaliar a morfologia das amostras, uma vez que possibilita verificar e concluir sobre propriedades importantes das cerâmicas de dióxido de titânio e suas propriedades gerais.

“O que sabemos é uma gota; o que desconhecemos é um oceano.”

Sir Isaac Newton

PALAVRAS-CHAVE: Dióxido de titânio, cerâmica, biomaterial.

SANTOS, F. P. **Desenvolvimento de cerâmicas de dióxido de titânio para utilização como biomaterial.** 2002. 131f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica)- Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá.

RESUMO

Este trabalho abordou a utilização de cerâmicas de dióxido de titânio (TiO_2) como material alternativo para implantes médicos e odontológicos devido às suas propriedades de resistência mecânica e como agente inibidor / desativador de microorganismos que porventura poderiam provocar reações infecciosas causando a rejeição do órgão transplantado. As características biocompatíveis dessas cerâmicas foram verificadas *in vitro*. Optou-se por produzir cerâmicas de TiO_2 por dois métodos: por prensagem uniaxial e por conformação através de consolidação com amidos comerciais. Este último tem se mostrado bastante viável sob o ponto de vista econômico e ecológico, uma vez que utiliza-se materiais de custo reduzido e com baixíssimo nível de poluição ao meio ambiente. Foram feitos ensaios mecânicos destrutivos e não-destrutivos em que amostras foram caracterizadas quanto à rugosidade superficial, nível de porosidade, resistência mecânica, grau de homogeneidade do material e ângulo de contato. A utilização de análise de imagens adquiridas por microscopias óptica e eletrônica de varredura mostrou-se extremamente eficaz, uma vez que possibilitou verificar e concluir sobre propriedades microestruturais das cerâmicas de dióxido de titânio e suas relações com as propriedades gerais destas.

PALAVRAS-CHAVE: Dióxido de titânio, cerâmica, biomaterial.

SANTOS, F. P. **Development of titanium dioxide ceramics for biomaterial application.** 2002. 131f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica)- Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá.

ABSTRACT

This work approached the use of titanium dioxide ceramics (TiO_2) as alternative material for medical and odontological implants due to their properties of mechanical resistance and as inhibiting and desactivating agent of microorganisms that by chance could produce infectious reactions and cause the rejection of the transplanted organ. The biocompatible characteristics of those ceramic were verified *in vitro*. I opted to produce TiO_2 ceramics for two methods: for uniaxial pressing and for consolidation with commercial starches. This last one has showed quite viable under the economical and ecological point of view, once it uses materials of reduced cost and with low pollution level to the environment. Destructive and no-destructive mechanical assays were made in the samples. They were characterized by surface roughness, porosity level, mechanical strength, material homogeneity degree and contact angle. The use of analysis of acquired images for optical and scanning electron microscopy was shown extremely effective, once it made possible to verify and to conclude about microstructural properties of the titanium dioxide ceramics and their relationships with their general properties.

KEY-WORDS: Titanium dioxide, ceramic, biomaterial.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	
LISTA DE TABELAS	
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	
LISTA DE SÍMBOLOS	
1 – INTRODUÇÃO	21
2 – REVISÃO DA LITERATURA	23
2.1 – ASPECTOS GERAIS	23
2.2 – CARACTERIZAÇÃO DE CERÂMICAS	24
2.3 – DADOS SOBRE O TiO_2	27
2.4 – ÂNGULO DE CONTATO	34
2.5 – BIOMATERIAIS	39
3 – MATERIAIS E MÉTODOS	50
3.1 – CONFORMAÇÃO POR CONSOLIDAÇÃO COM AMIDO	50
3.2 – PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS	53
3.3 – ENSAIOS MECÂNICOS	56
3.4 – ANÁLISE DA MICROESTRUTURA	58
3.5 – MEDIDAS DE ÂNGULO DE CONTATO	61
3.5 – ANÁLISE DA BIOCOMPATIBILIDADE	63
4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO	67
4.1 – ENSAIOS MECÂNICOS	67
4.2 – ANÁLISE DA MICROESTRUTURA	75
4.3 – ÂNGULO DE CONTATO E ENERGIA DE SUPERFÍCIE	87
4.4 – BIOCOMPATIBILIDADE E ESTERILIZAÇÃO	93
5 – CONCLUSÕES	101
6 – PERSPECTIVAS FUTURAS	103
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	110
APÊNDICE A	124
APÊNDICE B	126
APÊNDICE C	128

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – Diagrama de fases do Ti-TiO ₂ (LEVIN et al.,1964, p.41).	29
FIGURA 2 - (a) densidade relativa; (b) densidade / tamanho de grão em função da temperatura de sinterização para amostras de TiO ₂ preparadas com e sem a utilização de uma solução aquosa de HCl e desaglomeração por moinho de bolas.	30
FIGURA 3 – Ângulo de contato.	35
FIGURA 4 – Exemplos de aplicação de biomateriais no organismo humano (HILL, 1998, p.166).	44
FIGURA 5 – Esquema das partes principais de um osso humano (PARK; LAKES, 1992, p.194).	46
FIGURA 6 – Osso humano compacto – corte (a) transversal e (b) longitudinal (GOWDAK; GOWDAK, 1989, p.10).	47
FIGURA 7 – Análise Termogravimétrica do amido de milho produzido pelas Refinações de Milho Brasil Ltda. (CAMPOS, 2001-b, p.100).	55
FIGURA 8 – Gota de água deionizada sobre uma superfície com caráter (a) mais hidrofóbico e (b) mais hidrofílico.	61
FIGURA 9 – Reator de processamento a plasma em operação – Laboratório de Plasmas - UNESP, campus de Guaratinguetá.	63
FIGURA 10 – Bactéria <i>Escherichia coli</i> , responsável, por exemplo, por processos de diarreia intestinal que podem levar o ser humano à morte. Observe que esta bactéria possui uma cauda, que gira, impulsionada por componentes biológicos de escala nanométrica (Scientific American, 2002, p.35).	65
FIGURA 11 – Esquema do experimento para verificação da característica de esterilização das cerâmicas de TiO ₂ .	66
FIGURA 12 – Diagramas de Weibull para amostras de TiO ₂ prensadas uniaxialmente a 40 MPa e sinterizadas a 1450°C com e sem a adição de Al ₂ O ₃ .	69
FIGURA 13 – Diâmetro médio dos poros em função do percentual de alumina adicionado, obtido por porosimetria de mercúrio, de amostras de TiO ₂ prensadas	

uniaxialmente e sinterizadas a 1450°C.	69
FIGURA 14 – Volume específico em função do diâmetro médio dos poros, para os percentuais de alumina adicionada, obtido por porosimetria de mercúrio, de amostras de TiO ₂ prensadas uniaxialmente e sinterizadas a 1450°C.	70
FIGURA 15 – Diagramas de Weibull das amostras obtidas através de conformação por consolidação com amido de milho, com percentuais distintos de adição do ligante. As amostras foram sinterizadas a 1450°C.	72
FIGURA 16 – Diâmetro médio dos poros em função do percentual de amido adicionado para amostras de TiO ₂ conformadas por consolidação com amido de milho e sinterizadas a 1450°C.	74
FIGURA 17 – Volume específico em função do diâmetro médio dos poros para amostras de TiO ₂ conformadas por consolidação com amido de milho e sinterizadas a 1450°C.	74
FIGURA 18 – Imagem da superfície polida de uma amostra de TiO ₂ produzida por prensagem uniaxial e sinterizada a 1450°C, obtida por microscopia óptica. A amostra sofreu ataque térmico, posterior ao polimento, a 1100°C.	75
FIGURA 19 – Imagem da superfície polida de uma amostra de TiO ₂ + 5% de Al ₂ O ₃ produzida por prensagem uniaxial e sinterizada a 1450°C, obtida por microscopia óptica. A amostra sofreu ataque térmico, posterior ao polimento, a 1100°C.	76
FIGURA 20 – Imagem da superfície polida de uma amostra de TiO ₂ + 20% de Al ₂ O ₃ produzida por prensagem uniaxial e sinterizada a 1450°C, obtida por microscopia óptica. A amostra sofreu ataque térmico, posterior ao polimento, a 1100°C.	76
FIGURA 21 – Imagem da superfície polida de uma amostra de TiO ₂ , produzida através de prensagem uniaxial e sinterizada a 1450°C, obtida por microscopia eletrônica de varredura. A amostra sofreu ataque térmico a 1100°C.	77
FIGURA 22 – Imagem da superfície polida de uma amostra de TiO ₂ + 15% Al ₂ O ₃ , produzida através de prensagem uniaxial e sinterizada a 1450°C, obtida por microscopia eletrônica de varredura. A amostra sofreu ataque térmico a 1100°C.	77

- FIGURA 23 – Razão de aspecto dos poros em função do percentual de alumina obtida a partir de amostras de TiO_2 , com e sem a adição de alumina, sinterizadas a 1450°C . 78
- FIGURA 24 – Nível de porosidade em função do percentual de alumina obtida a partir de amostras de TiO_2 , com e sem a adição de alumina, sinterizadas a 1450°C . 79
- FIGURA 25 – Imagem da superfície polida de uma amostra de TiO_2 , produzida através de conformação por amido de milho (5%), obtida por microscopia eletrônica de varredura. A amostra sofreu ataque térmico após polimento a 1100°C . 80
- FIGURA 26 – Imagem da superfície polida de uma amostra de TiO_2 , produzida através de conformação por amido de milho (5% em massa), obtida por microscopia óptica. A amostra sofreu ataque térmico após polimento a 1100°C . 80
- FIGURA 27 – Imagem da superfície polida de uma amostra de TiO_2 , produzida através de conformação por amido de milho (15% em massa), obtida por microscopia óptica. A amostra sofreu ataque térmico após polimento a 1100°C . 81
- FIGURA 28 – Imagem da superfície polida de uma amostra de TiO_2 , produzida através de conformação por amido de milho (25% em massa), obtida por microscopia óptica. A amostra sofreu ataque térmico após polimento a 1100°C . 82
- FIGURA 29 – Imagem da superfície polida de uma amostra de TiO_2 , produzida através de conformação por amido de milho (35% em massa), obtida por microscopia óptica. A amostra sofreu ataque térmico após polimento a 1100°C . 82
- FIGURA 30 – Imagem da superfície polida de uma amostra de TiO_2 , produzida através de conformação por amido de milho (45% em massa), obtida por microscopia óptica. A amostra sofreu ataque térmico após polimento a 1100°C . 83
- FIGURA 31 – Reconstrução confocal da superfície de uma amostra de TiO_2 produzida por (a) prensagem uniaxial e (b) conformação com amido de milho. 84
- FIGURA 32 – Nível de porosidade em função do percentual de amido de milho adicionado de amostras de TiO_2 produzidas através de conformação por consolidação com amido de milho e sinterizadas a 1450°C . 86

FIGURA 33 – Razão de aspecto de poros em função do percentual de amido de milho adicionado de amostras de TiO_2 produzidas através de conformação por consolidação com amido de milho e sinterizadas a 1450°C .	86
FIGURA 34 – Área média de poros (μm^2) em função do percentual de amido de milho adicionado de amostras de TiO_2 produzidas através de conformação por consolidação com amido de milho e sinterizadas a 1450°C .	87
FIGURA 35 – Gota de água deionizada sobre uma amostra de TiO_2 prensado uniaxialmente e sinterizado a 1450°C .	88
FIGURA 36 – Ângulo de contato em função do percentual de alumina de amostras de TiO_2 prensadas uniaxialmente e sinterizadas a 1450°C .	88
FIGURA 37 – Pressão no reator em função do percentual de redução do ângulo de contato, após tratamento a plasma de amostras de TiO_2 prensadas uniaxialmente e sinterizadas a 1450°C .	89
FIGURA 38 – Pressão no reator em função do ângulo de contato médio, após tratamento a plasma de amostras de TiO_2 prensadas uniaxialmente e sinterizadas a 1450°C .	90
FIGURA 39 – Ângulo de contato médio em função da pressão no interior do reator de processamento a plasma de amostras de TiO_2 , prensadas uniaxialmente, sinterizadas a 1450°C e submetidas a tratamento a plasma de nitrogênio gasoso. É mostrada uma comparação do efeito no transcorrer do tempo sobre os valores do ângulo de contato médio.	91
FIGURA 40 – Ângulo de contato em função do tempo em amostras de TiO_2 prensadas uniaxialmente, sinterizadas a 1450°C e submetidas a tratamento a plasma de nitrogênio gasoso.	91
FIGURA 41 - Energia de superfície em função do tempo em amostras de TiO_2 prensadas uniaxialmente, sinterizadas a 1450°C e submetidas a tratamento a plasma de nitrogênio gasoso.	92
FIGURA 42 – Unidade formadoras de colônias de bactérias (UFC) em função do tempo de exposição à radiação ultravioleta (luz): (a) experimento de WEI et al.(1994) e (b) corpos cerâmicos.	94

FIGURA 43 – Solução inicial do experimento (tempo zero) de cultura de bactérias <i>E. coli</i> .	95
FIGURA 44 – Cultura de bactérias <i>E. coli</i> após exposição à radiação ultravioleta durante 15 minutos: (a) sem e (b) com a cerâmica de TiO_2 .	96
FIGURA 45 – Cultura de bactérias <i>E. coli</i> após exposição à radiação ultravioleta durante 30 minutos: (a) sem e (b) com a cerâmica de TiO_2 .	97
FIGURA 46 – Cultura de bactérias <i>E. coli</i> após exposição à radiação ultravioleta durante 45 minutos: (a) sem e (b) com a cerâmica de TiO_2 .	98
FIGURA 47 – Cultura de bactérias <i>E. coli</i> após exposição à radiação ultravioleta durante 60 minutos: (a) sem e (b) com a cerâmica de TiO_2 .	99
FIGURA 48 – Comparação entre os percentuais de esterilização para os experimentos de WEI et al.(1994) e deste trabalho.	100
FIGURA 49 – Fotografia do resultado do experimento com células bacterianas de <i>B. Streptococcus mutans</i> .	100
FIGURA 50 – Esquema de ligação molecular de uma proteína.	103
FIGURA 51– Esquema de um aminoácido.	104
FIGURA 52 – Imagem de uma amostra de TiO_2 consolidada com 7% em massa de gelatina comercial marca Royal (a) vista superior e (b) em seção transversal. A densidade da gelatina, obtida por picnometria por hélio, é de $1,62 \text{ g/cm}^3$.	104
FIGURA 53 – (a) osso de suíno e (b) amostra de dióxido de titânio conformado com amido de milho com adição de isopor, pré-sinterizado a 1000°C .	105
FIGURA 54 – (a) superfície e (b) corte de uma amostra de TiO_2 produzida por combinação dos processos de conformação por consolidação com amido de milho e moldagem por gesso.	106
FIGURA 55 – Implante de um pino cerâmico na pata de um coelho (fotografia gentilmente cedida pelo Prof. Dr. Celso Xavier Cardoso).	108
FIGURA 56 - Cerâmicas de TiO_2 produzidas por consolidação com (a) 45% de amido de milho; (b) 10% de amido de milho; (c) 10% de amido de milho e isopor e (d) 7% de gelatina comercial. Também foram realizados testes com alumina e 7% de gelatina comercial (e). Os percentuais indicados foram considerados em termos da massa do componente.	109

FIGURA A1 – Esquema do processo utilizado no picnômetro por hélio.	124
FIGURA C1 - Intensidade luminosa/ diferença de contraste entre os diversos objetos de uma amostra de $\text{TiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ prensada uniaxialmente e sinterizada a 1450°C (a) sem filtro verde e (b) com filtro verde.	128
FIGURA C2 - Ajuste do contraste da imagem de uma amostra de $\text{TiO}_2 + 20\%\text{Al}_2\text{O}_3$ prensada uniaxialmente e sinterizada a 1450°C (a) sem e (b) com ajuste.	129
FIGURA C3 - Correção do brilho de fundo da imagem de uma amostra de $\text{TiO}_2 + 20\%\text{Al}_2\text{O}_3$ prensada uniaxialmente e sinterizada a 1450°C .	129
FIGURA C4 - Segmentação da imagem de uma amostra de $\text{TiO}_2 + 20\% \text{Al}_2\text{O}_3$ prensada uniaxialmente e sinterizada a 1450°C .	130
FIGURA C5 - Gráfico em três dimensões da imagem da superfície de uma amostra de $\text{TiO}_2 + 20\%\text{Al}_2\text{O}_3$ prensada uniaxialmente e sinterizada a 1450°C .	130
FIGURA C6 - Calibração da imagem de uma amostra de $\text{TiO}_2 + 20\%\text{Al}_2\text{O}_3$ prensada uniaxialmente e sinterizada a 1450°C . Foi necessário definir uma nova escala, mostrada na parte inferior direita da figura, adaptada a este grupo de imagens.	131

LISTA DE TABELAS

TABELA 1– Correlação entre locais de aplicação do biomaterial e os testes requeridos para caracterizá-lo (Hill, pág.167).	42
TABELA 2 – Propriedades mecânicas de alguns materiais.	49
TABELA 3 – Resultados de amostras de TiO_2 prensadas uniaxialmente e sinterizadas a 1450°C .	68
TABELA 4 – Resultados da estatística de Weibull – amostras de TiO_2 conformadas por consolidação com amido de milho.	71
TABELA 5 – Resultados dos ensaios e testes em amostras de TiO_2 produzidas através de conformação por consolidação com amido de milho	71
TABELA 6 – Dados sobre a análise de imagens realizada com amostras de TiO_2 prensadas uniaxialmente e conformadas com 5% de amido de milho.	83
TABELA 7– Medidas de ângulo de contato e energia de superfície em amostras de TiO_2 conformadas por consolidação com amido de milho e sinterizadas a 1450°C .	92

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANFACER = Associação Nacional dos Fabricantes de Cerâmica

ASTM = American Society for Testing and Materials

ATG = Análise Termo-gravimétrica

CV = Coeficiente de Variação

FDA = Food and Drug Administration

LB = Luria Broth

MEV = Microscópio Eletrônico de Varredura

PIB = Produto Interno Bruto

PVal = Polivinílico alcohol (álcool polivinílico)

RF = Radiofrequência

SD = Desvio padrão

UFC = Unidades Formadoras de Colônias

UNITAU = Universidade de Taubaté

VAR = Variância

LISTA DE SÍMBOLOS

A_A = nível de absorção de água

Al_2O_3 = óxido de alumínio ou *alumina*

b_{BV}^* = *buraco* na banda de valência

$CaCO_3$ = carbonato de cálcio

$Ca_{10}(HPO)_6(OH)_2$ = hidroxiapatita

CO_2 = dióxido de carbono

e_{BC}^- = *elétron* na banda de condução

G = energia livre de Gibbs

h = constante de Planck = $6,626 \times 10^{-34}$ J.s

HCl = ácido clorídrico

H_2O = água

I_0 = irradiância

m = módulo de Weibull

m_c = massa de componente sólido na dispersão

$OH^\cdot$ = radical hidroxila

OH^+ = grupo hidroxila

p = pressão

pH = potencial hidrogênico

P_A = porosidade aparente

$\%_c$ = porcentagem do componente na dispersão

R = constante universal dos gases perfeitos

R_a = rugosidade superficial média

R_t = rugosidade superficial total

R_{3z} = rugosidade superficial do terceiro pico e vale

SiC = carbetto de silício

T = temperatura

$TiCl_4$ = tetracloreto de titânio ou cloreto titânico

TiO_2 = dióxido de titânio

V_L = volume de líquidos da dispersão
 V_T = volume total da dispersão
 W_{LV} = trabalho de adesão
 ZrO_2 = zircônia
 γ_{LV} = tensão interfacial líquido-vapor
 γ_{SV} = tensão interfacial sólido-vapor
 γ_{SL} = tensão interfacial sólido-líquido
 γ_S = tensão interfacial do sólido no vácuo
 π_S = pressão de equilíbrio
 ρ = densidade
 σ = tensão de ruptura

Unidades

$\text{\AA}$ = angstrom
cm = centímetro
 $^{\circ}\text{C}$ = graus Celsius
eV = elétron-volt
GPa = giga pascal = 10^9 pascals
g = grama
Hz = hertz
K = kelvin
kg = quilograma
J = joule
m = metro
 μm = micrometro = 10^{-6} metros
min = minuto
mL = mililitro
mm = milímetro
m Ω = mili-ohm
MPa = mega pascal = 10^6 pascals



nm = nanometro = 10^{-9} metros

rpm = rotações por minuto

s = segundo

V = volt

W = watt



CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO

Uma considerável parcela da comunidade científica tem, atualmente, suas atenções voltadas para a pesquisa de novos materiais de forma a torná-los práticos, de custo reduzido e cuja produção tenha o menor impacto ambiental possível. Inclui-se, portanto, a pesquisa de materiais alternativos como os cerâmicos, devido à sua vasta aplicabilidade.

Dentre estas linhas de pesquisa, a utilização de materiais cerâmicos nos meios hospitalares tem se tornado quase que uma rotina em virtude de suas propriedades mecânicas e, principalmente, de sua não rejeição pelo organismo humano e sua durabilidade no interior deste.

Com este intuito, este trabalho propôs produzir e estudar cerâmicas de dióxido de titânio (TiO_2) por dois processos de conformação: o de prensagem uniaxial e o com amidos comerciais que, neste caso, é o amido de milho. Além disto, a biocompatibilidade destes materiais também foi investigada. Tais cerâmicas, tendo um nível de porosidade controlada, podem, por exemplo, permitir o crescimento de células em seu interior sem comprometer o desempenho mecânico do elemento substituído ou reparado. Nesse caso, infere-se a sua utilização na substituição de ossos e, também, na produção de componentes a serem aplicados na Odontologia.

Além de tais possibilidades, baseado nas propriedades fotocatalíticas do dióxido de titânio, sugere-se usar tais cerâmicas em processos de esterilização de água e outros ambientes, inclusive em locais remotos como desertos e florestas.

Para atingir tais objetivos, foram realizados ensaios e análises com a finalidade de verificar as propriedades das cerâmicas de dióxido de titânio compatíveis com sua utilização. Portanto, no Capítulo 2, faz-se uma revisão na literatura sobre as características deste pó cerâmico, bem como suas propriedades fotocatalíticas. Uma breve descrição sobre biomateriais e os testes requeridos para torná-los compatíveis com o corpo humano também é feita nesse capítulo.

No Capítulo 3, os processos de conformação por prensagem e por consolidação com amido são descritos de forma que se possa, posteriormente, analisar corretamente a influência do processo no resultado final da caracterização das amostras. Outras



análises como os ensaios mecânicos, as medidas de ângulo de contato e de energia de superfície e a verificação da microestrutura também são apresentadas neste capítulo. Os testes de biocompatibilidade e de esterilização são descritos ao final deste capítulo.

Os resultados obtidos e as discussões sobre estes fazem parte do Capítulo 4, que apresenta tabelas e gráficos comparativos dos dois processos e que permite verificar a aplicabilidade desta cerâmica, como proposto no objetivo do trabalho.

O Capítulo 5 apresenta as conclusões sobre o trabalho e proporciona uma *ligação* com a continuação e aperfeiçoamento de técnicas de conformação de novos materiais cerâmicos, que estão propostas no Capítulo 6.



CAPÍTULO 2 – REVISÃO DA LITERATURA

2.1- ASPECTOS GERAIS

Cerâmica (derivado do grego *keramos*) é um termo que primeiramente se referia à arte ou técnica de produzir artigos de cerâmicas, ou seja, de materiais simplesmente queimados (HABER; SMITH, 1991). Atualmente, compreende todos os materiais inorgânicos não metálicos, obtidos geralmente após tratamento térmico em temperaturas elevadas.

Segundo Norton (1975), as civilizações mais antigas utilizavam-se de argilas misturadas a água, moldando e colocando-as para secar ao Sol. Neste processo não ocorriam grandes variações nas peças produzidas, tendo, portanto, aplicação restrita. Atualmente, as cerâmicas consistem em uma série de produtos com propriedades distintas dos metais.

A indústria cerâmica brasileira tem importância econômica notável, tendo participação da ordem de 1,0% no PIB (Produto Interno Bruto) do país, destacando-se o segmento da cerâmica estrutural (BUSTAMANTE; BRESSIANI, 2000). Nessa linha de produção, a argila é a matéria-prima mais utilizada, sendo sua produção regionalizada devido a fatores geológicos, que influenciam nas propriedades desta, e da localização do mercado consumidor, que modifica, principalmente, o custo e o grau de qualidade da peça cerâmica produzida (TANNO; MOTTA, 2000).

O Brasil é o quarto produtor mundial de revestimentos cerâmicos, produzindo 473 milhões de metros quadrados por ano (produção de 2001). À frente do Brasil estão apenas a China, a Itália e a Espanha. As exportações brasileiras destinam-se, principalmente, para os Estados Unidos da América e os países da América Latina, alcançando cerca de US\$ 180 milhões em vendas, no ano de 2001, segundo dados da ANFACER (Associação Nacional dos Fabricantes de Cerâmica).

Os materiais cerâmicos podem ser utilizados em substituição de peças metálicas e de madeira (OTA et al., 2000, p. 1521), como isolantes térmicos, em células solares, como substitutos de ossos humanos danificados, como filtros para redução e/ ou eliminação de microorganismos e outras aplicações. Como exemplos concretos temos

tijolos, telhas, pisos, azulejos, cimentos, ferramentas de usinagem, filtros, cerâmicas odontológicas, camisas de motores, vidros, etc. As cerâmicas denominadas *de alta tecnologia* ou *avançadas*, normalmente, são obtidas a partir de matérias-primas puras, sintetizadas de forma bastante controlada, sendo aplicadas nas indústrias eletrônica, automobilística e espacial (ZAVAGLIA, 1991, p. 54).

Para os filtros, que são definidos como uma lâmina de material, com tamanhos de poros definidos, usados para separar partículas ou macromoléculas de uma suspensão ou solução e para limpar gases após seu uso (HILL, 1998, p.171), existem requisitos que vão nortear sua construção e seleção. Um desses requisitos reporta-se ao tamanho dos elementos a serem separados, como, por exemplo, vírus e bactérias que possuem dimensões na ordem de grandeza $10^{-1} \mu\text{m}$.

Partindo desse exemplo, a produção de componentes para atuação em diversos tipos de bio-ambientes tem sido objeto de inúmeras pesquisas a partir da última metade do século XX. Com o avanço estrondoso da Medicina nos últimos anos, fez-se necessário que as pesquisas em biomateriais cerâmicos estivessem ligadas às necessidades primordiais do ser humano.

No caso da ação sobre microorganismos, destaca-se a utilização de compostos produzidos a partir do dióxido de titânio (TiO_2) que quando expostos, por exemplo, à radiação ultravioleta com comprimento de onda equivalente à radiação emitida pelo Sol, tornam-se ativos, sendo eficazes no combate ao *Escherichia coli* (WEI et al., 1994, p. 934). Segundo Hamerski; Grzechulska e Morawski (1999), existem relatos da utilização do TiO_2 na purificação de solos contaminados com poluentes orgânicos tais como óleos e fenóis.

2.2 – CARACTERIZAÇÃO DAS CERÂMICAS

O estudo das cerâmicas, com a finalidade de identificar as suas propriedades e relacioná-las com suas possíveis aplicações, sugere a observação de determinados estados pelos quais a cerâmica pode se apresentar durante o processo. Um desses estados é o *coloidal*, que se forma a partir de um tipo de dispersão no qual as partículas

dispersas podem ter dimensão entre 1 e 100 nm. As partículas dispersas não sedimentam e nem podem ser separadas por filtração simples (RUSSEL, 1982, p. 344).

Os colóides podem ser classificados como *liofóbicos e liófilos ou hidrófilos* (dispersão natural como albumina, gelatina e proteínas em geral). Possuem características como o *efeito Tyndall* (turvação da dispersão quando atravessada por feixe luminoso), o *movimento browniano* e o *poder de adsorção*, chegando a formar películas protetoras (CARVALHO, 1997, p. 261).

Os colóides podem ser divididos em função dos estados físicos presentes na dispersão. Dessa forma, pode-se citar o *sol*, que é uma dispersão de sólidos em líquidos, a *emulsão*, que é uma dispersão de gotas de líquido em outro líquido, a *fumaça*, que é uma dispersão de sólido em gás, o *nevoeiro*, que é uma dispersão de líquido em gás, e o *gel*, em que as fases dispersa e dispersante distribuem-se uniformemente. Nesse último tipo de dispersão, devido a atuação de forças externas, pode ocorrer a ruptura de sua estrutura, transformando-se em *sol*. Caso a perturbação ou força externa cesse, o sistema reverte para o estado *gel*. Esta propriedade é definida como *tixotropia* do sistema (RUSSEL, 1982, p. 345).

Um ponto a se destacar no processo coloidal é o da estabilidade da suspensão. Esta característica está diretamente ligada à soma de todas as forças interatômicas e que, segundo Yziquel et al. (1999), podem formar aglomerados, caso estas forças sejam do tipo atrativas.

Dentre as forças atrativas mais comuns e apesar de serem relativamente fracas e de curto alcance, as forças de van der Waals produzem dipolos elétricos, causando grandes efeitos quando se considera que os materiais são formados de um número extremamente grande de átomos (TARI, 1999, p. 9).

A aglomeração de partículas, segundo Tari (1998), relaciona-se com a dependência das interações e o tamanho médio das partículas. Nesse caso, as partículas coloidais são usualmente encontradas aglomeradas.

A teoria mais aceita sobre ciência dos colóides é a teoria DLVO (Teoria da Estabilidade de Colóides Liofóbicos) e está ligada à soma das energias potenciais de atração e repulsão (PANDOLFELLI et al., 2000, p. 38). Segundo esta, distâncias pequenas e grandes entre as partículas definem o caráter atrativo entre estas, enquanto

que distâncias intermediárias definem o caráter repulsivo. Este tipo de caráter associado às ligações entre os átomos e a presença de dipolos elétricos definem o *estado de estabilidade coloidal*.

As propriedades relativas aos estados das dispersões, coloidais ou não, bem como as características de composição e estrutura da cerâmica, são significantes para a reprodutibilidade na confecção dos materiais cerâmicos (HABER; SMITH, 1991). Um exemplo disto reporta-se à diferenciação entre cerâmicas porosas, onde a absorção de água é maior que 5%, e as densas, em que ocorre o oposto.

Para completa caracterização de um material cerâmico, faz-se necessário, portanto, uma série de ensaios e testes que evidenciariam as propriedades deste. Pode-se, então, de uma maneira simplificada, enumerá-los como (GREENHUT, 1991, p.21):

- a) análise química, por espectroscopias de emissão ótica, infra-vermelho ou por raios-x e por cromatografia;
- b) análise de fase, por microscopias eletrônica de varredura e óptica e por difração de raios-x, para verificação da estrutura / orientação cristalina, tamanho de grão, nível de impurezas, defeitos, etc.;
- c) ceramografia, que é o estudo de características microestruturais com magnitude maior que 50 vezes e que indicam o tamanho e a distribuição espacial das porosidades, a natureza da superfície e o grau de uniformidade estrutural;
- d) caracterização do pó através da determinação do tamanho de partícula e das propriedades de superfície, incluindo a *carga de superfície*, uma propriedade que afeta a aglomeração e que pode ser determinada pelo *potencial zeta*. Óxidos metálicos, cerâmicas e vidros formam uma dupla camada elétrica (camada de Stern) em água e outros líquidos polares. Com o aumento da dupla camada, aumenta a força repulsiva entre as partículas de mesma carga. Como a concentração de potencial de superfície determinado é modificado, a espessura da camada muda. Quando a atividade de sítios positivo e negativo na amostra é igual, não existe dupla camada elétrica. Este ponto zero de cargas favorece a aglomeração de partículas e a alta viscosidade. A extensão da dupla camada pode ser determinada, então, por medidas eletrocinéticas, que dão o potencial no plano laminar entre o líquido ligado às partículas e o líquido livre – o *potencial zeta*. A

carga superficial das partículas cerâmicas passarão por um ponto zero e partículas se aglomerarão como função dos aditivos ou do pH;

- e) medidas reológicas – usadas para medir o fluxo ou viscosidade e o comportamento de uma suspensão cerâmica no decorrer do tempo. Geralmente, a formação de cerâmicas satisfatórias ocorre quando a suspensão cerâmica é pseudo-plástica. Isto significa que o fluxo de material ocorrerá quando a pasta for forçada para o molde. O material permanecerá no molde quando a força for removida;
- f) grau de porosidade, que pode ser determinado através de análise microestrutural, por meio de instrumentos como o *porosímetro de intrusão de mercúrio*, ou por medida indireta através de balança analítica. No porosímetro, o mercúrio ou outro fluido que não se espalha todo sobre a superfície (*não molhável*) é forçado para dentro de poros abertos sob pressão, sendo esta pressão medida. Existe, pois, uma relação entre diâmetro de poros e a quantidade de metal injetado. Dessa forma, nenhum poro fechado ou poros com diâmetro menor que $0,05\ \mu\text{m}$ pode ser determinado, com precisão, por este método;
- g) densidade, que pode ser determinada por picnometria por hélio ou experimento de Arquimedes. Neste último, é feita uma medida da massa da amostra e, então, esta é colocada em água, sendo o conjunto aquecido até que a água entre em ebulição. Posteriormente a amostra é retirada e novamente sua massa é medida.

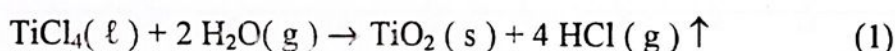
2.3 – DADOS SOBRE O TiO_2

Uma série de óxidos, monóxidos e compósitos de materiais cerâmicos, que são possuidores de altos níveis de performance mecânica, térmica e elétrica, foram desenvolvidos a partir de 1960, devido ao fato de os óxidos serem mais baratos e mais fáceis de se processar (LEHMAN, 1991, p. 29). Dentre estes, atualmente, cerâmicas de dióxido de titânio (TiO_2) são largamente empregadas em microeletrônica e em células solares, tendo eficiência de 7 a $10\ \text{mW.cm}^{-2}$ na conversão de energia solar (SPIEKERMANN et al., 2001, p. 1603). Existem, também, relatos de sua utilização na detecção de álcool através do uso de filmes finos, preparados pelo processo *sol-gel*, cuja vantagem é possuir grande estabilidade estrutural (SBERVEGLIERI et al.,

2000, p.139), e nas indústrias cosmética e artística, pois serve para controlar a cor das cerâmicas após a queima.

O dióxido de titânio é um sólido de coloração branca, que se apresenta na forma de pó, sendo utilizado em catálise, em membranas orgânicas, e no tratamento da água. Pode ser obtido, por exemplo, a partir da hidrólise da fase vapor do tetraisopropóxido de titânio (WEI GUO et al., 1997, p. 485). A uma temperatura de 200°C, obtém-se a fase amorfa (20 a 100nm), com microporos de diâmetros 6 a 10 Å. A 600°C, obtém-se a fase cristalina, com partículas menores (20-50 nm) com os poros colapsados.

Outra forma de se obter o TiO_2 é através da hidrólise do TiCl_4 (tetracloroeto de titânio ou cloreto titânico), que possui a propriedade de se decompor rapidamente em ambientes úmidos, produzindo fumaça. Esta propriedade foi largamente empregada durante a Primeira Guerra Mundial (RUSSEL, 1982, p. 740). A reação de hidrólise pode ser esquematizada do seguinte modo:



O TiO_2 pode apresentar-se, segundo variações na sua estrutura cristalina, sob a forma de *rutilo*, *anatase* ou *brookite*. Na configuração rutilica, possui arranjo cúbico compacto, com o número de coordenação do titânio sendo 6 e valência +4.

Entretanto, os cátions preenchem somente metade dos vértices do octaedro e a proximidade com os íons oxigênio em torno das regiões dos cátions promove uma distorção na região do ânion (KINGERY; BOWEN; UHLMAN, 1976).

De uma maneira geral, o dióxido de titânio possui uma densidade média de $4,25\text{g/cm}^3$ e limite de cisalhamento variando entre 69 e 103 MPa. Além disso, apresenta módulo de Young de aproximadamente 283 GPa e condutividade térmica de $8,8 \text{ W / m.K}$, a 400 K. Em termos de características físicas, possui ponto de fusão em torno de 1855°C e ligações predominantemente iônicas. O diagrama de fases para o TiO_2 é mostrado na Figura 1.

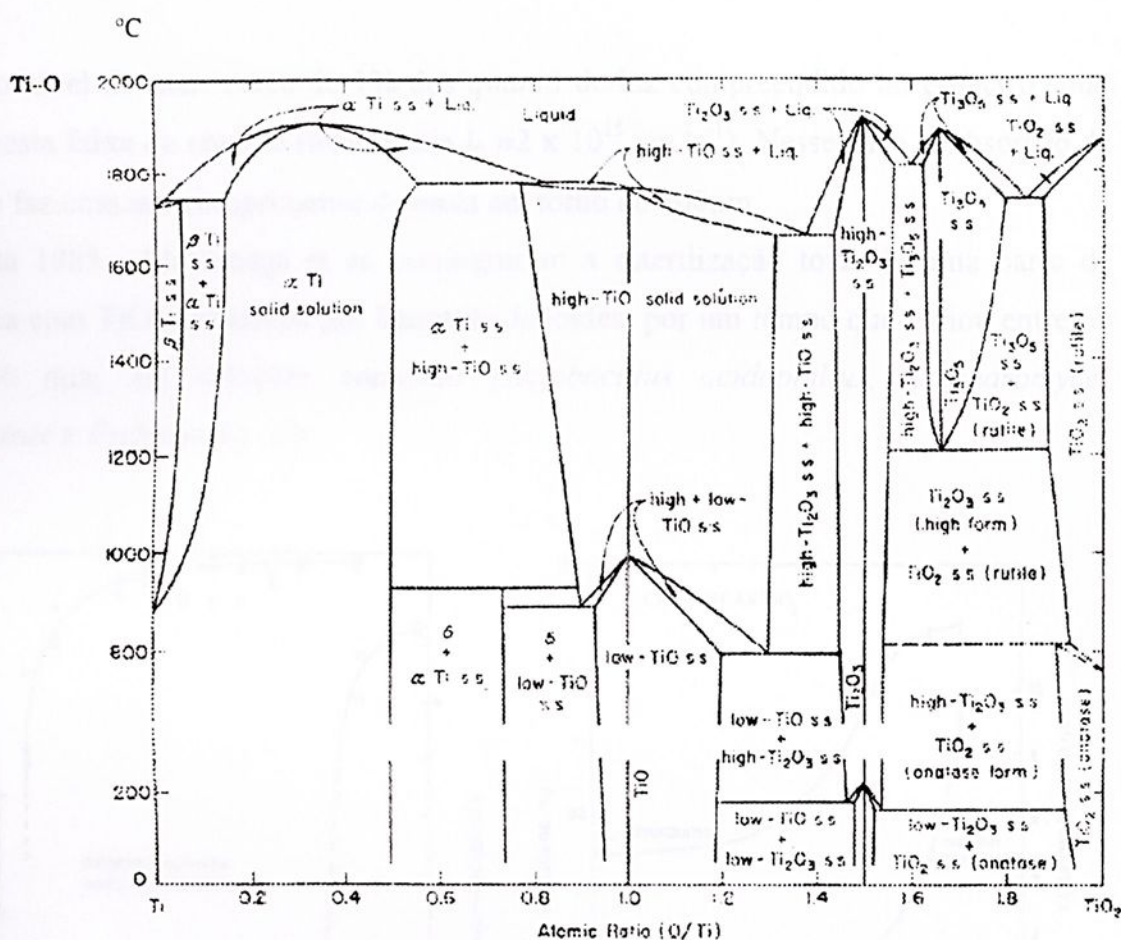


Figura 1 – Diagrama de fases Ti -TiO₂ (LEVIN et al.,1964, p.41)

A performance do dióxido de titânio pode ser otimizada a partir da alteração da sinterização de seu pó. As Figuras 2a e 2b mostram a variação da densidade do dióxido de titânio e sua correlação com a temperatura de sinterização (YAN, 1987, pág. 636). Observe que na Figura 2a, a utilização de uma solução aquosa de HCl com TiO₂, com desaglomeração feita por moinho de bolas, permitiu uma maior densificação a uma temperatura de sinterização menor. Essa variação na temperatura de sinterização promove alterações no tamanho de grão, como demonstrado na Figura 2b, tendo influência direta nas propriedades mecânicas dos materiais produzidos a partir deste composto.

Uma outra característica peculiar do dióxido de titânio refere-se às suas propriedades de ação bacteriológica, mencionadas anteriormente. Este efeito é possível devido ao fato de o composto absorver somente radiação ultravioleta com energias maiores ou iguais a 3 eV.

Ao nível do mar, cerca de 1% dos *quanta* de luz compreendido no espectro solar está nesta faixa de energia (irradiância $I_0 \approx 2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$). Nesse caso, a absorção de luz se faz com um comprimento de onda em torno de 400nm.

Em 1985, Matsunaga et al. conseguiram a esterilização total de uma barra de platina com TiO_2 , irradiada por lâmpadas halóides, por um tempo que variou entre 60 a 120 min, em soluções contendo *Lactobacillus acidophillus*, *Saccharomyces cerevisiae* e *Escherichia coli*.

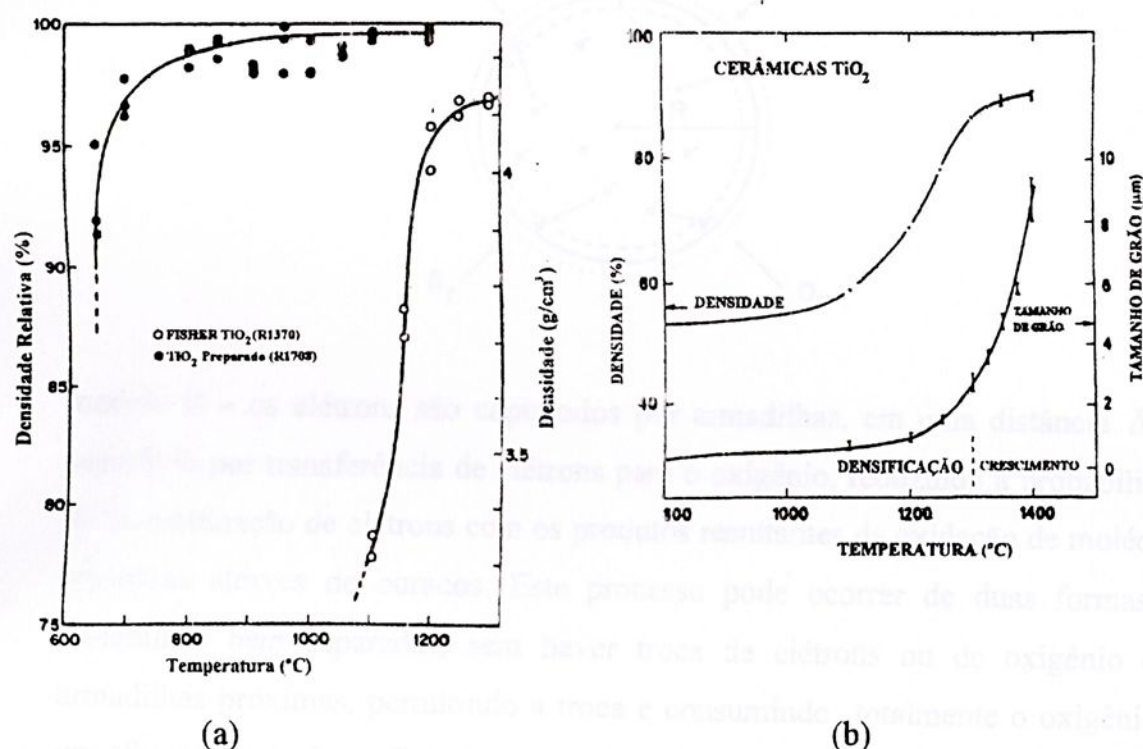
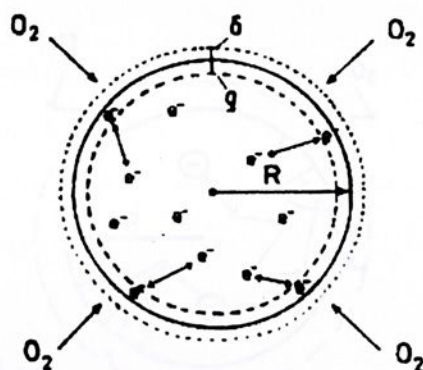


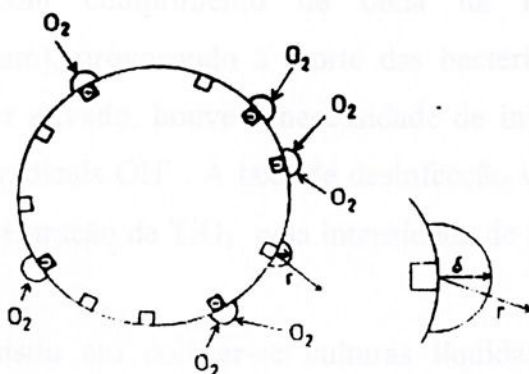
Figura 2 – (a) densidade relativa; (b) densidade / tamanho de grão em função da temperatura de sinterização para amostras de TiO_2 preparadas com e sem a utilização de uma solução aquosa de HCl e desaglomeração por moinho de bolas.

De acordo com Gerischer e Heller (1992), o processo de oxidação e conseqüente esterilização está intimamente ligado com a relação entre a taxa de geração de elétrons e a taxa de transporte máxima de oxigênio por difusão. Este mecanismo de oxidação pode ser explicado através de 3 modelos:

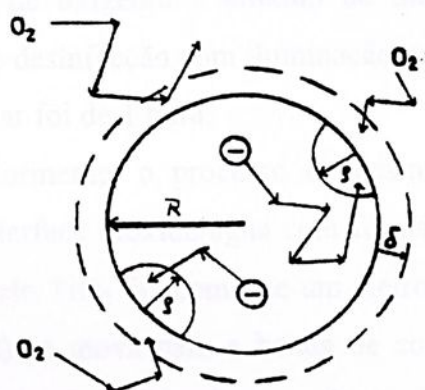
- modelo A – os elétrons distantes da interface partícula / líquido podem interagir com moléculas de O_2 presentes no dióxido. O volume de reação com o O_2 é $12\pi\delta\rho R$, em que δ é a distância entre as moléculas de O_2 que reagem e a superfície de reação, ρ é a distância percorrida por elétrons até a superfície de reação e R é o raio da partícula;



- modelo B – os elétrons são capturados por armadilhas, em uma distância δ , na superfície por transferência de elétrons para o oxigênio, reduzindo a probabilidade de recombinação de elétrons com os produtos resultantes da oxidação de moléculas orgânicas através de buracos. Este processo pode ocorrer de duas formas: as armadilhas bem separadas, sem haver troca de elétrons ou de oxigênio e as armadilhas próximas, permitindo a troca e consumindo totalmente o oxigênio de uma forma homogênea. Este é um modelo mais realístico. O volume de reação com o O_2 é $\frac{2}{3}\pi\delta^3$.



- modelo C – os elétrons movem-se livremente e reagem com moléculas de O_2 somente em semi-hemisférios com raio igual ou menor que a distância máxima de transferência de elétrons. O volume de reação com o O_2 é $\frac{2\pi\delta\rho^3}{R}$, em que δ é a distância entre as moléculas de O_2 que reagem e a superfície de reação, ρ é o raio do semi-hemisfério de reação e R é o raio da partícula.



A forte oxidação e potencial de redução do TiO_2 fotoexcitado foram evidenciados a partir da descoberta do efeito Honda-Fujishima, em 1969. A radiação ultravioleta promove a geração de pares *elétron-buraco*, reduzindo o Ti^{+4} para Ti^{+3} . Os *buracos* reagem com o oxigênio ligado produzindo *vacâncias*. As moléculas de água podem fortalecer as vacâncias por oxigênio produzindo grupos OH absorvidos e instáveis que tornam a superfície com um caráter hidrofílico mais acentuado. (Watanabe et al., 1999, p. 260).

Wei et al. (1994) submeteram suspensões de *Escherichia coli* e TiO_2 (anatase) à radiação ultravioleta com comprimento de onda na faixa de luz visível (aproximadamente 380 nm), provocando a morte das bactérias em minutos. Nesse caso, para o processo ser ativado, houve a necessidade de injeção de oxigênio para favorecer o aumento de radicais $OH^\cdot$. A taxa de desinfecção variou com o quociente da raiz quadrada da concentração de TiO_2 pela intensidade de iluminação, na faixa de 180 a 1660 $\mu eV / m^2 s$.

O experimento consistiu em colocar-se culturas líquidas de *Escherichia coli* crescendo aerobicamente em Luria Broth (LB), com estreptomicina a 37°C, em uma

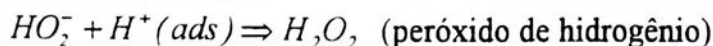
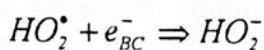
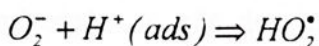
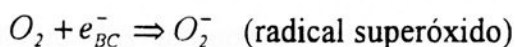
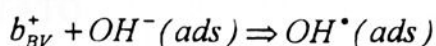
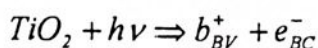
plataforma que girava a 200 rpm. A densidade de *Escherichia coli* era de 10^6 células/mL e foi adicionado TiO_2 (anatase), com área específica superficial de $60 \text{ m}^2/\text{g}$, e água pura (10 mL e $18 \text{ M}\Omega\text{m}$). Este sistema foi montado no interior de um aquário onde duas lâmpadas de 40 W e um projetor de halogênio/tungstênio forneciam a iluminação requerida para o processo de esterilização.

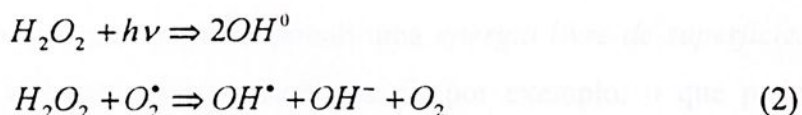
Verificou-se que o aumento do processo de esterilização estava diretamente ligado ao aumento das taxas de oxigênio e dióxido de titânio na solução e da taxa de iluminação. O tempo de desinfecção com iluminação artificial foi de 30 min enquanto que com iluminação solar foi de 1 hora.

Como citado anteriormente, o processo de desinfecção se dá pela geração de radicais hidroxila na interface dióxido/água com formação de pares elétron-buraco. A absorção de radiação pelo TiO_2 faz com que um elétron da banda de valência (estado eletrônico fundamental) se mova para a banda de condução (estado excitado). Este elétron e a vacância (*buraco*) deixado por ele na banda de valência, quando da absorção da radiação, podem servir como agente redutor e oxidante, respectivamente.

Quando o dióxido de titânio é colocado em meio aquoso, sua superfície é rapidamente “ocupada” por hidroxilas, provenientes da dissociação de moléculas de água adsorvidas nesta superfície. Como as moléculas de água e OH^- são as espécies mais abundantes no meio, provavelmente reagem com as espécies fotogeradas, formando radicais hidroxilas, que são os oxidantes primários nas reações fotocatalíticas.

De uma forma simplificada, pode-se descrever o processo da seguinte forma:





em que h é a constante de Planck, ν , a frequência da radiação emitida, b_{BV}^+ , o *buraco* na banda de valência, e_{BC}^- , o elétron na banda de condução, $OH^-(ads)$, o grupo hidroxila adsorvido, e $OH^*(ads)$, o radical hidroxila adsorvido, que é um agente bactericida.

As vantagens do uso do dióxido de titânio reportam-se, principalmente, ao menor consumo de oxidantes durante o processo por utilizar o oxigênio atmosférico, ao uso de ultravioleta natural (luz solar) e o potencial agressivo a poluentes orgânicos e microorganismos. Dessa forma, o tratamento de água assistido por luz solar em locais remotos é uma alternativa em relação aos processos de cloração, devido à possibilidade de não produção de bioprodutos tóxicos.

Outro fator que influencia as propriedades fotocatalíticas e fotoquímicas é o tamanho da partícula, como demonstrou Dagan e Tomkiewicz (1993). Nesse experimento, TiO_2 do tipo anatase, com tamanho do grão em torno de 50 Å, foi conformado sob a forma de *aerogel*, apresentando porosidade e área específica baixas com pequena atividade catalítica. Ocorreu, também, a adsorção de ácido salicílico, indicado por uma coloração amarelo brilhante na superfície do titânio. No entanto, sob iluminação, a superfície alterou-se gradualmente para uma coloração marrom escuro, retornando à primeira coloração ao cessar a atividade.

2.4 – ÂNGULO DE CONTATO

A importância de se verificar a interface entre sólido e líquido tem sido objeto de intensos estudos ao longo dos últimos 50 anos. Um dos motivos é testar a capacidade de absorção, adsorção ou não de alguns sólidos em meios líquidos e as propriedades que aqueles adquirem como aumento de volume, possibilidade de filtração, condução de materiais entre outros.

A idéia inicial é que qualquer material possui uma *energia livre de superfície*, decorrente das interações atômicas e/ou moleculares. É, por exemplo, o que pode acontecer na interface entre sólido e gás devido às forças de van der Waals. Pode-se, também, associar a energia livre de superfície ao trabalho requerido para deslocar uma molécula do interior à superfície do material.

Outros tipos de forças podem ser decorrentes de efeitos, como o movimento de elétrons de camadas internas, e que não sofrem influência de momentos de dipolo elétrico. As forças dessa natureza, denominadas *forças de dispersão* ou *de London*, são normalmente mais fracas que as forças *polares* (Keesom), que surgem devido à orientação de dipolos elétricos permanentes e ao efeito de indução destes em moléculas polarizadas (KINLOCH, 1995, p. 19).

Uma das formas de se avaliar a relação entre forças e energias envolvidas é o denominado *ângulo de contato*. Esse ângulo (θ) é medido pela reta tangente entre uma gota do líquido e o sólido (ADAMSON, 1997, p. 352), como mostra a Figura 3.

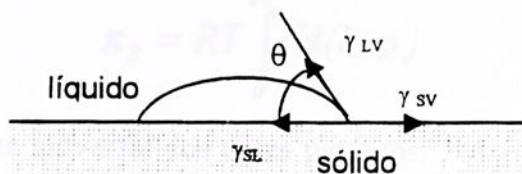


Figura 3 - Ângulo de contato

Quando este ângulo é menor que 90° , diz-se que o material possui uma característica *hidrofílica*; quando é maior que 90° , este possui uma característica *hidrofóbica*. Essa propriedade é denominada *molhabilidade* do material, tendo estreita ligação com a energia de superfície deste.

De acordo com Adamson (1997), a modificação na energia livre de superfície ΔG , provocando um pequeno deslocamento de líquido, por uma área ΔA da superfície sólida, é dada por

$$\frac{\Delta G}{\Delta A} = \gamma_{SL} - \gamma_{SV} + \gamma_{LV} \cos(\theta - \Delta\theta) \quad (3)$$

em que γ_{LV} , γ_{SV} e γ_{SL} são, respectivamente, as tensões interfaciais entre líquido e vapor, sólido e vapor e sólido e líquido.

Considerando a gota em repouso, isto é, admitindo que a variação da energia livre de superfície por área seja nula, no limite quando ΔA e $\Delta\theta$ tendem a zero, obtém-se:

$$\gamma_{LV} \cos \theta = \gamma_{SV} - \gamma_{SL} \quad (4)$$

Esta relação foi obtida por Young em 1805, sendo associada algebricamente por Dupré, em 1869, com a definição de trabalho de adesão W_{LV} , assumindo a seguinte forma:

$$W_{LV} = \gamma_{LV} (1 + \cos \theta) \quad (5)$$

Faz-se necessário lembrar que as fases estão em equilíbrio, o que pressupõe a existência de uma pressão de equilíbrio π_s tal que

$$\pi_s = RT \int_0^{p_0} \Gamma d(\ln p) \quad (6)$$

em que R é a constante universal dos gases perfeitos, T é a temperatura de equilíbrio do sistema, p_0 é a pressão de equilíbrio do vapor, p é a pressão local do vapor e Γ é a concentração superficial de vapor absorvido.

Como a energia livre de superfície é decorrente da ação de forças, pode-se inferir que a energia (tensão interfacial) do sólido no vácuo (γ_s) é muito maior que a da interface sólido-vapor (γ_{sv}) tal que

$$\gamma_s - \gamma_{sv} = \pi_s \quad (7)$$

Combinando as equações (4) e (7), tem-se

$$\gamma_s = \pi_s + \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta \quad (8)$$

Se o ângulo θ tende a zero, o líquido molha o sólido completamente e espontaneamente, espalhando-se livremente. Dessa forma, pode-se reescrever as equações (4) e (8) como

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta$$

Ou seja
$$\gamma_{SV} \geq \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta \quad (9)$$

e
$$\gamma_S \geq \pi_S + \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \quad (10)$$

Quando o ângulo é maior que 90° , a absorção é praticamente nula e o líquido tende a se movimentar mais facilmente sobre o sólido, não penetrando neste.

A viscosidade do líquido e a rugosidade da superfície são fatores que podem alterar os valores do ângulo de contato. Este último fator relaciona os ângulos sem (θ) e com (θ_R) a correção da rugosidade. Em outras palavras,

$$\cos \theta_R = r \cdot \cos \theta \quad (11)$$

em que r é o fator de rugosidade, que é definido como a razão das áreas superficiais aparente e real.

Utilizando esta equação (11), verifica-se que o aumento do fator r produz uma redução no ângulo de contato θ_R , supondo que θ seja menor que 90° . Tal redução de θ_R produz um incremento na energia de superfície e na área de molhamento.

No caso do ângulo θ maior que 90° , a equação (11) transforma-se em:

$$\begin{aligned} \cos \theta_R &= r \cdot \cos(90^\circ + \theta) \\ \cos \theta_R &= -r \cdot \sin \theta \end{aligned} \quad (12)$$

Portanto, um aumento no fator r , nesse caso, produzirá um aumento no ângulo de contato θ_R , reduzindo a área de molhamento.

A variação na rugosidade do material pode ser obtida por processos mecânicos, químicos ou térmicos, como o utilizado por Lawrence; Li e Spencer (1999). Eles utilizaram um diodo laser com potência de 60 W e comprimento de onda de $810\text{nm} \pm 20\text{nm}$ (faixa do infravermelho próximo) que, ao ser aplicado, reduziu a rugosidade da

superfície das amostras. A energia térmica envolvida no processo possivelmente produziu um grau de vitrificação na superfície do material, reduzindo, assim, o ângulo de contato e melhorando o molhamento da superfície.

Outro fator que pode alterar o valor do ângulo de contato, em alguns materiais como o dióxido de titânio, é a exposição do material à radiação, em especial a ultravioleta. Este efeito foi percebido por Watanabe et al. (1999) em que o ângulo de contato decresce com o aumento do tempo de exposição ao ultravioleta.

Tal experimento consistiu na sobreposição de TiO_2 em vidros onde gotículas de água foram aspergidas. Verificou-se a ocorrência de um efeito *antifogging* (desembaçador), resultando em ângulos de contato menores que 5° . A passagem de um caráter mais hidrofóbico do TiO_2 , com Ti^{+4} , para um mais hidrofílico, com Ti^{+3} + vacância para o oxigênio, ocorre lentamente. Entretanto, ocorre a volta gradual ao estado hidrofóbico devido, possivelmente, à remoção de radicais $\text{OH}^\cdot$ presentes no ar e anteriormente “capturados”.

Segundo Kamei e Mitsuhashi (2000), a presença de grupos $\text{OH}^\cdot$ na superfície dos materiais ocorre devido à adsorção dissociativa de vapor de água do ambiente, melhorando o caráter hidrofílico do material. Entretanto, cessada a excitação por radiação ultravioleta, ocorre a reversão deste caráter, provavelmente devido à re-oxidação do Ti^{+3} na superfície e remoção dos grupos hidroxila. Esta reversão sucedeu-se entre duas e três semanas após a exposição do material à radiação ultravioleta.

A exposição à radiação pode, também, ser conseguida em reatores de processamento a plasma. O termo *plasma* é utilizado para descrever uma grande variedade de substâncias macroscopicamente neutras, contendo muitos elétrons livres e átomos e moléculas ionizadas interagindo, que exibem um comportamento coletivo devido à presença de forças coulombianas de ação à distância (BITTENCOURT, 1986, p.2). Dentre suas aplicações no meio industrial está a produção de revestimentos que venham a modificar as características de um material qualquer. Segundo Santos et al. (2001), tais revestimentos possuem determinadas particularidades do gás utilizado, podendo inclusive alterar o ângulo de contato por mudança na energia livre de superfície. Portanto, as premissas sobre a modificação nas características do material, vistas anteriormente, são válidas após a aplicação do plasma.



2.5 – BIOMATERIAIS

A utilização de biomateriais tem sido objetivo de muitos centros de pesquisa por todo o mundo devido às necessidades, cada vez maiores, em solucionar-se problemas como a substituição de partes do corpo humano. Nesse caso, o implante precisa ser biodegradável e osteo-condutivo, isto é, deve permitir o crescimento de células ósseas e a sua difusão pelo material do implante.

Existe uma gama de materiais que atualmente são utilizados como biomateriais, entre eles o *carbonato de cálcio* (CaCO_3) e a *hidroxiapatita*. Os ossos formados com CaCO_3 são comparáveis aos feitos com hidroxiapatita. Existe, porém, uma distinção devido à geometria dos poros (LEMONS; FERREIRA, 2000). Poros grandes permitem uma reabsorção mais rápida e o desenvolvimento acelerado de um novo osso.

É imprescindível, na escolha do biomaterial, lembrar que dentro do corpo humano existe um ambiente extremamente corrosivo pois é quente e com alto teor de sal (HILL, 1998, p. 143). Além disso, a presença de corpos estranhos provoca imediata ativação dos mecanismos de defesa, produzindo modificações algumas vezes irreversíveis.

Faz-se necessário, portanto, definir uma propriedade para a escolha de tais materiais: a *biocompatibilidade*. Esta pode ser descrita como a habilidade de fazer existir um material em um ambiente vivo por um período de tempo aceitável sem efeito local nocivo (HILL, 1998, p.157). No caso de implantes, além da biocompatibilidade, é necessário verificar as características funcionais dos materiais e suas interações. É importante, por exemplo, que o biomaterial não interfira na coagulação sanguínea e que não permita a ocorrência de adesão de material, provocando a obstrução do fluxo sanguíneo (LUIGI; PELUSO; DAVIS, 1996).

Os testes em biomateriais devem assegurar que estes não produzam alterações nas superfícies de contato, como tecidos, epiderme e outros. Tais testes normalmente podem ser executados *in vivo* e *in vitro*, sendo feita uma abordagem estatística dos resultados. Em primeira instância, são ensaiados em animais, tomando-se o cuidado de manter total assepsia dos elementos envolvidos no teste para não prejudicar os resultados.



Para verificar o caráter biocompatível dos materiais, as agências internacionais de controle de drogas e medicamentos editaram uma série de normas e regras para que os produtos fossem utilizados sem nenhum prejuízo ao organismo considerado. Estas normas permitiram uniformizar os procedimentos de testes médicos, tornando ágil e mais precisa a pesquisa de novos materiais.

Segundo a ISO 10993 (1992), a seleção dos materiais empregados vai depender das propriedades químicas, físicas e morfológicas e seu *grau de toxicidade*. Além disso, existem fatores como processo de fabricação, aditivos, contaminantes, resíduos, produtos de degradação, componentes e interação com o produto final que determinam as propriedades e características deste.

Outro fator de grande importância na escolha do biomaterial é o *grau de periculosidade* e seus efeitos. Alguns destes, como toxicidade, irritabilidade e sensibilidade de pele e olhos, têm ação de curto período ao passo que efeitos como sensibilidade, genotoxicidade, carcinogenicidade e efeitos de reprodução, possuem ação de longo período. Estes graus podem ser classificados por categorias, ou seja,

- por superfície de contato, em especial, com as membranas mucosas;
- com comunicação externa;
- para implantes;
- por duração de contato.

Os testes e a escolha do procedimento para determinação do biomaterial apropriado dependem especificamente da(do)

- natureza, grau, duração, frequência e as condições de exposição para o contato com humanos;
- natureza química ou física do produto final;
- atividade toxicológica do produto final;
- relação entre a área de atuação e a geometria deste;
- verificação na literatura.

Tais testes podem não assegurar o total potencial de periculosidade mas fornecem dados para fazer-se uma melhor avaliação do material a ser utilizado por seres humanos. Segundo a norma ASTM F981/87, para a escolha do biomaterial, pode-se utilizar os seguintes testes:



- *citotoxicidade* - verifica a morte das células e/ou a inibição de seu crescimento, sua morfologia geral e a vacuolização, que se refere ao *vacúolo*, que é o espaço vazio na massa do protoplasma celular (FERNANDES; LUFT; GUIMARAES, 1996);
- *sensibilização* - verifica o contato com o tecido e suas reações;
- *irritação* - verifica a reação dos implantes e testes de contato;
- *implantação* - verifica a reação por duração do contato;
- *carcinogenicidade* - verifica os efeitos nocivos de um material sobre o organismo e de tumores assim produzidos (HILL, 1998, p.163);
- *biodegradação* - indica a possibilidade de degradação pelo contato com o corpo.

Existem outros testes que devem ser executados para uma melhor verificação ou confiabilidade dos resultados. Um desses é o *controle negativo do material*, em que ao ser testado, não produz uma resposta tóxica. O propósito é demonstrar uma resposta padrão das células.

Para ter-se uma maior confiabilidade quanto à análise dos resultados, a norma ISO 10993 sugere alguns cuidados, como por exemplo:

- a amostra deve ser esterilizada e ter superfície plana;
- a cultura de bactérias deve ter um pH entre 7,2 e 7,4;
- são necessárias 3 amostras para cada teste;
- a incubação das culturas deve ser feita ao ar, a uma temperatura de $37 \pm 2^{\circ}\text{C}$ e 5% de CO_2 .

Além de tais testes, existem outros específicos, como o de *hemocompatibilidade*, em que se verifica a possibilidade de ação direta sobre o fluxo sanguíneo, que podem ser realizados. Esses, naturalmente, podem ser feitos *in vivo* e *in vitro*, envolvendo-se o material com o sangue completo ou com um de seus componentes (LUIGI; PELUSO; DAVIS, 1996).

De uma forma resumida, pode-se, portanto, relacionar os testes, com seus possíveis efeitos a serem previstos, e o tempo de contato através da Tabela 1.

Tabela 1 – Correlação entre locais de aplicação do biomaterial e os testes requeridos para caracterizá-lo (Hill, 1998, p.167).

Aplic.	local	t	cit	est	ir	ts	tsc	gnt	imp
Superficial	pele	A	x	x	x				
		B	x	x	x				
		C	x	x	x				
	membranas mucosas	A	x	x	x				
		B	x	x	x				
		C	x	x	x		x	x	
	superfícies comprometidas	A	x	x	x				
		B	x	x	x				
		C	x	x	x		x	x	
Comunicação externa	lig. tecidos, ossos e dentes	A	x	x	x				
		B	x	x				x	x
		C	x	x				x	x
	circulação sanguínea	A	x	x	x	x			
		B	x	x	x	x		x	
		C	x	x	x	x	x	x	
Implantes	tecido, osso	A	x	x					
		B	x	x				x	x
		C	x	x				x	x
	sangue	A	x	x	x	x			x
		B	x	x	x	x		x	x
		C	x	x	x	x	x	x	x

em que: t – tempo de duração de contato com o biomaterial:

A – limitado – menor que 24 horas

B – prolongado – maior que 24 horas e menor que 30 dias

C – permanente - maior que 30 dias

cit – citotoxicidade

est – esterilização

ir – irritação

ts – toxidade sistêmica

tsc – toxidade subcrônica

gnt – genotoxicidade

imp – implantação

A Figura 4 mostra exemplos de aplicações de materiais biocompatíveis no corpo humano, sendo que neste trabalho houve a preocupação de se optar por ossos e reconstrução odontológica, aproveitando-se do caráter bactericida do material, no caso o dióxido de titânio, escolhido para os testes. Isto não inviabiliza, entretanto, sua utilização em outros componentes dos seres vivos.

Uma outra característica importante na escolha e utilização de biomateriais refere-se à adesão de bactérias em sua superfície, causa significativa de alterações estruturais em processos infecciosos.

Algumas bactérias podem permanecer inativas por um longo período de tempo sobre estas superfícies até que alguma modificação, como redução da reação imunológica do organismo, permite seu crescimento. Alguns desses microorganismos podem produzir reações das mais diversas, podendo, inclusive, provocar a total deterioração ou morte do ser humano. Dentro esses pode-se citar *Staphylococcus epidermis*, *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli*, grupo *Pseudomonas* entre outros (H. AN et al., 1996, p.19-21).

Devido a efeitos como movimento browniano, forças atrativas de van der Waals, forças gravitacionais, carga eletrostática superficial e interações hidrofóbicas, ou seja, da energia livre de superfície, certas bactérias podem mover-se sobre o material da superfície. Isto é possível pois a maior parte dos tipos de bactérias conhecidos, em suspensão aquosa, está carregada negativamente.

A proliferação e a adesão de bactérias dependem de fatores como condições do ambiente, da superfície e da estrutura, bem como a molhabilidade do material em questão. De uma maneira geral, um aumento na rugosidade superficial favorece o crescimento de colônias de bactérias. Quando o material apresenta um caráter hidrofílico acentuado, ele é mais resistente à adesão de bactérias (H AN et al., 1996, p. 26). Este fator deve ser verificado quando da escolha do biomaterial a ser utilizado.

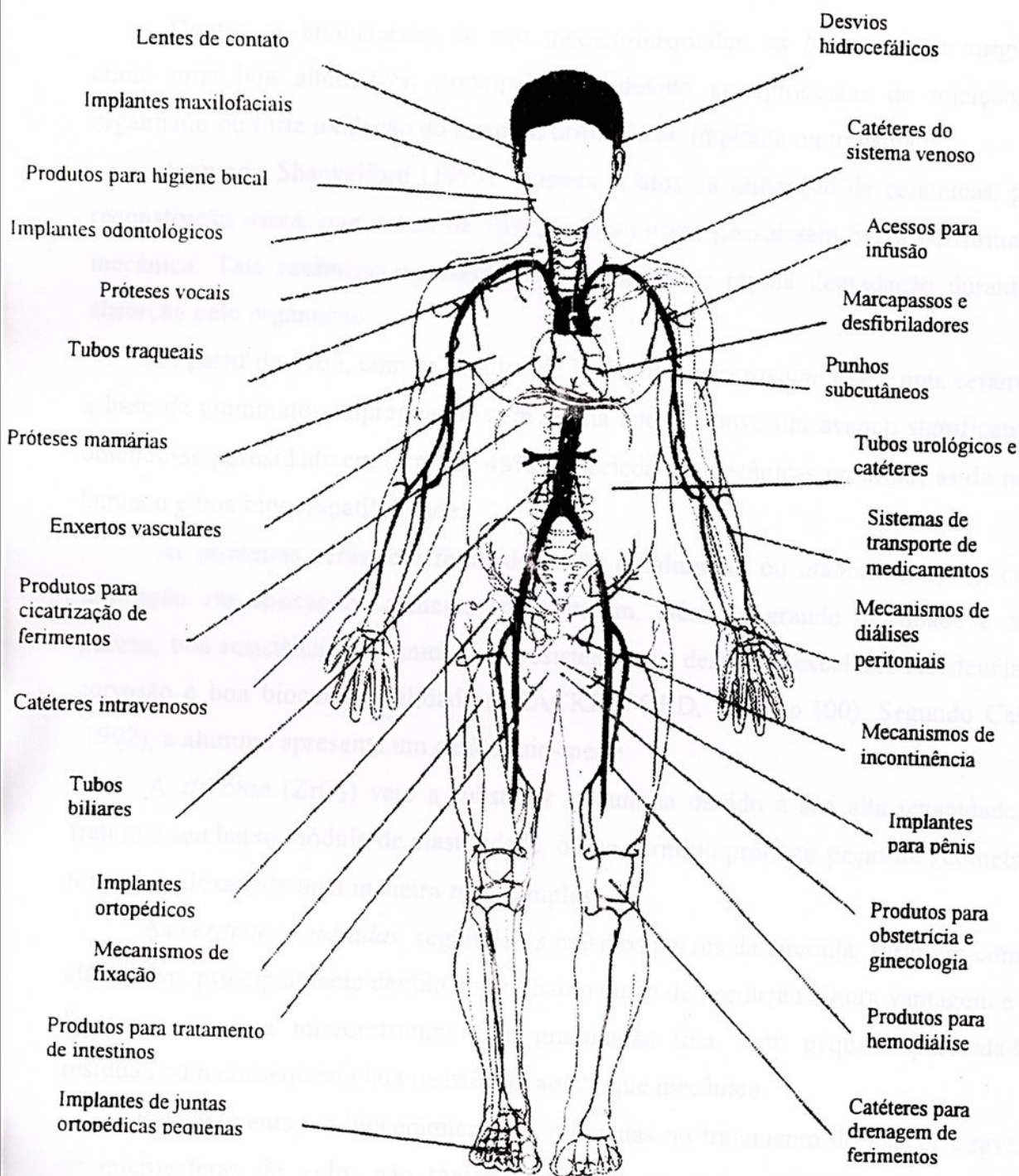


Figura 4 – Exemplos de aplicação de biomateriais no organismo humano (HILL, 1998, p.166)

Dentre os biomateriais de uso médico-hospitalar, as *biocerâmicas* surgiram como uma boa alternativa, principalmente devido aos processos de rejeição do organismo ou forte oxidação do material utilizado no implante ou transplante.

Segundo Shackelford (1999), existem relatos da utilização de cerâmicas, para reconstrução óssea, que datam de 1892, embora essas possuíssem baixa performance mecânica. Tais cerâmicas apresentavam fragilidade e rápida degradação durante a absorção pelo organismo.

A partir de 1963, com os estudos de L. Smith em *cerosium*, que é uma cerâmica a base de aluminatos impregnados com resina epoxi, houve um avanço significativo, obtendo-se porosidade em torno de 48%, propriedades mecânicas próximas às do osso humano e boa biocompatibilidade.

As primeiras cerâmicas feitas de óxido de alumínio ou *alumina* (Al_2O_3), com utilização em aplicações clínicas, apresentaram, além da grande densidade e alta pureza, boa resistência mecânica, alta resistência ao desgaste, excelente resistência à corrosão e boa biocompatibilidade (SHACKELFORD, 1999, p.100). Segundo Cahn (1992), a alumina apresenta um caráter bio-inerte.

A *zircônia* (ZrO_2) veio a substituir a alumina devido à sua alta tenacidade à fratura e seu baixo módulo de elasticidade, o que permitiu produzir peças de geometria mais complexa e de uma maneira mais simples.

As *cerâmicas vidradas*, seguindo os mesmos passos da zircônia, surgiram como alternativa, principalmente devido ao seu baixo custo de produção. Outra vantagem é a formação de uma microestrutura com granulação fina, com pequena porosidade residual, com conseqüente boa resistência ao choque mecânico.

Recentemente, as biocerâmicas são utilizadas no tratamento do câncer através de microesferas de vidro não tóxico, irradiadas por um radioisótopo emissor de partículas β , inseridas no sistema capilar. As biocerâmicas também são largamente empregadas em Ortopedia e Odontologia.

No campo dos materiais odontológicos, a necessidade de se encontrar materiais alternativos que suportassem variações de temperatura, em torno de 70°C , e de pH, entre 2 e 11, centrou os esforços na utilização de biocerâmicas, como a porcelana. Este material apresenta boas propriedades estéticas e excelente biocompatibilidade. No



entanto, a porcelana é um material muito rígido, além de grande redução de área durante seu processamento (MC CABE, 1990, p. 71).

Estudos mostraram que a adição de alumina (Al_2O_3) à porcelana melhora a resistência desta, agindo como bloqueador da propagação de trincas (MC CABE, 1990, p. 72). Os valores para resistência à ruptura, no ensaio de flexão, podem passar de 65 MPa a 110 MPa com o acréscimo de alumina.

As biocerâmicas utilizadas como material alternativo na substituição de elementos ósseos possuem propriedades, como resistência à ruptura, tenacidade e resistência à fadiga, compatíveis com as propriedades do elemento substituído.

O osso, em geral, é constituído por uma matriz sólida que contém vazios (lacunas) de diversos diâmetros e que estão preenchidos com tecidos de pequena espessura, células ósseas e sangue provindo da medula (MARTIN, 1999, p.6). Pode-se identificar dois tipos básicos de ossos: o compacto, em que o nível de porosidade se encontra em torno de 5%, e o esponjoso, cuja porosidade é de aproximadamente 95%. O primeiro é encontrado em ossos longos e revestindo externamente os ossos esponjosos. O segundo é observado nas extremidades de ossos longos, nas vértebras da coluna vertebral e prensado entre as camadas dos ossos compactos e nas estruturas planas do esqueleto, como a pélvis e o crânio.

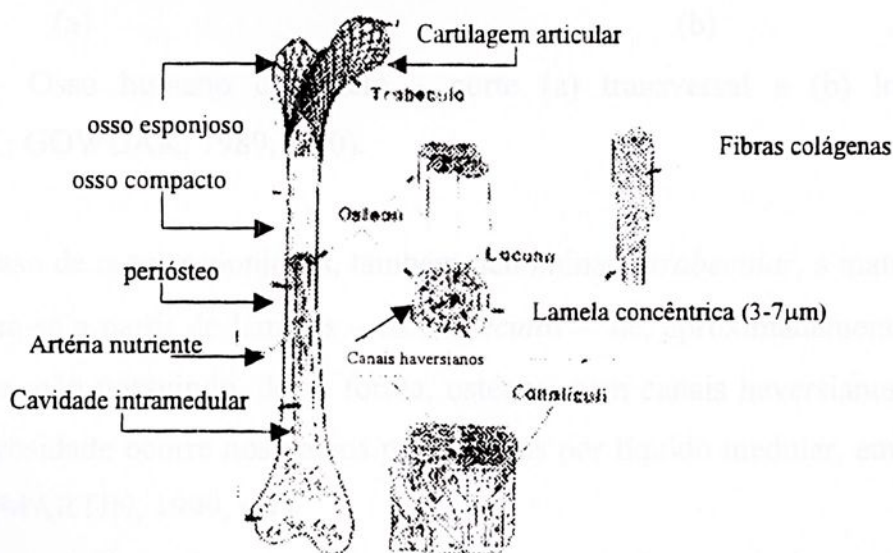


Figura 5 – Esquema das partes principais de um osso humano (PARK; LAKES, 1992, p.194)

Em termos de sua estrutura lamelar, um osso compacto é formado por células denominadas *osteoblastos* e *osteócitos*, que são importantes no processo de mineralização do osso. Tais células localizam-se em pequenas câmaras (*lacunae*), com diâmetro variando entre 5 e 10 μm , e que são interligadas por pequenos canais (*canaliculi*) de 0,2 μm de diâmetro. Posteriormente, estruturas tubulares de aproximadamente 200 μm de diâmetro, denominadas *osteons*, são formadas em torno de um canal central – o *canal haversiano* – que contém vasos sanguíneos. Este canal forma um “túnel” através da matriz sólida e paralelo ao eixo central do osso. Os osteons formam com a matriz um composto fibra-matriz – o *osso osteonal* – e os osteoblastos preenchem os canais haversianos.

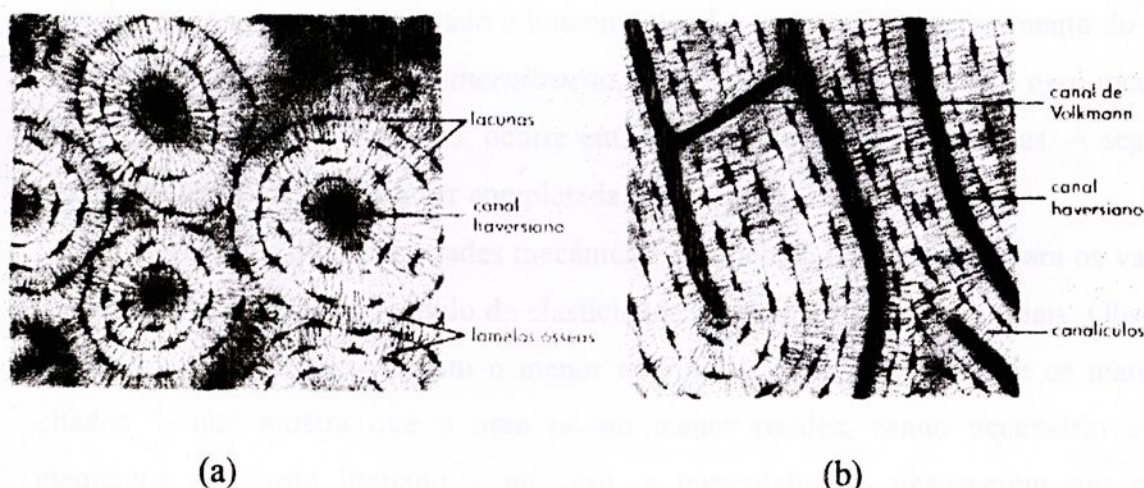


Figura 6 – Osso humano compacto – corte (a) transversal e (b) longitudinal (GOWDAK; GOWDAK, 1989, p.10).

No caso de ossos esponjosos, também denominado *trabecular*, a matriz lamelar porosa forma-se a partir de lâminas – os *trabéculos* – de, aproximadamente, 100 μm de espessura, não possuindo, dessa forma, osteons, nem canais haversianos. O maior valor de porosidade ocorre nos vazios preenchidos por líquido medular, em torno dos trabéculos (MARTIN, 1999, p.7).

Ambos os tipos de ossos possuem, portanto, três constituintes: um poroso microscópico, um lamelar e um fibra-matriz, no caso do osso compacto, ou um semelhante a uma espuma, no caso do osso esponjoso.

A matriz sólida do osso pode ser dividida em três componentes de maior importância: um polímero orgânico – o *colágeno*, uma cerâmica e líquidos viscosos. O componente cerâmico é formado por uma variedade de fosfatos de cálcio, entre eles, a *hidroxiapatita* – $\text{Ca}_{10}(\text{HPO})_6(\text{OH})_2$. A forma porosa da hidroxiapatita pode ser obtida pelo processo *gel-casting*, sendo utilizada na reconstituição de cavidades ósseas danificadas por processos inflamatórios, acidentes ou osteoporose. Tal material apresenta porosidade de aproximadamente 90% em volume, com diâmetro de poros entre 20 e 1000 μm , com interconexões de 10 a 100 μm (SEPÚLVEDA et al., 1999, p.198-199).

É importante ressaltar que os processos de reconstrução óssea partem do princípio que o material utilizado é biocompatível e que ocorra o crescimento do novo osso através do processo de *mineralização*, cuja primeira fase, em que o osso recupera cerca de 70% de seus minerais, ocorre em, aproximadamente, quatro dias. A segunda fase pode levar meses para ser completada.

Em termos de propriedades mecânicas, a Tabela 2, a seguir, compara os valores de densidade absoluta e módulo de elasticidade de alguns tipos de materiais. Observa-se que o osso compacto possui o menor módulo de elasticidade dentre os materiais citados, o que mostra que o osso possui menor rigidez, sendo necessário outros elementos do corpo humano – no caso, a musculatura – absorverem um maior percentual da energia de impacto devido aos esforços e cargas diárias a que tal osso está submetido.

Segundo Martin (1999), a resistência à ruptura de ossos compactos assume os seguintes valores máximos:

- tensão de ruptura longitudinal: 135 ± 16 MPa (tração)
- tensão de ruptura transversal : 53 ± 11 MPa (tração)
- tensão de ruptura longitudinal: 105 ± 17 MPa (compressão)
- tensão de ruptura transversal : 131 ± 21 MPa (compressão)



Tabela 2 – Propriedades mecânicas de alguns materiais

Material	Densidade (g/cm ³)	Módulo de elasticidade (GPa)
Grafite	1,80	276
Fibra de alumina	3,90	385
Alumina	3,90	345
Titânio	5,00	114
Zircônia	6,50	83
Hidroxiapatita	3,20	279
Osso compacto	2,10	20
Titânia (TiO ₂)	4,25	283

Um outro fator a se considerar na utilização de cerâmicas na reparação óssea é o mecanismo de consolidação óssea e reabsorção pelo organismo sem a necessidade de nova cirurgia para a retirada do implante. Segundo Kharmadayam (1997), esta reparação divide-se, basicamente, em três mecanismos:

- osteogênese – etapa inicial da formação do osso, é determinada pela presença de osteoblastos, descritos anteriormente;
- osteocondução – etapa em que os osteoblastos migram de outras regiões do organismo para a região do implante;
- osteoindução – etapa em que uma série de substâncias estimulam a diferenciação celular, levando à produção do osso.

Por outro lado, a osteogênese pode ser induzida ou acelerada pela atuação de fontes de corrente elétrica, promovendo a cicatrização e a consolidação do osso (BRINGTON, 1977, p.106). Pode-se obtê-las por ações de campos magnéticos e elétricos, por implantação de pequenas fontes ou por geração do próprio material implantado, como materiais *piezoelétricos*.

CAPÍTULO 3 – MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 – CONFORMAÇÃO POR CONSOLIDAÇÃO COM AMIDO

Os materiais cerâmicos podem ser conformados através de alguns processos, dentre os quais pode-se citar os processos de *colagem* (*slip casting*) e o de *prensagem* (*pressing*). Nos dois, o material base deve ser cuidadosamente moído, seco e peneirado, a fim de tentar homogeneizar a granulometria deste. O processo de moagem pode ser executado, por exemplo, em um moinho de bolas no qual a granulometria apropriada é obtida através de atrito e impacto entre as partículas e entre as partículas e os meios de moagem.

Utilizado desde o século XVI, na Europa, o processo de *colagem* trabalha com uma dispersão de sólido em líquido, denominada *barbotina*, onde são adicionados *defloculantes* e *plastificantes* (ligantes). Os primeiros são necessários pois as partículas pequenas, devido às forças de atração eletrostáticas, aglomeram-se, decantando e depositando-se no fundo dos recipientes que contém a dispersão. Exemplos de defloculantes utilizados são o DISPERLAM LA, um defloculante orgânico com pH entre 8 e 9 e densidade absoluta entre 1,13 e 1,18g/cm³, e o DOLAPIX, que pertencem à família de polieletrólitos. Segundo Tari (1999), os polieletrólitos, por serem *polímeros* com componentes muito pequenos, possuem as partes hidrofílica e hidrofóbica quase que indistinguíveis. O uso de polieletrólitos para a estabilização de suspensões aquosas de alumina foi descrito por Cesarano et al. (1988) e por Ortega et al. (1997).

Os *ligantes* e outros aditivos são utilizados para promover uma melhor ligação entre as partículas de forma a tornar o composto, após a conformação, com características próprias. Exemplos de ligantes usados são a goma arábica e o PVal (álcool polivinílico).

Após feita a mistura, o composto é colocado em um agitador mecânico, que tem como função a homogeneização da dispersão.

Posteriormente, tal composto é transferido para moldes de gesso ou outro material poroso que retiram parte da fase líquida da dispersão de tal forma que o



material colocado nesses moldes possa suportar seu próprio peso sem escoar. O composto, após retirado do molde, passará por um processo de secagem ao ar ou em estufa.

A colagem é aplicada, por exemplo, em cerâmicas artísticas e em encanamentos industriais.

No segundo processo, a *prensagem*, o material previamente misturado, moído e peneirado é compactado através do uso de pressão. Dentre os diversos tipos de conformação por pressão, pode-se destacar a *prensagem uniaxial* e a *prensagem isostática*. No primeiro, o material é comprimido segundo uma direção preferencial onde atinge-se o maior grau de compactação possível sem provocar deslizamento dos planos cristalinos e posterior laminação do material. O material é colocado em um molde metálico, em geral feito de aço-liga tratado termicamente para adquirir uma dureza alta, reduzindo assim o desgaste deste, devido ao atrito com as partículas.

No segundo, o material é colocado em um vaso de pressão, contendo óleo, e a compressão é feita, teoricamente, por igual, em todas as direções, produzindo uma compactação mais uniforme do material.

O processo de prensagem a seco é aplicado na fabricação de ladrilhos, azulejos, telhas e tijolos refratários.

Tanto no processo de colagem, quanto no de prensagem, a mistura dos componentes é feita de tal forma que as quantidades destes que são envolvidas seguem a *regra da mistura*. Nesta pode-se obter teoricamente a densidade do produto final através dos percentuais aplicados às densidades dos componentes. Matematicamente, pode-se escrever:

$$\frac{100\%}{\rho_{MISTURA}} = \frac{A\%}{\rho_A} + \frac{B\%}{\rho_B} + \dots \quad (13)$$

sendo que

$$A\% + B\% + \dots = 100\% \quad (14)$$

em que $A\%$, $B\%$, ... são as frações mássicas dos componentes na mistura e ρ_A , ρ_B , ... são as respectivas densidades absolutas destes componentes.



Em ambos os processos, o composto será tratado termicamente para adquirir resistência e outras características mecânicas, além de servir para a retirada de material orgânico e líquido deste composto. Este processo, geralmente, é executado em fornos de altas temperaturas. Esta etapa, conhecida como *sinterização*, produz uma ligação mais efetiva entre as partículas, sendo estimulada por diferenças de temperaturas que resultam em movimento atômico onde o mecanismo de difusão é predominante. A sinterização pode ser obtida através de técnicas que dependem do tipo de material a ser obtido e/ou seu tempo de fabricação, como, por exemplo,

- (a) em *forno resistivo*, onde a sinterização ocorre tão somente devido à temperatura;
- (b) com *auxílio de pressão*, em que se utiliza a temperatura, para promover o aumento do transporte de material, e a pressão, para intensificar o transporte por meio de deformação plástica e deslizamento de partículas inteiras;
- (c) por meio de *microondas*, em que o aquecimento é resultante da dissipação de energia eletromagnética;
- (d) por meio de *laser*, em que um feixe é direcionado sobre a superfície, produzindo aquecimento. Nesse caso, há a necessidade de um laser de maior potência para se obter gradientes de temperatura maiores;
- (e) por meio de *plasma*, em que o aquecimento se dá por bombardeio de íons sobre a superfície, podendo, entretanto, provocar o surgimento de efeitos como *sputtering* e “desordem” na rede cristalina (DA SILVA; ALVES JR., 1998).

Para produzir e controlar o tamanho dos poros existem vários processos, dentre os quais podemos citar o de *conformação por consolidação com amido* (*starch consolidation*). Neste processo, uma dispersão coloidal (barbotina) é preparada de acordo com as proporções definidas pela regra da mistura. Após ser agitada em um moinho de bolas, a barbotina é colocada em um molde não poroso, ocorrendo a etapa de gelificação (*gelling ability*) em que, na mistura de água com amido aquecida entre 55 e 80°C, o grão de amido absorve água nas vizinhanças, provocando um inchaço rápido e irreversível destes grãos (LYCKFELDT; FERREIRA, 1998).

A utilização do amido como ligante e formador de poros partiu, basicamente, de duas premissas: a primeira refere-se à facilidade na obtenção do amido, que é encontrado em sementes, tubérculos, bulbos e, principalmente, em algas. Além disso, é

importante na alimentação do ser humano devido à sua fácil digestão. A segunda premissa, segundo Menezes (1996), diz respeito à capacidade de gelificação e aderência devido a presença da *amilose* – um polissacarídeo de cadeia linear – e da *amilopectina* – um polissacarídeo de cadeia ramificada.

Acima de 50°C, algumas ligações de hidrogênio em ambos polissacarídeos rompem-se, causando o intumescimento do grão e a aglomeração das partículas com conseqüente formação do sólido cerâmico.

Na etapa de sinterização, devido às altas temperaturas, o amido é “queimado”, deixando vazios que formarão os poros. O diâmetro e a quantidade percentual de poros podem ser controlados com o tipo e a quantidade de amido na dispersão, podendo-se utilizar de artifícios para se obter tamanhos diferentes de poros. Este fato foi utilizado por Lemos e Ferreira (2000) que introduziram, antes da etapa de gelificação, esferas de cera em uma dispersão coloidal de carbonato de cálcio (CaCO_3) e amido de batata da marca TRECOMEX AET1. As esferas de cera produziram macroporos e o amido foi responsável pelo surgimento de interconexões entre estes macroporos.

Então, o processo de conformação por consolidação com amidos comerciais é uma opção que permite produzir peças das mais variadas geometrias e estruturas, a um custo de produção relativamente baixo.

3.2 – PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

Neste trabalho, foram produzidas amostras a partir de TiO_2 na forma de pó, comercializado pela LABSYNTH SA, através de prensagem uniaxial. Com o intuito de verificar o quanto a resistência mecânica da amostra é afetada e de controlar o nível de porosidade desta, foram adicionadas, ao TiO_2 , quantidades em massa de óxido de alumínio (Al_2O_3) do tipo α . Este material possuía densidade absoluta de $3,98 \text{ g/cm}^3$, sendo do tipo A-1000, comercializada pela ALCOA Alumínio SA. Os percentuais adicionados foram 5, 10, 15 e 20% em massa.

As amostras obtidas por prensagem foram preparadas com uma composição de dióxido de titânio (rutilo), de densidade $4,38 \text{ g/cm}^3$, área específica $18,70 \text{ m}^2/\text{g}$ e teor de pureza em torno de 99,83%, PVal (álcool polivinílico diluído em 4%, em massa, de



água), água destilada (10% da massa do TiO_2) e alumina, de acordo com os percentuais já mencionados. Antes, o TiO_2 havia sido colocado em um moinho de bolas por aproximadamente 30 minutos a fim de homogeneizar o tamanho de suas partículas. Utilizou-se, para a determinação da densidade, um picnômetro multivolume modelo 1305, fabricado pela MICROMERITICS, sendo que as amostras foram submetidas a um tratamento térmico no qual permaneceram a 120°C por 2 horas.

Após a adição do PVal e da água, a mistura foi peneirada e colocada em moldes metálicos na forma de barras, segundo as dimensões propostas pela norma ASTM C1161/94, e discos com 22 mm de diâmetro e 3 mm de espessura.

A compactação uniaxial foi realizada em uma prensa à pressão de 40 MPa, durante 1 minuto, aproximadamente, para cada amostra.

Na etapa seguinte, as amostras foram pré-sinterizadas a 1100°C , em forno elétrico EDG 7000 – EDGCON 3P, e sinterizadas a 1450°C , em um forno elétrico marca NABER, com uma taxa de aquecimento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ e patamar de 1 hora, obtendo-se, assim, um determinado nível de densificação e resistência mecânica apropriados. A escolha desta temperatura baseou-se na verificação deste nível de densificação e da constatação da não ocorrência de transformação de fase como mostra o diagrama de fases da Figura 1.

Posteriormente, foram produzidas novas amostras de TiO_2 através de consolidação com amidos comerciais, com a finalidade de se observar a variação nas propriedades da cerâmica com a mudança do processo. O amido utilizado foi o de milho, produzido pela Refinações de Milho Brasil Ltda, sem qualquer modificação química ou física. Segundo Bobbio&Bobbio (1989), em geral, o amido de milho possui cerca de 25% de teor de amilose. A análise da densidade deste amido foi feita em um picnômetro de hélio (Apêndice A) MICROMERITICS modelo 1305, com tratamento térmico prévio de 105°C , durante uma hora, com tempos de purga e de vácuo de 30 minutos. O valor obtido para a densidade foi de $1,52 \text{ g}/\text{cm}^3$.

A análise termogravimétrica (ATG) do amido de milho foi realizada em um sistema da marca Perkin Elmer, modelo Pyris 1, com taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ e temperatura máxima de 800°C , que consistia em um forno, mantido sob atmosfera inerte, e uma balança analítica. Foi injetado ar a uma vazão de $20 \text{ mL}/\text{min}$

(SILVA: JUNIOR, 1998) e obteve-se uma perda inicial de massa a 100°C devido à existência de água no material. O valor mais significativo de perda de massa ocorreu em torno de 289,50°C, com redução de 28,80% da massa. A 800°C, a massa final chegou a 0,75% da massa inicial (CAMPOS, 2001-b, p.99).

A Figura 7 apresenta a curva de perda de massa, em porcentagem, e de sua derivada, em função da temperatura, para o amido de milho produzido pelas Refinações de Milho Brasil Ltda.

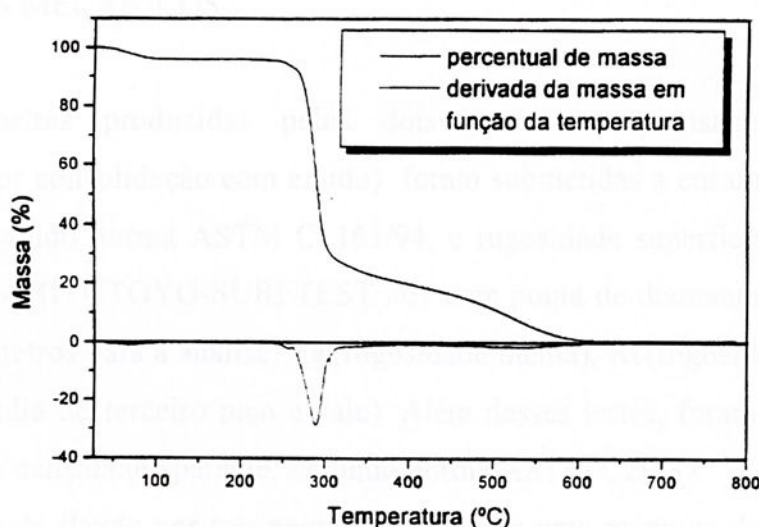


Figura 7 – Análise Termogravimétrica do amido de milho produzido pelas Refinações de Milho Brasil Ltda. (CAMPOS, 2001-b, p.100).

No caso da conformação por consolidação com amido, a dispersão coloidal foi produzida a partir do TiO_2 , 5% em massa de amido de milho (densidade $1,52 \text{ g/cm}^3$), 0,5% da massa seca em Disperlam LA (defloculante) e água destilada. A porcentagem de sólidos requerida foi de 50%.

Para o cálculo das massas envolvidas no processo, seguiu-se a seguinte rotina:

$$V_L = 50\% V_T \quad ; \quad V_S = 50\% V_T \quad \Rightarrow \quad m_C = \%_C \cdot \rho_C \cdot V_S \quad (15)$$

em que: V_T = volume total da dispersão

V_L = volume de líquidos na dispersão

m_C = massa do componente sólido na dispersão

$\%_C$ = porcentagem do componente na dispersão

ρ_C = densidade absoluta do componente

A dispersão foi colocada em um agitador mecânico e em um moinho de bolas por aproximadamente 30 minutos. Posteriormente, a barbotina produzida foi colocada em moldes não porosos e posta a gelificar em uma estufa a 60°C. A secagem foi realizada na mesma estufa a 110°C.

A sinterização destas amostras foi feita da mesma forma que as obtidas por prensagem uniaxial.

3.3 – ENSAIOS MECÂNICOS

As amostras produzidas pelos dois processos (prensagem uniaxial e conformação por consolidação com amido) foram submetidas a ensaios de flexão por três pontos, segundo norma ASTM C1161/94, e rugosidade superficial, por meio de um rugosímetro MITUTOYO-SURFTEST 301 com ponta de diamante, obtendo-se os seguintes parâmetros para a análise: Ra (rugosidade média), Rt (rugosidade total) e R_{3z} (rugosidade média do terceiro pico e vale). Além desses testes, foram feitas medidas de porosidade e densidade aparente, segundo norma ASTM C20/87.

O ensaio de flexão por três pontos foi feito em uma máquina de ensaios EMIC com carga de até 20kgf e avanço de 0,50 mm/min e os resultados foram analisados segundo estatística de Weibull. O cálculo da tensão de ruptura (σ) foi realizado por meio de uma expressão modificada para o ensaio de flexão por três pontos (PIORINO; CALLISTER JR., 1990, 1999):

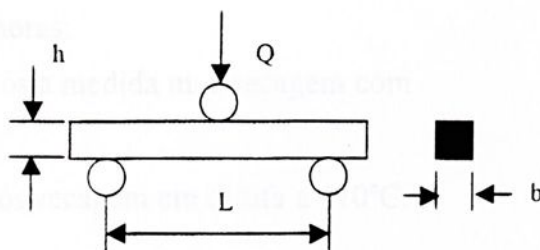
$$\sigma = \frac{3QL}{2bh^2} \quad (16)$$

em que: Q = carga

h = espessura da amostra

b = largura da amostra

L = vão entre os apoios



Os resultados de resistência mecânica foram analisados por meio de estatística de Weibull. Uma forma da equação de Weibull é

$$\ln \left[\ln \left(\frac{1}{1-P} \right) \right] = m [\ln \sigma - \ln \sigma_0] \quad (17)$$

em que P é a probabilidade acumulativa de falha de todos os elementos, σ é a tensão de teste, σ_0 é a tensão característica do material e m é o modulo de Weibull. Valores altos de m são desejáveis pois podem indicar uma faixa restrita de tensões de falha, baixa variância e, conseqüentemente, maior homogeneidade do material.

O teste para determinação da densidade aparente, baseado no princípio de Arquimedes, foi realizado com uma balança semi-analítica de precisão de $\pm 0,001\text{g}$, assumindo que a densidade da água destilada seja $1,00\text{ g/cm}^3$. Esse método permitiu obter também a porosidade aparente.

O cálculo de tais quantidades foi realizado através das seguintes expressões:

$$P_A = \frac{m_u - m_s}{m_u + m_i} \times 100\% \quad (18)$$

$$A_A = \frac{m_u - m_s}{m_s} \times 100\% \quad (19)$$

$$\rho_A = \frac{m_s}{m_u - m_i} \quad (20)$$

em que: P_A = porosidade aparente (%);

A_A = nível de absorção de água (%);

ρ_A = densidade relativa aparente;

m_i = é a massa do material medida após a imersão em água destilada fervente e retirada depois de 24 horas;

m_u = é a massa do material medida após a medida m_i e secagem com um pano levemente umidecido;

m_s = é a massa do material medida após secagem em estufa a 110°C .

Como a densidade relativa foi medida em relação à água, com densidade absoluta de $1,00\text{ g/cm}^3$, a densidade aparente da amostra é igual à densidade relativa medida.



3.4 – ANÁLISE DE MICROESTRUTURA

O estudo da microestrutura é um fator que pode influenciar diretamente na caracterização do material e na sua aplicação como produto final. Esse estudo pode ser feito de uma forma quantitativa pois permite estatisticamente prever o comportamento geral do material ao se determinar os elementos presentes na estrutura interna, sua localização e quantidade, seus tamanhos e formas. A observação e análise destas características, de aspecto tri-dimensional, pode ser feita a partir de imagens bi-dimensionais, utilizando métodos de contagem simples. Este procedimento constitui a base para a *estereologia*, desenvolvida a partir do século XIX (KURZYDLOWSKI; RALPH, 1995).

Quantificar a microestrutura de um material significa aplicar uma técnica de amostragem compatível cuja precisão no resultado geral seja aceitável. Para isto utiliza-se o conceito de modelo probabilístico, com uma função de distribuição discreta dos elementos tomados aleatoriamente. Esta função $F(x)$ pode ser expressa por (KURZYDLOWSKI; RALPH, 1995):

$$F(x) = \frac{N(x)}{N} \quad (21)$$

em que $N(x)$ é o número de elementos de tamanho (em comprimento, área ou volume) x e N é o número total de elementos presentes na amostra. A amostra é um conjunto finito de elementos que representam as características da população de elementos.

Dessa forma, o estudo estatístico das amostras pode ser feito através das seguintes relações:

$$(a) \text{ média - } E(x) = \sum_{i=1}^{i=l} x_i f_i \quad (22)$$

$$(b) \text{ variância - } VAR(x) = \sum_{i=1}^{i=l} |x_i - E(x)|^2 f_i \quad (23)$$

$$(c) \text{ desvio-padrão - } SD(x) = \sqrt{VAR(x)} \quad (24)$$

$$(d) \text{ coeficiente de variação - } CV(x) = \frac{SD(x)}{E(x)} \quad (25)$$

em que f_i representa a frequência com que os elementos ocorrem na amostra.



Uma análise microscópica quantitativa, portanto, deve considerar uma série de características que possam, estatisticamente, descrever a estrutura do material. No entanto, para este trabalho, foram consideradas somente algumas de real relevância para os resultados esperados para este material. Estas características foram denominadas *parâmetros*.

Neste trabalho, a análise microestrutural foi realizada através da utilização de microscópio óptico NIKON EPIPHOT 800, com uma câmera digital PIXERA PROFESSIONAL acoplada, e sub-rotinas computacionais que proporcionaram uma avaliação estatística de maior confiabilidade de características como área, fatores de forma e quantidade dos poros. As imagens assim obtidas foram tratadas através do programa MEDIA CYBERNETICS IMAGE-PRO PLUS 4.5, sendo feitas, para cada amostra, cerca de 30 campos distintos. Com estes recursos, obteve-se uma imagem com melhor resolução espacial. O Apêndice B mostra as etapas de tratamento das imagens através do referido programa.

Para uma melhor verificação da forma e dos contornos dos grãos e dos poros foram feitas algumas imagens em microscópio eletrônico de varredura LEO435 VPI, a uma tensão 15 kV. Problemas como grau de saturação no brilho das imagens capturadas e marcas de descargas elétricas em regiões de contorno (CAMPOS et al., 1999, p.159) foram reduzidas com o controle do nível de tensão aplicada.

Os parâmetros escolhidos foram *área média dos poros, razão de aspecto dos poros e nível de porosidade*. Os dois primeiros itens podem ser utilizados, também, na verificação do processo de densificação e crescimento dos grãos, permitindo inferir características de resistência mecânica, por exemplo.

No terceiro parâmetro, a medida de porosidade é de suma importância para o desenvolvimento do material, uma vez que o controle da quantidade e da geometria desta cerceia um dos objetivos que é a obtenção de estruturas ósseas.

A avaliação da superfície das amostras foi feita através de rotinas computacionais que consideraram as diferenças de níveis de brilho devido às posições ou elevações de cada ponto das imagens obtidas desta superfície.

Para determinar tais elevações, foi usado um *plug-in*, para o programa de domínio público NIH IMAGE J, de reconstrução confocal denominado *Confocal*



depth. Este *plug-in* usa como entrada de dados um conjunto de imagens, denominado *pilha*, extraídas a partir de deslocamentos sucessivos do anel graduado que controla o foco do microscópio. Com a pilha montada, uma matriz de dimensões ímpares percorre as imagens e, para as mesmas coordenadas das diferentes imagens, é calculado um *índice de foco* a partir da expressão

$$i_f = \sum_{i=-xc}^{xc} \sum_{v=-yc}^{yc} [p_v(x-i+(y-v).(width)) - p_c(x+y.(width))] \quad (26)$$

em que p_v e p_c correspondem, respectivamente, ao centro da matriz (p_c) e a vizinhança (p_v), x e y são as coordenadas da posição, em pixels, do centro da matriz em relação à imagem, xc e yc são as coordenadas, em pixels, do centro da matriz em relação à matriz e $width$ é o comprimento da imagem, também em pixels.

O maior valor de i_f determina dois valores de saída de dados:

- o valor de brilho a ser armazenado em uma imagem (*Composite Image*), que tenha todas as regiões em foco identificados pela rotina e
- em qual imagem da pilha está o melhor foco para um mesmo par de coordenadas.

A partir da segunda saída, estabelece-se os valores dos brilhos que corresponderão às elevações, uma vez que a posição na pilha multiplicada pelo deslocamento do anel graduado determina a elevação.

Esta rotina para reconstrução da superfície faz parte da tese de doutoramento de Emerson F. de Lucena e que ainda está sendo aprimorada.

É importante que se saiba que as amostras haviam, previamente, sido condicionadas para realizar-se a microscopia. Cada corpo de prova, após ser sinterizado, teve sua massa medida e foi submetido a um processo de lixamento (lixas de granulação 600, 1000 e 1200) e polimento (pasta de diamante 6, 3 e 1 μm), sendo cada etapa desta acompanhada através de microscópio ótico com baixa resolução a fim de verificar-se possíveis processos de retirada de material por arrancamento ou riscos. Além disso, entre as etapas foram feitas limpezas da superfície dos corpos de prova utilizando água destilada, álcool e imersão em detergente em dispositivo de ultra-som.

Foi necessário, nesta etapa, a confecção de um acessório que permitisse manipular o corpo de prova diminuindo a possibilidade de algum dano maior à superfície de análise (Apêndice C).

Após a etapa de polimento, os corpos de prova foram atacados termicamente a uma temperatura de 850 e 1100°C, durante aproximadamente uma hora de patamar, com uma taxa de aquecimento de 3°C/min. Este procedimento tornou os contornos dos grãos mais visíveis, facilitando o processamento das imagens.

3.5 – MEDIDAS DE ÂNGULO DE CONTATO

A verificação do caráter hidrofílico, fator importante na verificação da possibilidade de produzir material para implantes ou substituição de órgãos, foi realizada através de medidas de ângulo de contato em um goniômetro RAMÉ-HART modelo 100. Este caráter, ligado à capacidade de absorção e/ou adsorção dos materiais, é definido como *molhabilidade* destes e pode ser alterado de acordo com a rugosidade da superfície em estudo, como foi visto no capítulo 2.

As Figuras 8a e 8b mostram gotas de água deionizada sobre superfícies com caráter mais hidrofóbico e com caráter mais hidrofílico.

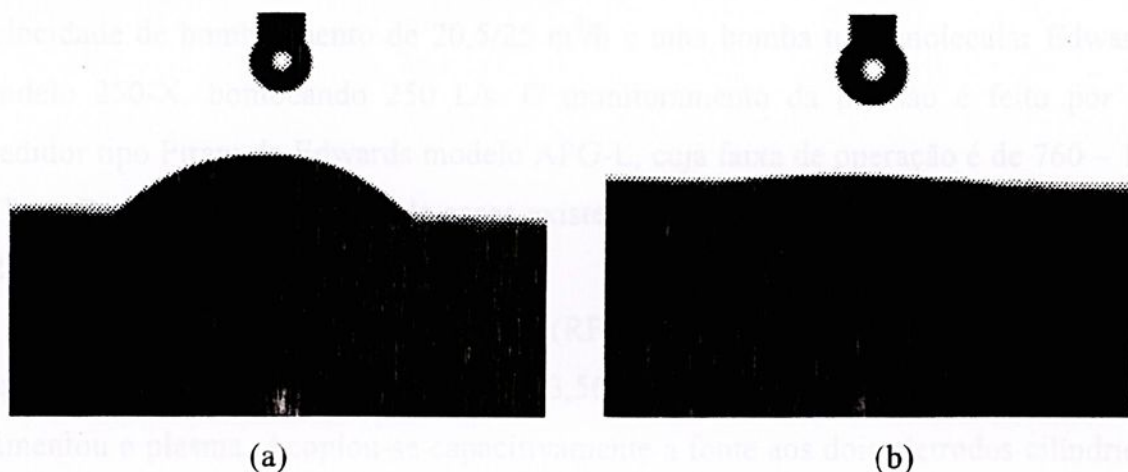


Figura 8 – Gota de água deionizada sobre uma superfície com caráter (a) mais hidrofóbico e (b) mais hidrofílico.

Observa-se que quanto maior o caráter hidrofóbico do material, menor é o espalhamento de líquido sobre a superfície e, conseqüentemente, maior é o valor do

ângulo de contato. Para algumas bio-cerâmicas, um caráter hidrofóbico grande é indesejável pois pode levar à formação de um pólo concentrador e proliferador de bactérias e outros microorganismos nocivos.

A verificação dos valores de energia de superfície foi realizada no mesmo goniômetro, pela comparação dos valores de ângulo de contato com água de-ionizada e di-iodometano (2ICH_3).

Posteriormente, as amostras de TiO_2 prensadas uniaxialmente foram submetidas a tratamento a plasma a fim de verificar alterações na molhabilidade do material. Nesta etapa foi utilizado um reator construído em aço inoxidável, como mostra a Figura 9. Segundo Lucena et al. (1998), as paredes internas do reator, cujas medidas são 210 mm de diâmetro e 225 mm de altura, receberam um acabamento espelhado, com a finalidade de facilitar a limpeza e reduzir depósito de partículas que possam se desprender e contaminar experimentos posteriores. O equipamento contém oito entradas para adaptação de outros instrumentos de controle e monitoração. O plasma pode ser gerado pelo campo elétrico existente entre os eletrodos, de diâmetro 89 mm, que permitem ajustar a separação entre eles.

Acoplado ao reator, existe um sistema de bombeamento composto por duas bombas mecânicas de duplo estágio Edwards E2M18, 50/60Hz e 220V, com velocidade de bombeamento de $20,5/25 \text{ m}^3/\text{h}$ e uma bomba turbomolecular Edwards, modelo 250-X, bombeando 250 L/s. O monitoramento da pressão é feito por um medidor tipo Pirani da Edwards modelo APG-L, cuja faixa de operação é de $760 - 10^{-4} \text{ mTorr}$. Para controle de fluxo de gases existem válvulas agulha e fluxômetros modelo 825 da Edwards.

Uma fonte de radiofrequência (RF) Tokio-Power modelo RF-300, com capacidade de operação de 0 a 300W, 13,56 MHz e indicador de potência refletida, alimentou o plasma. Acoplou-se capacitivamente a fonte aos dois eletrodos cilíndricos de placas paralelas para gerar o plasma.

Nitrogênio gasoso foi inserido dentro da câmara do reator, a uma pressão de 100mTorr, sendo o plasma gerado pela fonte de RF a uma frequência de 13,56MHz e potência de 50 W. O tempo de aplicação do plasma foi de aproximadamente 3 minutos.

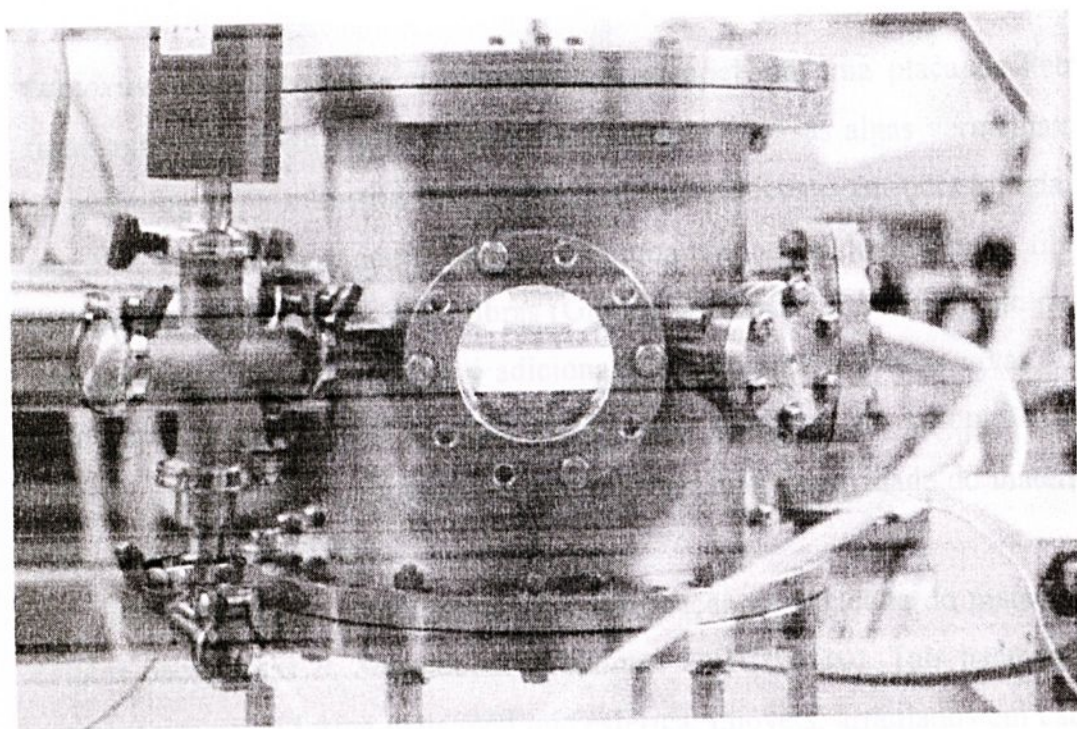


Figura 9 – Reator de processamento a plasma em operação – Laboratório de Plasmas-UNESP, campus de Guaratinguetá.

Após o tratamento a plasma, as amostras foram novamente caracterizadas quanto ao seu ângulo de contato e energia de superfície. Esta caracterização foi realizada por meio de medidas imediatamente após o tratamento a plasma e no decorrer do tempo, em um intervalo total de 21 dias. Este experimento verificou as possíveis mudanças introduzidas nas energias do material devido a aplicação do plasma e que podem alterar o desempenho do material em aplicações específicas.

3.6 – ANÁLISE DE BIOCOMPATIBILIDADE

Em 1976, a US Food and Drug Administration (FDA) editou uma série de normas e testes para a caracterização e uso de materiais a serem utilizados em seres humanos. Dentro desta perspectiva, como já citado anteriormente, diversos testes garantem a utilização de biomateriais e as possíveis alterações que provocam no organismo humano.

Normalmente, a bateria de testes inicia-se com os *in vitro*, verificando primeiramente a atividade toxicológica do elemento. Um desses, denominado *teste*

citotóxico agar, consiste em colocar-se o material em uma placa de Petri com um filme agar, que é um líquido espesso extraído de diversas algas vermelhas, usado em microbiologia, na indústria de alimentos, de cosméticos e em odontologia (Larousse, pág.27 – 643). O conteúdo é coberto com uma monocamada de células fibroblásticas, responsáveis pela formação de fibras (Grande Dicionário Larousse Cultural da Língua Portuguesa, 1999, pág. 429) e é adicionado um corante e células vivas. Cerca de 24 horas após a adição das células, ocorre uma mudança da coloração indicando a “morte” das células. A contagem destas indica o grau de toxicidade do material (LUIGI; PELUSO; DAVIS, 1996).

Neste trabalho, optou-se fazer a verificação da toxicidade do material utilizando células bacterianas *B. Streptococcus mutans* (ATCC1410). Tais bactérias são cocos gram-positivos de forma mais oval que esférica, imóveis, arranjados em cadeias curtas ou médias e formadores de colônias de 1-2 mm de diâmetro, convexas e opacas. Sintetizam polissacarídeos extensos, como dextranos ou levanos, a partir da sacarose e contribuem significativamente para a gênese das cáries dentárias. Competem antagonicamente com microorganismos periodontopatogênicos e podem estar associados com abscessos que acometem os tecidos periodontais, bem como lesões endopério, onde o gênero *Streptococcus* é o predominante.

Para esta verificação foi preparado um *Ágar Mitis Salivarius Bacitracina Sacarose (MSBS)*, com a seguinte constituição:

Peptona	20,00 g
Glicose	1,00 g
Sacarose	5,00 g
Fosfato dipotássico	4,00 g
Azul tripan	0,075 g
Cristal Violeta	0,0008 g
Ágar	15,00 g
Água destilada q.s.p.	1000 mL
pH final	7,0

O meio foi preparado suspendendo 90g deste em 1 litro de água destilada acrescida de 150g/L de sacarose, sendo aquecido em banho-maria até dissolver o ágar,

autoclavado a 121°C por 15 minutos e esfriando até 50-55°C. Foi adicionado a solução de bacitracina esterilizada por filtração a fim de obter concentração 3,3 mg/mL. As cerâmicas, então, foram inseridas no meio permanecendo neste por 48 horas.

A verificação da característica de esterilização das cerâmicas de TiO₂ foi realizada da seguinte forma:

- primeiramente, as amostras foram limpas e esterilizadas, utilizando-se álcool e colocando-as em uma estufa a 200°C durante duas horas;
- posteriormente, as amostras foram colocadas em uma cultura contendo *Escherichia coli* (Figura 10). Estas amostras foram acomodadas em um recipiente cujas paredes internas estavam totalmente escurecidas. Todo o conjunto foi mantido em um ambiente com temperatura controlada (37°C), durante 24 horas;

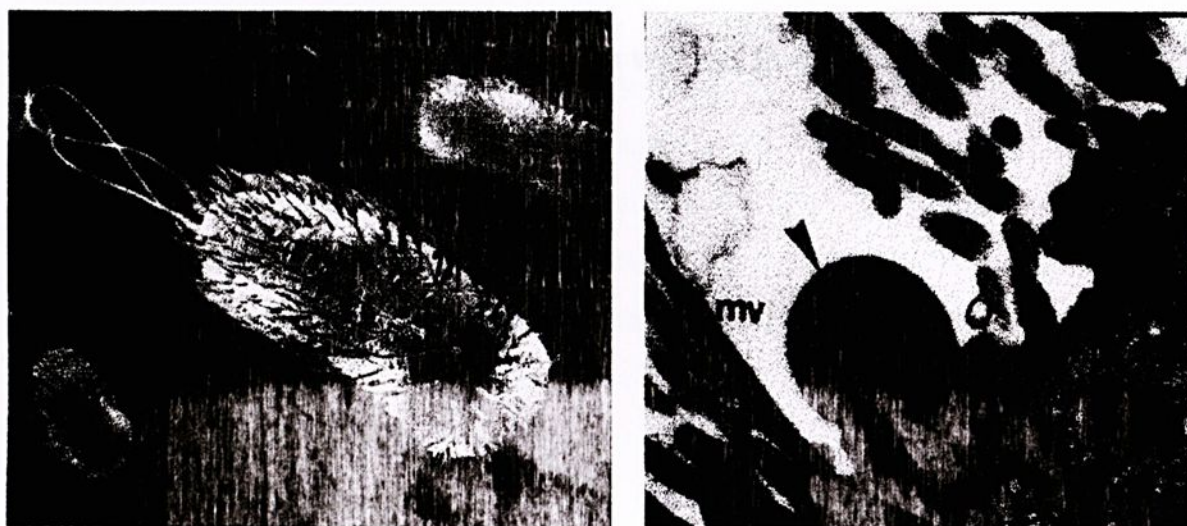


Figura 10 – (a) bactéria *Escherichia coli*, responsável, por exemplo, por processos de diarreia infantil que podem levar à morte. Observe que esta bactéria possui uma cauda, que gira, impulsionada por componentes biológicos de escala nanométrica (Scientific American, 2002, p.35). (b) a mesma bactéria aderida à parede do intestino (Revista da FAPESP, 2002, p.44).

As amostras foram retiradas do recipiente e expostas à radiação ultravioleta provinda de uma lâmpada de vapor de mercúrio, alimentada por uma fonte 220V, como mostra o esquema da Figura 11. Foram realizadas, em intervalos de 15 min, contagens de unidades de formação de colônias (UFC) de bactérias.

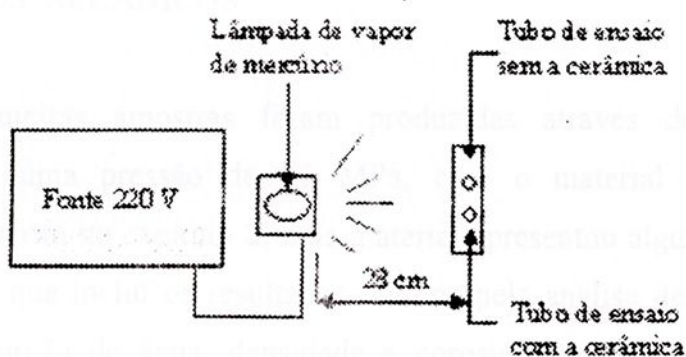


Figura 11 – Esquema do experimento para verificação da característica de esterilização das cerâmicas de TiO_2 .

CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1- ENSAIOS MECÂNICOS

As primeiras amostras foram produzidas através de prensagem uniaxial, utilizando-se uma pressão de 40 MPa, com o material preparado previamente conforme descrito no capítulo 2. Este material apresentou alguns resultados mostrados na Tabela 3, que inclui os resultados obtidos pela análise de rugosidade superficial, nível de absorção de água, densidade e porosidade aparentes. A densidade do pó cerâmico de TiO_2 era de $4,38 \text{ g/cm}^3$, obtido por picnometria por hélio.

Entretanto, como a finalidade deste trabalho é a produção de componentes com determinados graus de porosidade, houve a necessidade de se encontrar um meio de se controlar o nível desta porosidade, sem que houvesse um prejuízo grande para os requisitos de resistência do material. Dessa forma, surgiu a idéia de se adicionar óxido de alumínio (*alumina* - Al_2O_3) que funcionaria como regulador do nível de porosidade, permitindo ainda uma forte ligação entre suas partículas e as do dióxido de titânio.

Optou-se por variar a quantidade em massa (%) de Al_2O_3 , de densidade absoluta $3,98 \text{ g/cm}^3$, e verificar seu comportamento mecânico. Os resultados são mostrados na Figura 12, que apresenta os diagramas de Weibull para as porcentagens de Al_2O_3 utilizadas e para o TiO_2 puro.

Verificou-se, pois, que a inclusão de alumina produziu níveis de porosidade devido, possivelmente, à diferença das temperaturas de sinterização entre esta e a do TiO_2 . Contudo, houve uma perda de resistência mecânica, necessariamente em função de tal nível de porosidade. É importante ressaltar que, conforme verificado na Tabela 3, existe um valor em quantidade percentual de alumina, em torno de 15%, que obtém-se um valor de resistência mecânica maior entre as amostras de TiO_2 + alumina.

É interessante notar também que, a despeito de maiores índices de porosidade, houve um melhor desempenho quanto a sua homogeneidade, possivelmente devido aos grãos de alumina que “ancoraram” o crescimento dos grãos de dióxido de titânio.

Outra possível consequência dessa diferença de desenvolvimento entre os grãos de alumina e TiO_2 é evidenciada na rugosidade superficial, em que o aumento do teor

de alumina na amostra produz superfícies mais rugosas e, conseqüentemente, com possibilidades aumento na hidrofobicidade do material.

Tabela 3 – Resultados de amostras de TiO_2 prensadas uniaxialmente e sinterizadas a 1450°C (* é a razão entre a densidade aparente e a densidade teórica).

Propriedade	TiO_2	$\text{TiO}_2 + 5\% \text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{TiO}_2 + 10\% \text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{TiO}_2 + 15\% \text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{TiO}_2 + 20\% \text{Al}_2\text{O}_3$
Redução após a queima(%)	12,80	12,40	9,00	10,00	11,40
Densidade aparente (g/cm^3)	4,01	3,99	3,96	3,94	3,74
Porosidade aparente (%)	0,26	2,33	2,63	3,15	5,94
Nível de absorção de água (%)	0,040	0,58	0,66	0,80	1,59
Rugosidade superficial parâmetro R_a (μm)	1,67	2,02	1,91	1,87	3,39
Rugosidade superficial parâmetro R_t (μm)	14,13	17,45	17,73	17,90	28,03
Rugosidade superficial parâmetro R_{3z} (μm)	1,10	3,33	2,40	3,40	5,15
Densificação* (%)	94,40	93,90	93,20	92,70	88,00
Módulo de Weibull	14,60	7,90	12,70	13,00	14,70
σ_0 (MPa)	177,1	20,70	27,10	28,00	18,50
σ_{50} (MPa)	171,1	19,50	26,40	26,90	17,90
Área específica (m^2/g)	1,17	0,24	0,22	0,12	0,018

O aumento na quantidade percentual de poros altera o grau de densificação da amostra, tornando-a menos resistente a impactos, embora ainda seja mais homogêneo que o produzido somente com dióxido de titânio.

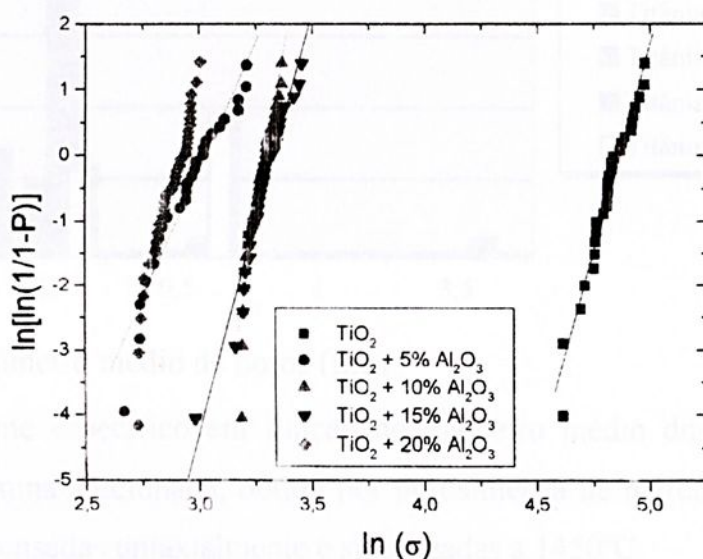


Figura 12 – Diagramas de Weibull para amostras de TiO_2 prensadas uniaxialmente a 40 MPa e sinterizadas a 1450°C com e sem a adição de Al_2O_3 .

As medidas feitas por porosimetria de mercúrio apresentaram os seguintes resultados, mostrados na Figura 13 e 14:

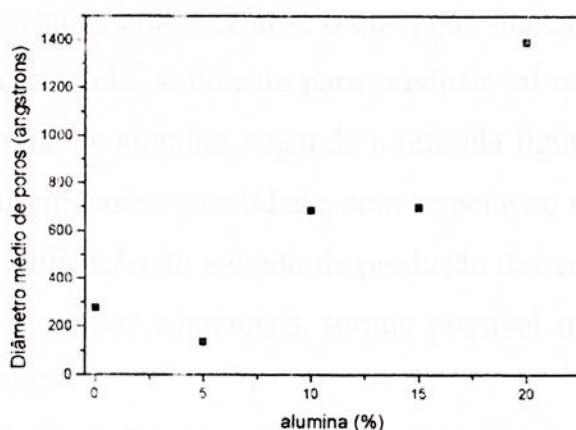


Figura 13 – Diâmetro médio dos poros em função do percentual de alumina adicionado, obtido por porosimetria de mercúrio, de amostras de TiO_2 prensadas uniaxialmente e sinterizadas a 1450°C .

Volume específico (cm^3/g)

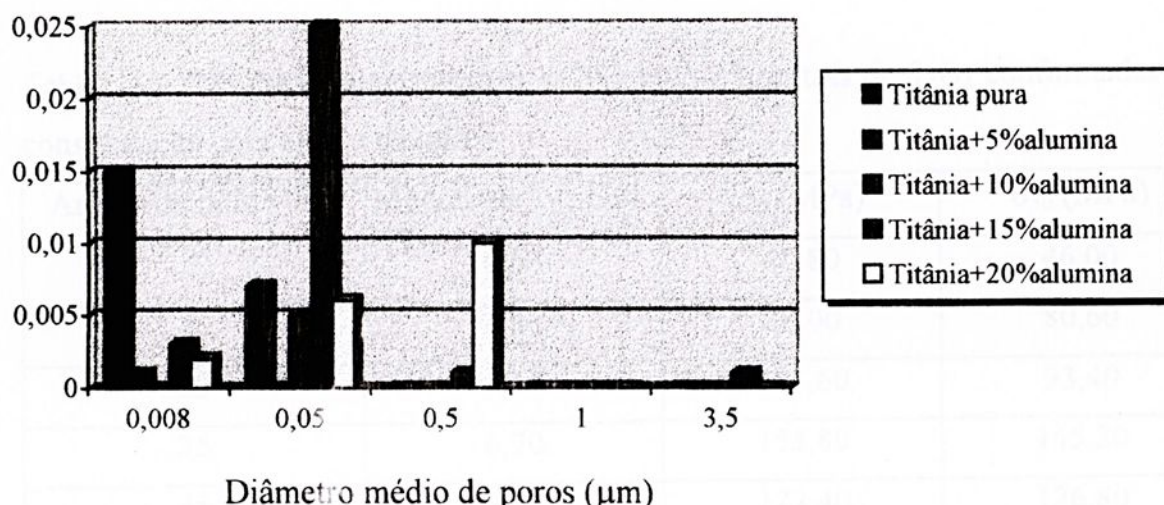


Figura 14 – Volume específico em função do diâmetro médio dos poros, para os percentuais de alumina adicionada, obtido por porosimetria de mercúrio, de amostras de TiO_2 (titânia) prensadas uniaxialmente e sinterizadas a 1450°C .

Na Figura 13, pode-se verificar que o aumento do percentual de alumina foi responsável pelo aumento do diâmetro médio dos poros, o que reforça a idéia da utilização desta para controle do nível de porosidade e forma dos poros.

Em termos de volume de poros, a Figura 14 mostra um maior valor para um diâmetro médio de, aproximadamente, $0,25\mu\text{m}$, o que pode indicar uma *saturação* na quantidade de alumina adicionada, suficiente para produzir tal quantidade de poros. Acima desse valor percentual de alumina, segundo a referida figura, surgem poros de diâmetro médio maior mas em menor quantidade, com respeito ao volume.

Posteriormente, a modificação do método de produção das cerâmicas, utilizando agora a consolidação com amidos comerciais, tornou possível uma recuperação no valor da resistência mecânica.

A utilização do amido de milho como ligante e agente formador de poros possui uma estreita relação com a resistência mecânica do material. Portanto, a quantidade em massa do amido, bem como a característica de perda de massa da amostra, influenciaram diretamente nas propriedades do material, como mostram as Tabelas 4 e 5 e a Figura 15.

Esta relação permite verificar e adaptar os tipos de cerâmica de TiO_2 para as variadas aplicações, dependendo do tipo de solicitação ao qual o elemento está sujeito.

Tabela 4 – Resultados da estatística de Weibull – amostras de TiO_2 conformadas por consolidação com amido de milho

Amido de milho (%)	Módulo de Weibull	σ_0 (MPa)	σ_{50} (MPa)
5	8,00	48,80	46,00
15	4,80	88,00	80,60
25	5,10	101,60	93,40
35	6,70	155,80	145,20
45	9,10	122,40	126,80

Tabela 5 – Resultados dos ensaios e testes em amostras de TiO_2 produzidas através de conformação por consolidação com amido de milho

Propriedade	TiO_2 + 5% amido	TiO_2 + 15% amido	TiO_2 + 25% amido	TiO_2 + 35% amido	TiO_2 + 45% amido
Retração após a queima (%)	11,40	12,70	14,90	17,30	21,90
Densidade aparente (g/cm^3)	3,85	3,57	3,27	2,90	2,56
Porosidade aparente (%)	4,31	7,35	13,69	29,20	37,70
Absorção de água (%)	1,22	2,05	4,20	10,10	14,70
Rugosidade superficial $R_a(\mu\text{m})$	0,91	2,07	2,09	2,01	2,14
Rugosidade superficial $R_{32}(\mu\text{m})$	1,30	1,27	1,15	1,93	2,14
Rugosidade superficial R_t (μm)	6,93	15,88	12,78	8,58	16,16
Densificação (%)	90,60	84,00	76,90	68,20	60,20
Área específica (m^2/g)	0,087	1,15	0,26	1,22	0,20

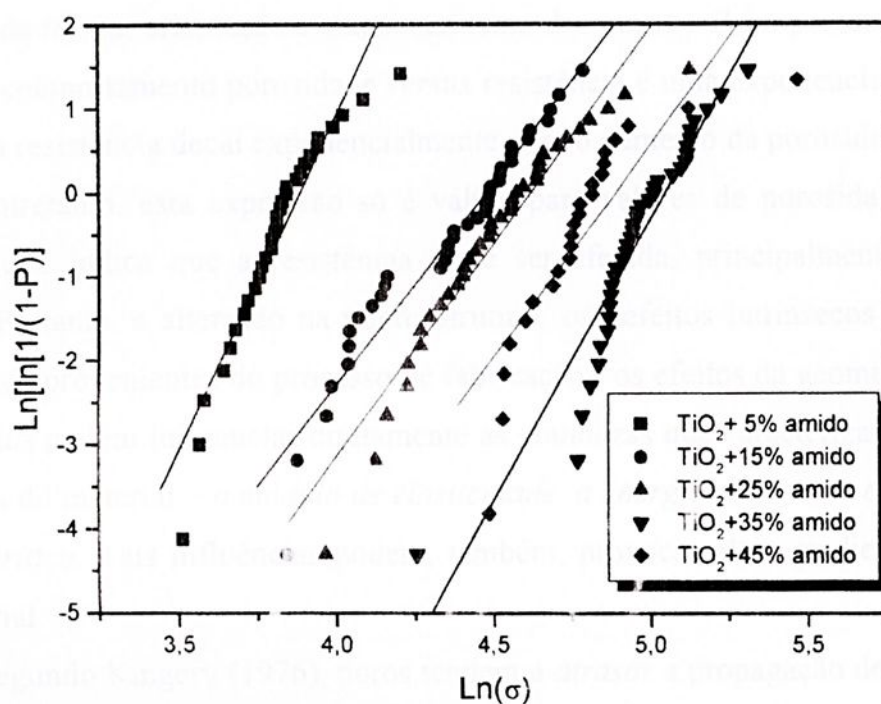


Figura 15 – Diagramas de Weibull das amostras obtidas através de conformação por consolidação com amido de milho, com percentuais distintos de adição do ligante. As amostras foram sinterizadas a 1450°C.

Os maiores valores de rugosidade superficial das amostras conformadas por amido, em relação às prensadas uniaxialmente, podem proporcionar um maior recobrimento celular no órgão / osso implantado uma vez que permite uma melhor ancoragem destes elementos. Apesar disso, é importante ressaltar que o caráter hidrofílico foi prejudicado com esta maior rugosidade, fato que foi confirmado com um maior ângulo de contato medido, que será visto no próximo item.

Observa-se, ainda, que existe um aumento da resistência mecânica com o aumento do nível de porosidade, o que contraria algumas teorias. Segundo Cairo (1990) e Piorino Neto (1990), a resistência mecânica decai com o aumento do nível de porosidade, devido à existência de pequenas trincas, que atuam como concentradores de tensão no caso de materiais frágeis, como os materiais cerâmicos.

Ao se utilizar a equação de Knudsen,

$$\sigma = \sigma_0 \cdot e^{-bP} \quad (27),$$

em que σ_0 é a resistência mecânica com porosidade zero, b é uma constante que depende da forma, orientação e empacotamento dos poros e P é a porosidade, verifica-se que o comportamento porosidade *versus* resistência é uma exponencial decrescente, ou seja, a resistência decai exponencialmente com o aumento da porosidade.

Entretanto, esta expressão só é válida para valores de porosidade entre 20 e 50%, o que indica que a resistência pode ser afetada, principalmente, por outros fatores. Portanto, a alteração na microestrutura, os defeitos intrínsecos do material e extrínsecos provenientes do processo de fabricação, os efeitos da geometria dos poros e dos grãos podem influenciar diretamente as grandezas que caracterizam a resistência mecânica do material – o *módulo de elasticidade*, a *energia de fratura* e o *tamanho do defeito crítico*. Tais influências podem, também, provocar altos gradientes de tensão no material.

Segundo Kingery (1976), poros tendem a *atrasar* a propagação de trincas pois a tensão que as produz cai rapidamente de altos valores na superfície para baixos valores no interior do material. Este fato, associado à geometria dos grãos, pode ter produzido o efeito de aumento de resistência com o aumento do nível de porosidade, quando do ensaio de flexão por três pontos. A avaliação mais detalhada pode ser feita com o estudo da superfície da fratura, fato que não foi explorado nesse trabalho pois o objetivo deste era a produção de uma biocerâmica.

Outra característica observada diz respeito ao aumento no nível de absorção de água com o respectivo aumento no nível de porosidade. Isto permite supor que, no caso de implantes ósseos, possa haver transporte de material orgânico e desenvolvimento de células osteoblásticas de uma forma mais intensa e uniforme, pela utilização de níveis adequados de porosidade. A distribuição da porosidade, com respeito ao volume de poros e diâmetro médio destes, em relação à quantidade de amido de milho adicionado, é mostrada nas Figuras 16 e 17. Nesse caso, observa-se que o maior valor em volume de poros encontra-se justamente com a quantidade de amido de 35%, coincidindo com o maior valor da resistência à ruptura. Este fato reforça a hipótese de a forma dos poros ter influência decisiva nos valores de resistência do material.

No item subsequente, a discussão sobre a microestrutura apresentará mais subsídios para a análise das propriedades mecânicas aqui descritas.

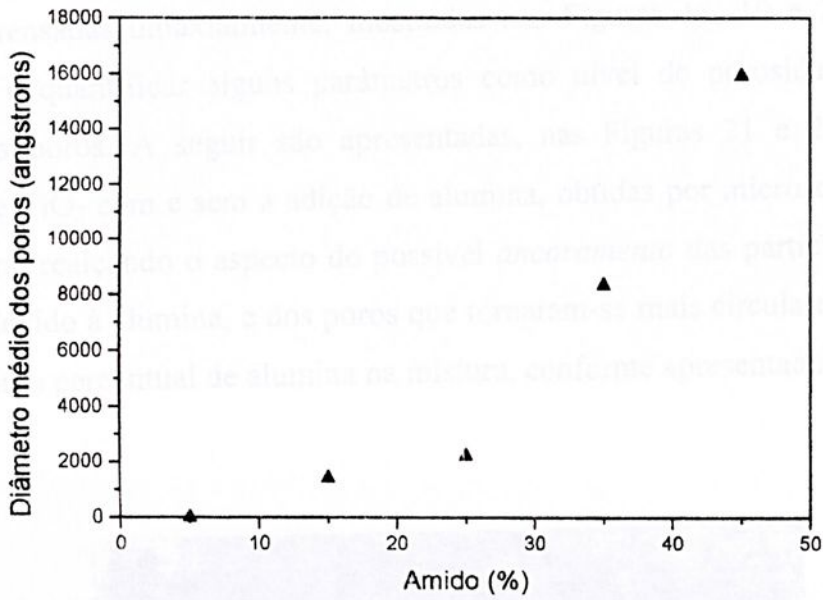


Figura 16 – Diâmetro médio dos poros em função do percentual de amido adicionado para amostras de TiO_2 conformadas por consolidação com amido de milho e sinterizadas a 1450°C .

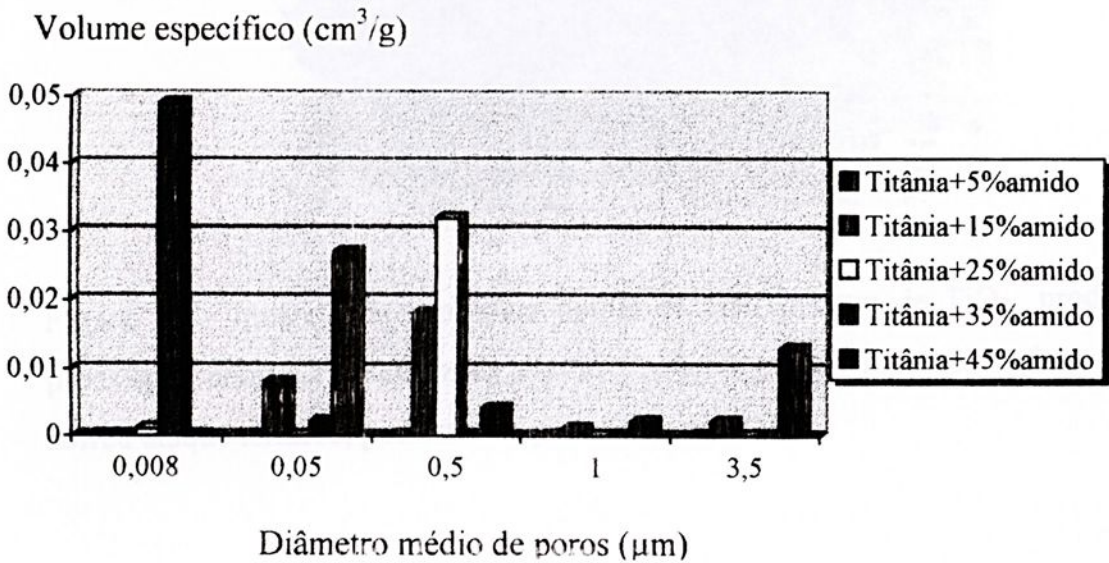


Figura 17 – Volume específico em função do diâmetro médio dos poros para amostras de TiO_2 (titânia) conformadas por consolidação com amido de milho e sinterizadas a 1450°C .

4.2- ANÁLISE DA MICROESTRUTURA

As imagens obtidas por microscopia óptica das superfícies polidas das amostras de TiO_2 , prensadas uniaxialmente, mostradas nas Figuras 18, 19 e 20, permitiram determinar e quantificar alguns parâmetros como nível de porosidade e razão de aspecto dos poros. A seguir são apresentadas, nas Figuras 21 e 22, imagens de amostras de TiO_2 com e sem a adição de alumina, obtidas por microscopia eletrônica de varredura, realçando o aspecto do possível *ancoramento* das partículas de dióxido de titânio devido à alumina, e dos poros que tornaram-se mais circulares à medida que se aumentou o percentual de alumina na mistura, conforme apresentado na Figura 23.



Figura 18 – Imagem da superfície polida de uma amostra de TiO_2 produzida por prensagem uniaxial e sinterizada a 1450°C , obtida por microscopia óptica. A amostra sofreu ataque térmico, posterior ao polimento, a 1100°C .

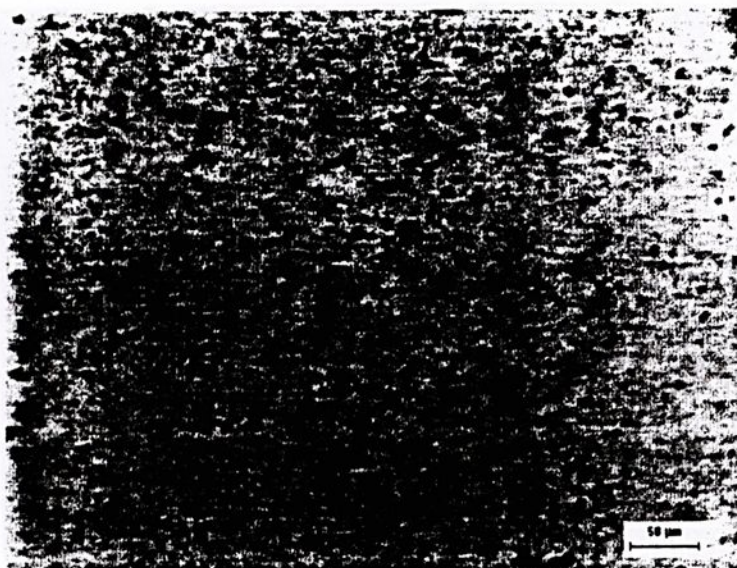


Figura 19 – Imagem da superfície polida de uma amostra de $\text{TiO}_2 + 5\%$ de Al_2O_3 produzida por prensagem uniaxial e sinterizada a 1450°C , obtida por microscopia óptica. A amostra sofreu ataque térmico, posterior ao polimento, a 1100°C .



Figura 20 – Imagem da superfície polida de uma amostra de $\text{TiO}_2 + 20\%$ de Al_2O_3 produzida por prensagem uniaxial e sinterizada a 1450°C , obtida por microscopia óptica. A amostra sofreu ataque térmico, posterior ao polimento, a 1100°C .

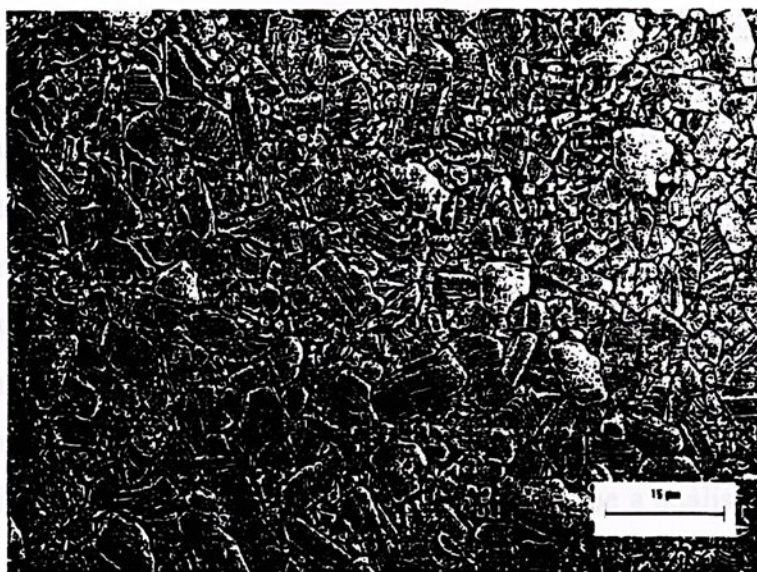


Figura 21 – Imagem da superfície polida de uma amostra de TiO_2 , produzida através de prensagem uniaxial e sinterizada a 1450°C , obtida por microscopia eletrônica de varredura. A amostra sofreu ataque térmico a 1100°C .

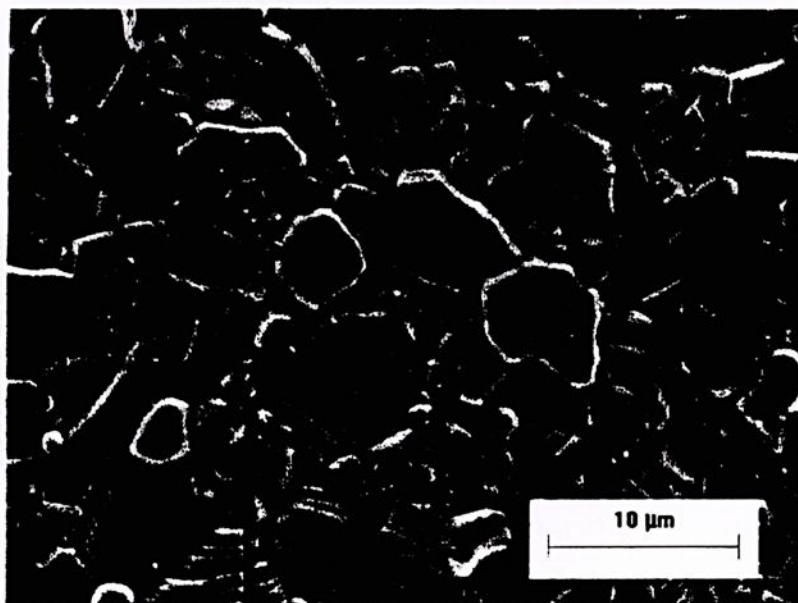


Figura 22 – Imagem da superfície polida de uma amostra de $\text{TiO}_2 + 15\% \text{Al}_2\text{O}_3$, produzida através de prensagem uniaxial e sinterizada a 1450°C , obtida por microscopia eletrônica de varredura. A amostra sofreu ataque térmico a 1100°C .

Os dados obtidos através da análise das imagens são apresentadas nos gráficos das Figuras 23 e 24. A redução na *razão de aspecto*, que é a razão entre a maior e a menor dimensão do elemento, reafirma a maior circularidade dos poros, fato que pode indicar uma melhor distribuição das partículas e maior homogeneidade do material. Isto pode ser verificado na Tabela 3.

A verificação do nível de porosidade por microscopia óptica confirmou o aumento da quantidade percentual de poros com o aumento da quantidade de alumina. A diferença obtida pelos dois métodos – microscopia óptica e ensaio de balança analítica/ experimento de Arquimedes – deve-se ao fato que a análise por microscopia óptica é feita sobre uma área determinada, enquanto que no experimento de Arquimedes, leva-se em conta o percentual de poros que podem ser preenchidos com líquido de teste (nesse caso, água destilada), em relação ao volume da amostra. Contudo, o caráter de aumento do percentual de poros com o de alumina foi mantido nos dois métodos. A alumina, portanto, pode ser utilizada para controlar o nível de porosidade de cerâmicas de TiO_2 .

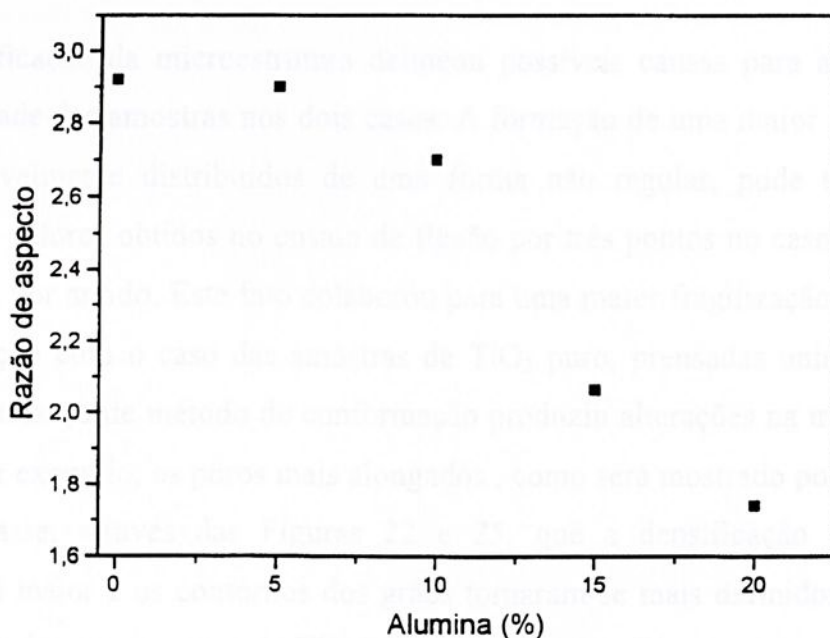


Figura 23– Razão de aspecto dos poros em função do percentual de alumina obtida a partir de amostras de TiO_2 , com e sem a adição de alumina, sinterizadas a 1450°C .

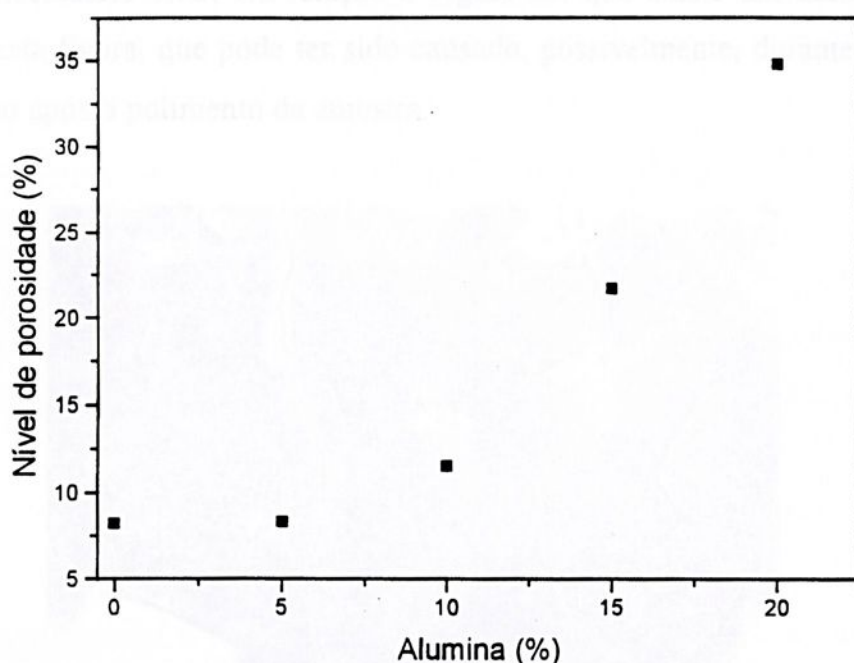


Figura 24 – Nível de porosidade em função do percentual de alumina obtida a partir de amostras de TiO_2 , com e sem a adição de alumina, sinterizadas a 1450°C .

A verificação da microestrutura delineou possíveis causas para a diferença na homogeneidade das amostras nos dois casos. A formação de uma maior quantidade de poros, possivelmente distribuídos de uma forma não regular, pode ter causado a variação nos valores obtidos no ensaio de flexão por três pontos no caso das amostras conformadas por amido. Este fato colaborou para uma maior fragilização das amostras em comparação com o caso das amostras de TiO_2 puro, prensadas uniaxialmente. A opção por mudança de método de conformação produziu alterações na microestrutura, tornando, por exemplo, os poros mais alongados, como será mostrado posteriormente.

Observa-se, através das Figuras 22 e 25, que a densificação das amostras prensadas foi maior e os contornos dos grãos tornaram-se mais definidos. Na Figura 26, a imagem de uma amostra de TiO_2 , conformada com 5%, em massa, de amido de milho e obtida por microscopia óptica, permite observar a dispersão de poros no campo observado.

Faz-se necessário citar, em relação à Figura 25, que existe um defeito (*trinca*) observável nesta figura, que pode ter sido causado, possivelmente, durante a etapa de ataque térmico após o polimento da amostra.



Figura 25 – Imagem da superfície polida de uma amostra de TiO_2 , produzida através de conformação por amido de milho (5%), obtida por microscopia eletrônica de varredura. A amostra sofreu ataque térmico após polimento a 1100°C .

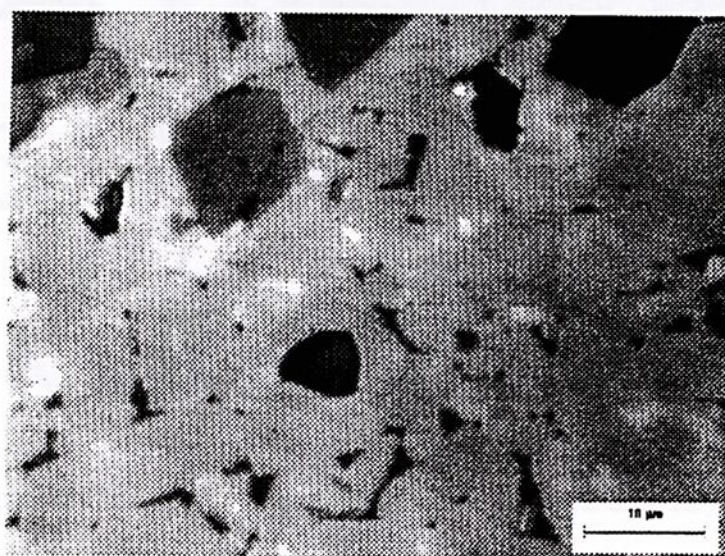


Figura 26 – Imagem da superfície polida de uma amostra de TiO_2 , produzida através de conformação por amido de milho (5% em massa), obtida por microscopia óptica. A amostra sofreu ataque térmico após polimento a 1100°C .

Nas Figuras 28 a 30, são apresentadas imagens de amostras de TiO_2 obtidas por microscópio óptico. As quantidades de amido utilizadas foram 5, 15, 25, 35 e 45%, em massa. A variação da quantidade de amido adicionado produziu alterações na quantidade e forma dos poros e, conseqüentemente, modificou as características mecânicas da amostra. É importante frisar que a análise da superfície através de técnicas de microscopia é feita através de dados estatísticos, como feito nesse trabalho. As imagens apresentadas nessas figuras citadas servem somente para ilustrar os resultados obtidos na análise de 20 a 30 campos distintos por amostra, utilizando-se microscopia óptica.

A Tabela 6 apresenta a comparação de alguns resultados obtidos por microscopia óptica para amostras de dióxido de titânio, sem a inclusão de alumina, prensadas uniaxialmente e conformadas com 5% em massa de amido de milho.



Figura 27 – Imagem da superfície polida de uma amostra de TiO_2 , produzida através de conformação por amido de milho (15% em massa), obtida por microscopia óptica. A amostra sofreu ataque térmico após polimento a 1100°C .

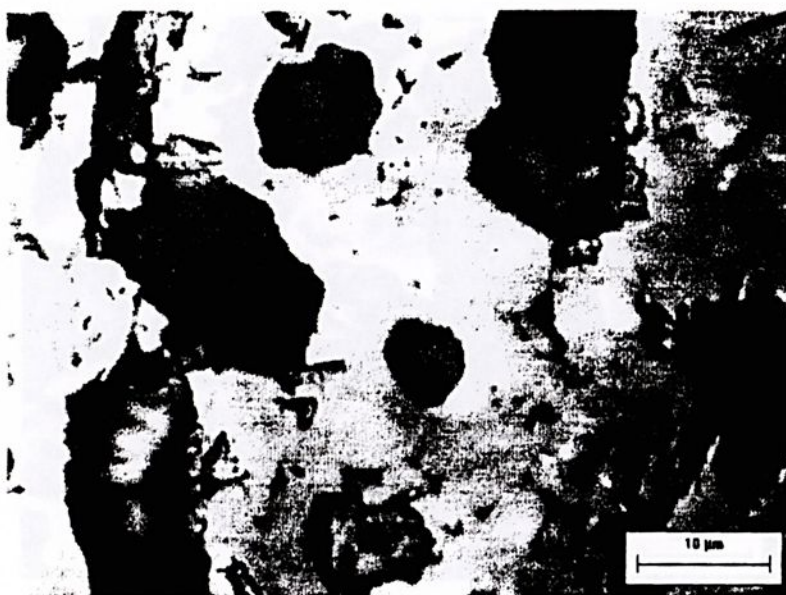


Figura 28 – Imagem da superfície polida de uma amostra de TiO_2 , produzida através de conformação por amido de milho (25% em massa), obtida por microscopia óptica. A amostra sofreu ataque térmico após polimento a 1100°C .

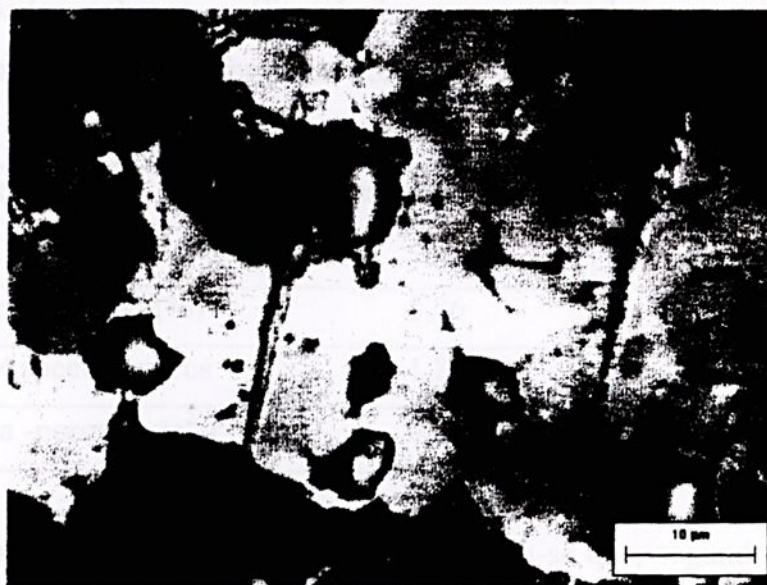


Figura 29 – Imagem da superfície polida de uma amostra de TiO_2 , produzida através de conformação por amido de milho (35% em massa), obtida por microscopia óptica. A amostra sofreu ataque térmico após polimento a 1100°C .

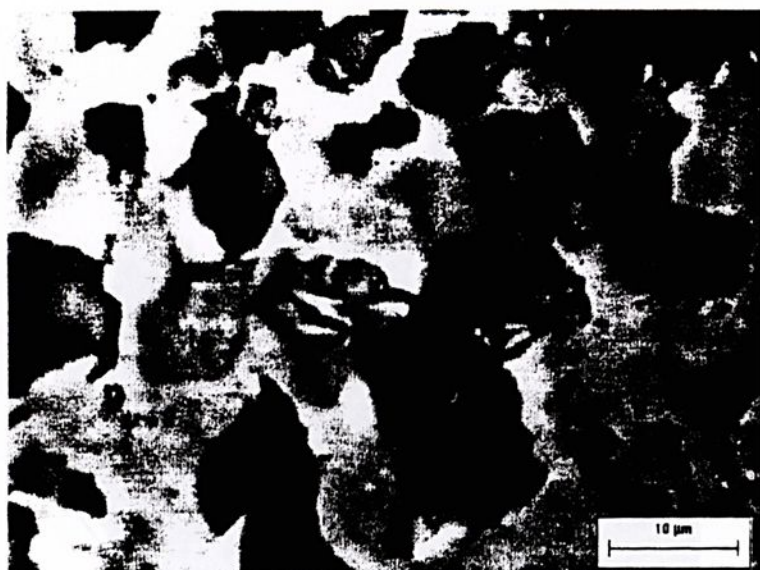
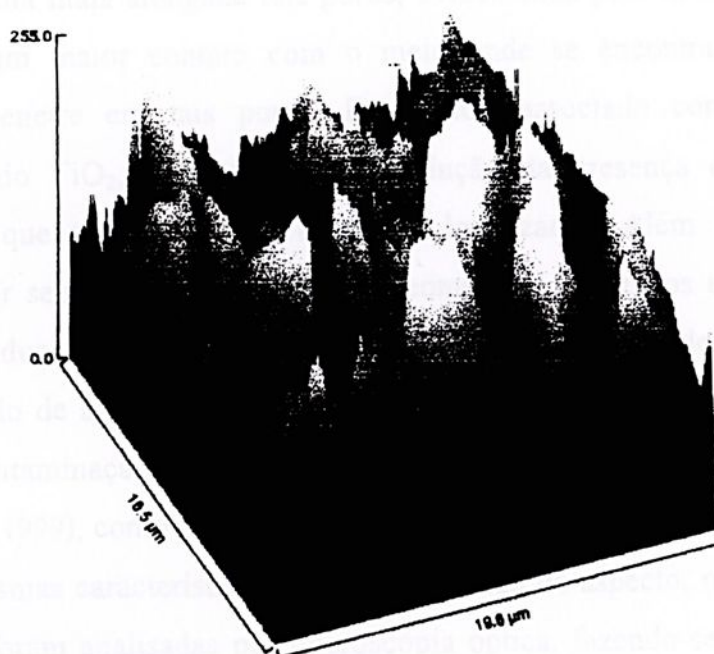


Figura 30 – Imagem da superfície polida de uma amostra de TiO_2 , produzida através de conformação por amido de milho (45% em massa), obtida por microscopia óptica. A amostra sofreu ataque térmico após polimento a 1100°C .

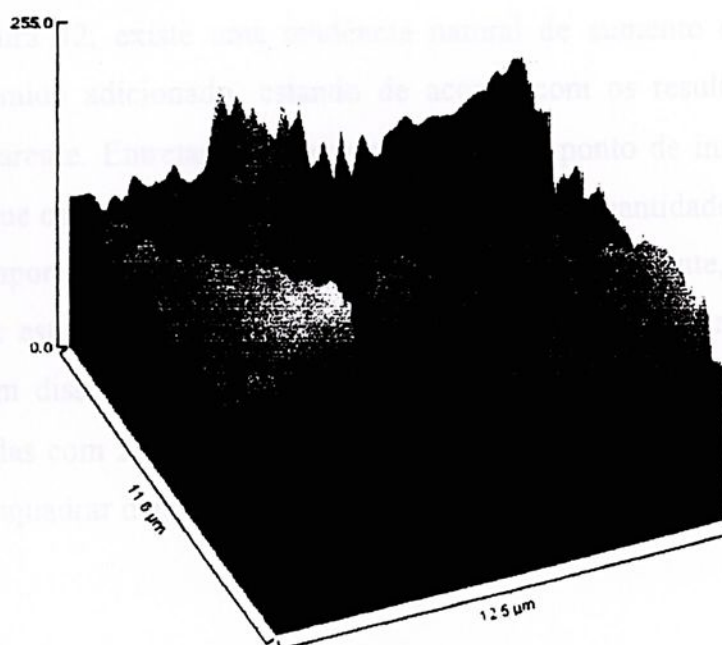
Tabela 6 – Dados sobre a análise de imagens realizada com amostras de TiO_2 prensadas uniaxialmente e conformadas com 5% de amido de milho

Descrição	Prensagem uniaxial	Conformação com amido de milho (5% em massa)
Nível de porosidade (%)	8,76	12,3
Razão de Aspecto - poros	1,89	2,55
Área média -poros (μm^2)	0,56	1,83

Em termos de rugosidade do material, observou-se que, segundo as Tabelas 3 e 5, a modificação do processo de fabricação ou a adição de outro componente (nesse caso, a alumina) influenciou diretamente no resultado da microscopia óptica. Este resultado pode ser exemplificado através das Figuras 31a e 31b em que foi feita uma reconstrução computadorizada da superfície de duas amostras produzidas pelos dois processos. o de prensagem uniaxial e o de consolidação com 5% de amido de milho.



(a)



(b)

Figura 31 – Reconstrução confocal da superfície de uma amostra de TiO_2 produzida por (a) prensagem uniaxial e (b) conformação com amido de milho.

No caso das amostras conformadas por amido de milho, o maior valor da área média e a forma mais alongada dos poros, evidenciada pela maior razão de aspecto, proporciona um maior contato com o meio onde se encontra o material e que, porventura, penetre em tais poros. Este fator, associado com a capacidade de esterilização do TiO_2 , pode permitir a redução da presença de microorganismos indesejáveis, que possam causar infecções localizadas. Além dessa possibilidade, pode-se inferir seu uso na degradação de compostos orgânicos e carbonados, sem a incômoda produção de halometanos decorrentes da utilização de cloro nos processos de esterilização de águas contaminadas. O dióxido de titânio foi utilizado nos E.U.A. para a descontaminação de solos na década de 90 (HAMERSKI; GRZECHULSKA; MORAWSKI, 1999), como já citado anteriormente.

As mesmas características dos poros – razão de aspecto, nível de porosidade e área média, foram analisadas por microscopia óptica, fazendo-se variar a quantidade de amido de milho na dispersão coloidal. Foi feita uma comparação entre as tendências de comportamento do material que estão apresentadas nos gráficos das Figuras 32, 33 e 34.

Na Figura 32, existe uma tendência natural de aumento de porosidade com aumento de amido adicionado, estando de acordo com os resultados do ensaio de porosidade aparente. Entretanto, o surgimento de um ponto de inflexão na tendência pode sugerir que os poros possam ter sofrido colapso e a quantidade percentual ter sido reduzida. É importante lembrar que, como já citado anteriormente, existem diferenças entre o que se está medindo através de microscopia óptica e o ensaio de porosidade aparente. Além disso, no caso dos resultados obtidos por microscopia, a diferença entre as medidas com 25, 35 e 45% de amido adicionado é, aproximadamente, 3%, o que pode se enquadrar dentro da faixa de erro de medida possível.

Figura 33 – Razão de aspecto de poros de flúido de fluído de dispersão de amido de milho adicionado de amostras de TiO_2 produzidas através de esterilização por calor, flúido de amido de milho e esterilizadas a 140°C .

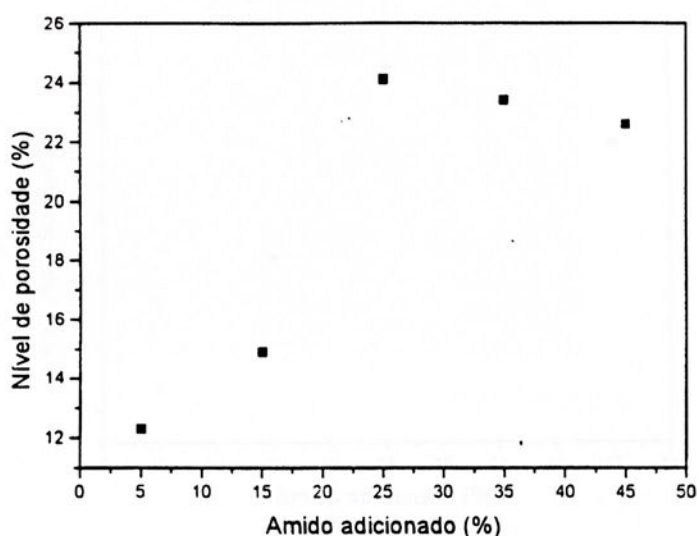


Figura 32 – Nível de porosidade em função do percentual de amido de milho adicionado de amostras de TiO_2 produzidas através de conformação por consolidação com amido de milho e sinterizadas a 1450°C .

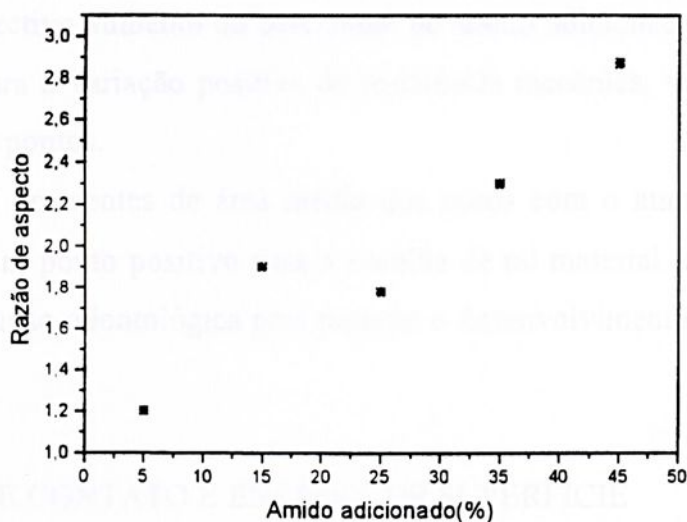


Figura 33 – Razão de aspecto de poros em função do percentual de amido de milho adicionado de amostras de TiO_2 produzidas através de conformação por consolidação com amido de milho e sinterizadas a 1450°C .

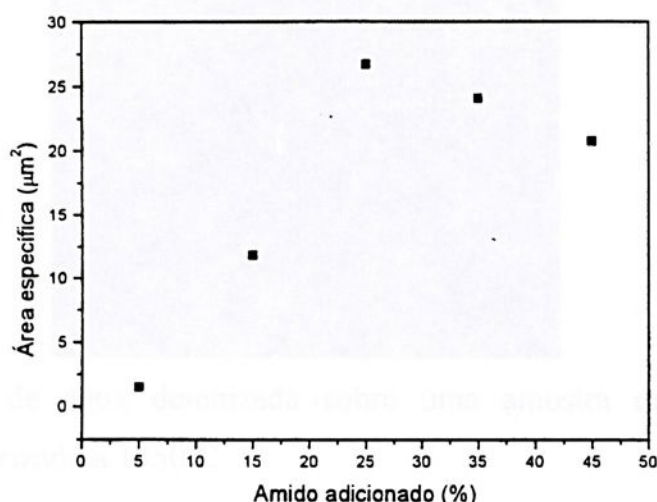


Figura 34 – Área média de poros (μm^2) em função do percentual de amido de milho adicionado de amostras de TiO_2 produzidas através de conformação por consolidação com amido de milho e sinterizadas a 1450°C .

No caso da razão de aspecto, mostrada na Figura 32, a tendência de aumento desta com o respectivo aumento do percentual de amido adicionado pode indicar uma possível causa para a variação positiva da resistência mecânica, verificada no ensaio de flexão por três pontos.

Os valores crescentes de área média dos poros com o aumento da adição de amido constitui um ponto positivo para a escolha de tal material no caso de próteses ósseas e reconstrução odontológica pois permite o desenvolvimento de células em seu interior.

4.3- ÂNGULO DE CONTATO E ENERGIA DE SUPERFÍCIE

Ratificando os resultados de análise de porosidade e rugosidade superficial feitas nas amostras de TiO_2 prensadas uniaxialmente com e sem a adição de óxido de alumínio, verificou-se que houve uma redução do ângulo de contato com o aumento do percentual de alumina, como pode ser visto na Figura 36. A Figura 35 mostra, como exemplo, o caráter mais hidrofóbico de uma amostra de TiO_2 , com um espalhamento pequeno do líquido sobre a superfície.



Figura 35 – Gota de água deionizada sobre uma amostra de TiO_2 prensado uniaxialmente e sinterizado a 1450°C .

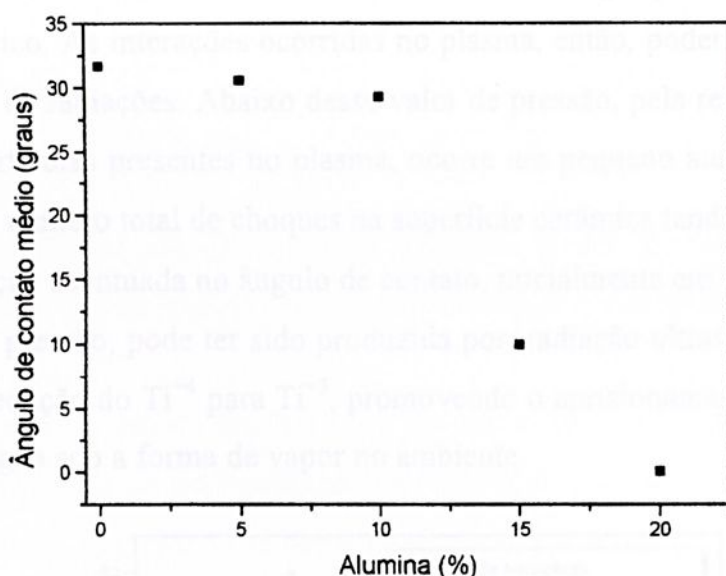


Figura 36 – Ângulo de contato em função do percentual de alumina de amostras de TiO_2 prensadas uniaxialmente e sinterizadas a 1450°C .

Dessa forma, a análise do gráfico disposto anteriormente permite supor que a variação no ângulo de contato esteja ligado principalmente à mudança na energia livre de superfície, pois um aumento na rugosidade superficial do material imporia um aumento no ângulo. Uma hipótese a se considerar é a diferença de eletronegatividade entre o titânio e o alumínio, que produziria diferenças na energia de superfície. É fato, também, que pelo aumento no nível de porosidade do material, parte desse líquido possa ter sido absorvido. Este comportamento pode ser visto na Tabela 3 em que o

percentual de absorção de água no ensaio de balança analítica cresce à medida que o nível de porosidade e o percentual de alumina no composto crescem.

A modificação nos valores do ângulo de contato e energia de superfície foi analisada após tratamento a plasma com nitrogênio gasoso. Os resultados são apresentados nas Figuras 37 e 38.

Verifica-se, portanto, que a variação da pressão no reator de processamento a plasma, durante a operação, produz valores diferentes de ângulo de contato médio, tendo um valor mínimo a uma pressão de aproximadamente 100 mTorr. Este, possivelmente, estaria ligado ao aumento do livre caminho médio e conseqüente ganho de energia cinética. O *momentum* associado a esta energia pode ser transferido por choque mecânico. As interações ocorridas no plasma, então, podem gerar emissões de diversos tipos de radiações. Abaixo desse valor de pressão, pela redução acentuada no número de partículas presentes no plasma, ocorre um pequeno aumento no ângulo de contato pois o número total de choques na superfície cerâmica tende a diminuir.

A redução acentuada no ângulo de contato, inicialmente em torno de 30° , vista a 100 mTorr de pressão, pode ter sido produzida por radiação ultravioleta. Isto pode ter produzido a redução do Ti^{+4} para Ti^{+3} , promovendo o aprisionamento de radicais $OH^\cdot$, presentes na água sob a forma de vapor no ambiente.

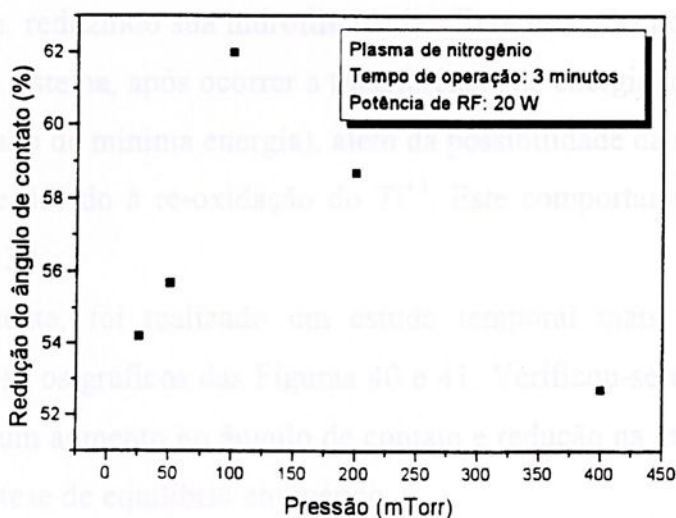


Figura 37 – Percentual de redução do ângulo de contato em função da pressão no reator, após tratamento a plasma de amostras de TiO_2 prensadas uniaxialmente e sinterizadas a $1450^\circ C$.

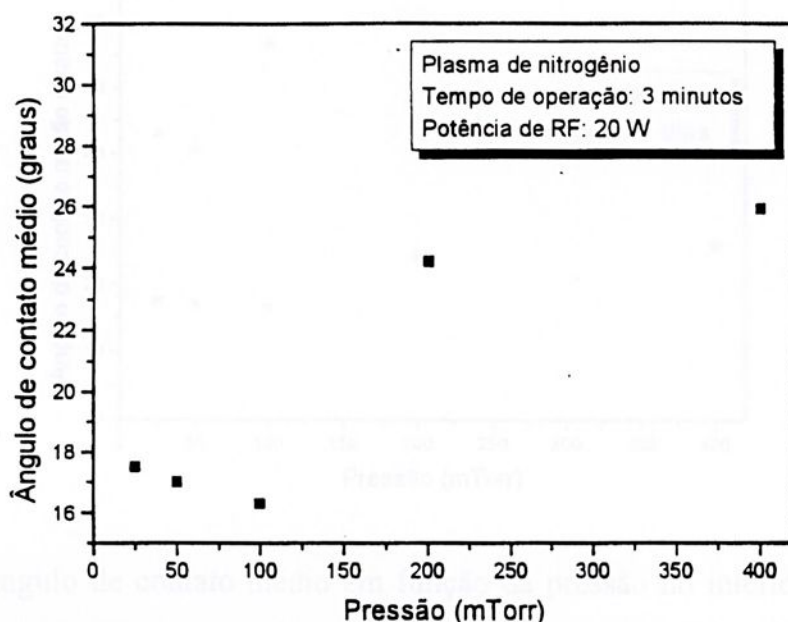


Figura 38 – Ângulo de contato médio em função da pressão no reator, após tratamento a plasma de amostras de TiO_2 prensadas uniaxialmente e sinterizadas a 1450°C .

Entretanto, decorrido um intervalo de tempo após o processamento a plasma, ocorreu uma inversão na molhabilidade das amostras, com um aumento acentuado no ângulo de contato, reduzindo sua hidrofiliicidade. Essa inversão pode ter sido causada pela tendência do sistema, após ocorrer a transferência de energia, de buscar um estado de equilíbrio (estado de mínima energia), além da possibilidade da remoção de radicais $\text{OH}^\cdot$ da superfície devido à re-oxidação do Ti^{+3} . Este comportamento é mostrado no gráfico da Figura 39.

Posteriormente, foi realizado um estudo temporal mais criterioso sob este aspecto, obtendo-se os gráficos das Figuras 40 e 41. Verificou-se que, com o decorrer do tempo, houve um aumento no ângulo de contato e redução na energia de superfície, ratificando a hipótese de equilíbrio energético.

Este procedimento permite inferir que a utilização do TiO_2 como agente inibidor do crescimento de colônias de bactérias, quando ativado por tratamento a plasma, tem caráter limitado em relação ao tempo de ação uma vez que ocorre a mudança natural e gradual na molhabilidade do material.

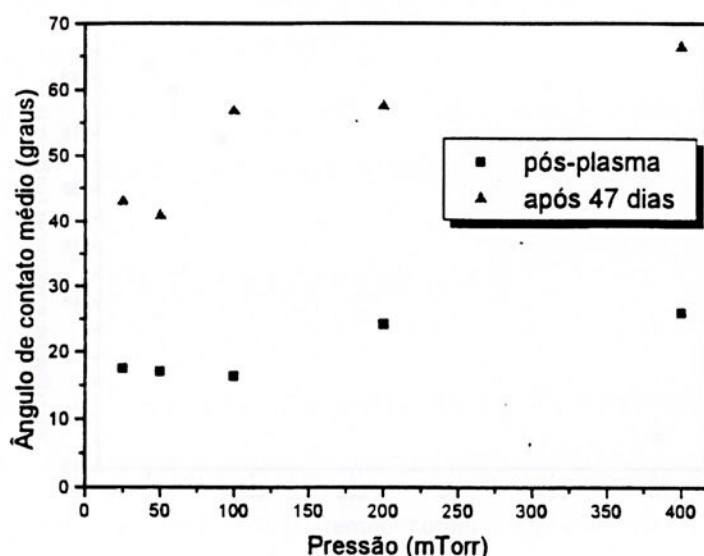


Figura 39 – Ângulo de contato médio em função da pressão no interior do reator de processamento a plasma de amostras de TiO_2 , prensadas uniaxialmente, sinterizadas a 1450°C e submetidas a tratamento a plasma de nitrogênio gasoso. É mostrada uma comparação do efeito no transcorrer do tempo sobre os valores do ângulo de contato médio.

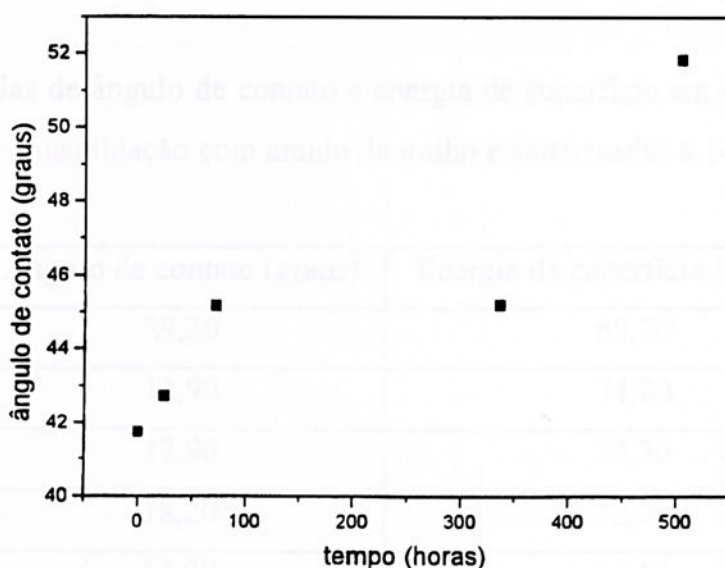


Figura 40 – Ângulo de contato em função do tempo em amostras de TiO_2 prensadas uniaxialmente, sinterizadas a 1450°C e submetidas a tratamento a plasma de nitrogênio gasoso, a uma pressão de 100 mTorr.

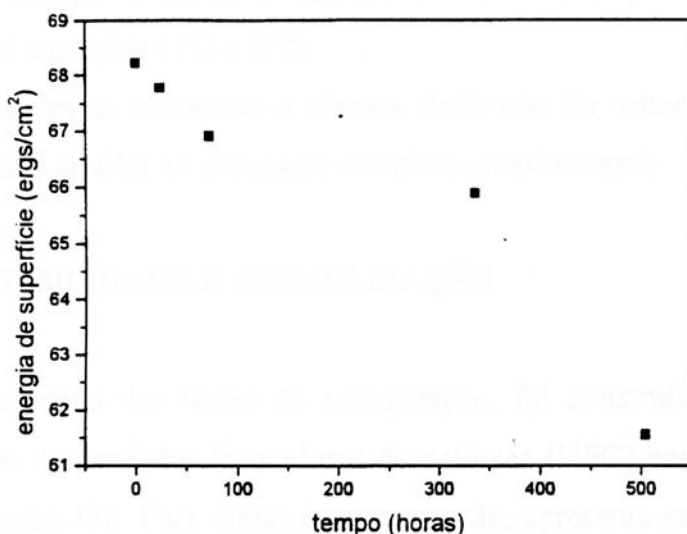


Figura 41 - Energia de superfície em função do tempo em amostras de TiO_2 prensadas uniaxialmente, sinterizadas a 1450°C e submetidas a tratamento a plasma de nitrogênio gasoso.

No caso das amostras produzidas por conformação com amido de milho, a variação do ângulo de contato e da energia de superfície são apresentadas na Tabela 7.

Tabela 7- Medidas de ângulo de contato e energia de superfície em amostras de TiO_2 conformadas por consolidação com amido de milho e sinterizadas a 1450°C .

Amido (%)	Ângulo de contato (graus)	Energia de superfície (ergs/cm ²)
5	29,30	69,70
15	12,90	74,80
25	17,90	74,30
35	18,20	72,90
45	33,20	66,50

Segundo a Tabela 7, não ocorreu uma tendência de redução ou aumento progressivos com o respectivo aumento na quantidade de amido adicionada. Esta oscilação nos valores de ângulo de contato e energia de superfície deve-se,

principalmente, à variação ocorrida na rugosidade superficial, apresentada na Tabela 5 e de acordo com as equações (11) e (12).

A exposição destas cerâmicas a plasma ainda não foi testada para verificar se seu comportamento é similar ao dos casos descritos anteriormente.

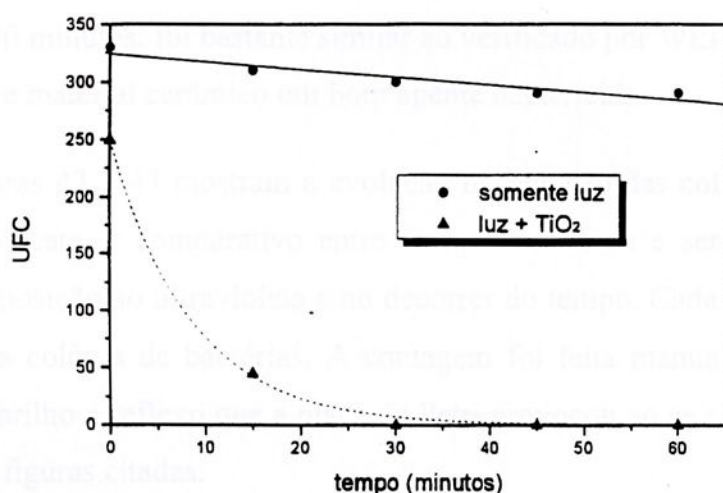
4.4- BIOCOMPATIBILIDADE E ESTERILIZAÇÃO

Após a realização dos testes de esterilização, foi construído um gráfico que mostra a contagem de unidades formadoras de colônias (UFC) em função do tempo, como mostra a Figura 43b. Para efeito de comparação, apresenta-se na Figura 42a um gráfico semelhante extraído de WEI et al.(1994). Observa-se nesta figura que o efeito da exposição ao ultravioleta, que possui um caráter bactericida já bem conhecido, provoca a “morte” das populações de bactérias de um modo mais tênue do que quando é introduzido o dióxido de titânio. Nesse caso, a redução das colônias é, segundo WEI et al.(1994), exponencial, tornando seu número igual a praticamente zero em um tempo de 30 minutos.

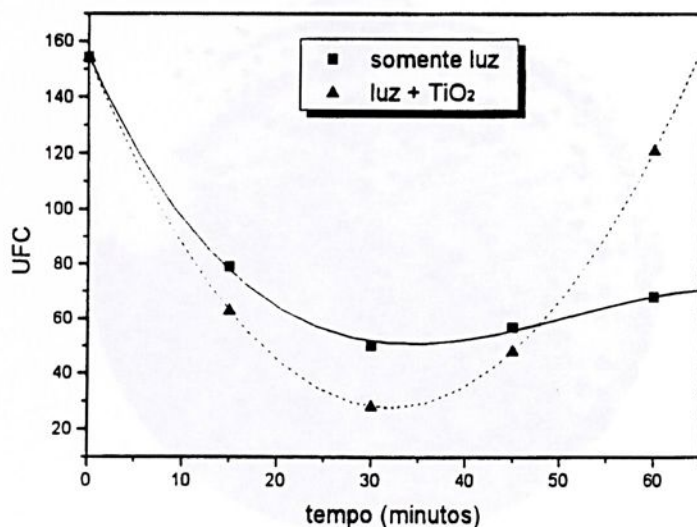
No caso da utilização dos corpos cerâmicos, visto na Figura 42b, verifica-se comportamento similar ao anterior, embora com algumas particularidades. A redução mais acentuada do número de colônias, sob efeito exclusivo do uso do ultravioleta, pode ter sido causada pelas condições do experimento, que se utilizou da composição aproximada de nitrogênio e oxigênio atmosféricos, fato que não foi utilizado por WEI et al. Eles injetaram nitrogênio a uma razão de 0,16 L/min, obtendo tais resultados. Posteriormente, realizaram outros experimentos, agora incluindo uma composição de N_2 e O_2 próxima da do ar atmosférico e obtiveram resultados semelhantes ao verificado com os corpos cerâmicos. O aumento relativo na população de bactérias após 30 minutos, por ser pequeno, pode ser considerado como um erro aceitável, estando dentro do desvio padrão das medidas.

A inclusão dos corpos cerâmicos na cultura de bactérias, sob efeito da radiação ultravioleta, produziu uma redução no número de colônias acentuada; no entanto, este caráter manteve-se até o tempo de 30 minutos, atingindo seu valor máximo de redução. A partir disso, ocorreu um aumento considerável na população de bactérias o

que pode ser entendido, a priori, como se o corpo cerâmico tivesse atingido um ponto de saturação, ocorrendo depósito de material (bactérias mortas) sobre a superfície, dificultando a absorção de energia. Nesse caso, os processos de produção de grupos hidroxila e pares elétron-buraco seriam bastante prejudicados, reduzindo, pois, a capacidade de esterilização do dióxido de titânio.



(a)



(b)

Figura 42 – Unidade formadoras de colônias de bactérias (UFC) em função do tempo de exposição à radiação ultravioleta (luz): (a) experimento de WEI et al.(1994) e (b) corpos cerâmicos.

Vale a pena ressaltar que WEI et al.(1994) utilizaram pó de dióxido de titânio dissolvido na solução contendo as bactérias, tendo este uma área específica de contato de $60 \text{ m}^2/\text{g}$. No caso dos corpos cerâmicos, a área específica assumiu um valor máximo de $1.22 \text{ m}^2/\text{g}$, o que presumir-se-ia em uma redução bastante acentuada no caráter bactericida deste material. Entretanto, o comportamento, até o tempo de exposição de 30 minutos, foi bastante similar ao verificado por WEI et al.(1994), o que pode tornar este material cerâmico um bom agente bactericida.

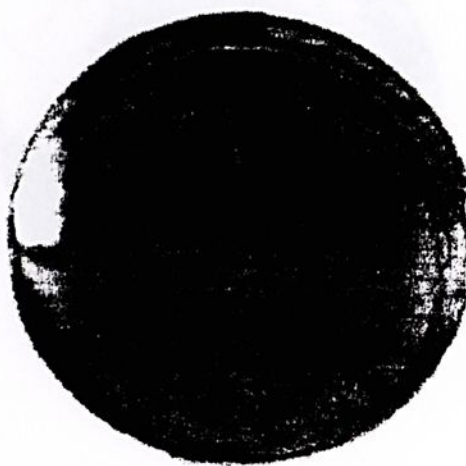
As Figuras 43 a 47 mostram a evolução na redução das colônias de bactérias, evidenciando o caráter comparativo entre as amostras com e sem as cerâmicas de TiO_2 , sob a exposição ao ultravioleta e no decorrer do tempo. Cada ponto mais escuro representa uma colônia de bactérias. A contagem foi feita manualmente devido aos problemas de brilho e reflexo que a placa de Petri provocou ao se capturar as imagens mostradas nas figuras citadas.



Figura 43 – Solução inicial do experimento (tempo zero) de cultura de bactérias *E. coli*.



(a)



(b)

Figura 44 – Cultura de bactérias *E. coli* após exposição à radiação ultravioleta durante 15 minutos: (a) sem e (b) com a cerâmica de TiO_2 .



(a)



(b)

Figura 45 – Cultura de bactérias *E. coli* após exposição à radiação ultravioleta durante 30 minutos: (a) sem e (b) com a cerâmica de TiO_2 .



(a)

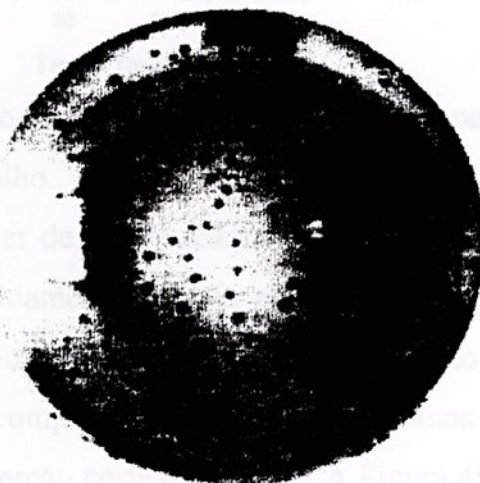


(b)

Figura 46 – Cultura de bactérias *E. coli* após exposição à radiação ultravioleta durante 45 minutos: (a) sem e (b) com a cerâmica de TiO_2 .



(a)



(b)

Figura 47 – Cultura de bactérias *E. coli* após exposição à radiação ultravioleta durante 60 minutos: (a) sem e (b) com a cerâmica de TiO_2 .

Em termos do percentual de desativação das unidades formadoras de colônias, verificou-se que o sólido cerâmico obteve uma eficiência máxima de aproximadamente **82,00 %**, em comparação ao obtido por WEI et al. (1994), sempre recordando que área de contato do sólido é cerca de **2,00 %** da do pó cerâmico utilizado pelos referidos pesquisadores. A Figura 48 apresenta a comparação percentual entre os dois experimentos.

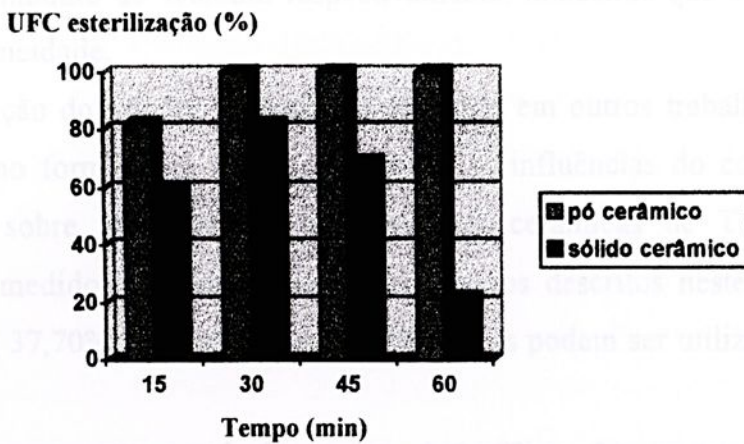


Figura 48 - Comparação entre os percentuais de esterilização para os experimentos de WEI et al.(1994) e deste trabalho.

Para confirmar o caráter de ação bactericida e, por que não dizer, de “morte” celular somente quando devidamente ativado por “luz”, o teste com a bactéria *B. Streptococcus mutans* mostrou que as cerâmicas de TiO_2 não possuem um grau de toxicidade celular que possa comprometer os tecidos humanos em contato com tais materiais, caso ocorra sua inserção neste organismo. A Figura 49 mostra uma placa de Petri com células de *Streptococcus mutans* ainda vivas, em que foi necessário retirar-se a cerâmica do meio para se fotografar devido a problemas de reflexo na câmera utilizada. Os locais marcados em vermelho indicam onde estavam as cerâmicas de TiO_2 e os escuros indicam onde as células de teste permaneceram em atividade.

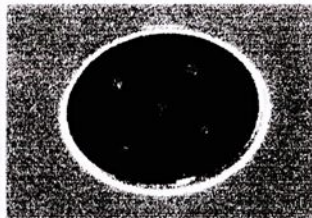


Figura 49 – Fotografia do resultado do experimento com células bacterianas de *B. Streptococcus mutans*

CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES

As cerâmicas de dióxido de titânio (TiO_2) conformadas tanto por prensagem uniaxial quanto por consolidação com amido de milho apresentaram resultados satisfatórios quanto à resistência mecânica, em comparação às verificadas na literatura existente. Obteve-se, pois, valores máximos de 177,1 MPa e 14,7 para resistência mecânica e módulo de Weibull, respectivamente, indicando que o material apresenta boa homogeneidade.

A utilização do amido, já bastante explorada em outros trabalhos, e da *alumina* (Al_2O_3) como formadores de poros mostrou as influências do controle do nível de porosidade sobre as propriedades gerais das cerâmicas de TiO_2 . Os níveis de porosidade medidos ou avaliados pelos processos descritos neste trabalho variaram entre 2,33 e 37,70%, indicando que tais cerâmicas podem ser utilizadas em aplicações variadas.

O comportamento geral do caráter hidrofílico das amostras de TiO_2 pode proporcionar sua utilização em ambientes, por exemplo, onde a proliferação de microorganismos é indesejável. A possibilidade de acentuação desse caráter através da aplicação de outros processos, como o tratamento a plasma, constitui um ponto positivo no uso de tais cerâmicas. Entretanto, a reversão dessa acentuação do caráter hidrofílico ainda é um fator a ser pesquisado com maior profundidade, fato que não fazia parte da proposta deste trabalho.

De uma forma geral, a despeito do aspecto da biocompatibilidade, cerâmicas de dióxido de titânio poderiam ser utilizadas em reparos ósseos e odontológicos devido às propriedades mecânicas alcançadas, ao nível de porosidade obtido, que permitiria o crescimento de células para recomposição de tecido, e ao baixo custo de produção e fácil acessibilidade ao processo de fabricação. O TiO_2 puro prensado uniaxialmente apresenta um grau de homogeneidade e resistência mecânica, sendo, por exemplo, indicado para a substituição de ossos / juntas que sofram impactos diários maiores. O material conformado com amido de milho é indicado, por exemplo, em implantes e materiais odontológicos que não sofram cargas diárias grandes e, principalmente, que possuam forma complexa, como mandíbulas e ossos do crânio.

Os testes de ação bacteriológica mostraram a viabilidade de se utilizar o dióxido de titânio como agente bactericida, apesar da limitação do tempo de ação da cerâmica.

É muito importante frisar que, em comparação com outros trabalhos publicados, houve uma sensível redução na área de contato com a solução contendo as bactérias, o que poderia prejudicar a eficiência do processo. Entretanto, neste trabalho tentou-se repetir as condições naturais de utilização do material, ou seja, as condições ambientes da mistura oxigênio e nitrogênio em que o caráter bactericida da cerâmica de dióxido de titânio torna-se evidente. Neste caso, as cerâmicas de dióxido de titânio, por exemplo, sob a forma de pastilhas, poderiam ser utilizadas na purificação de águas, tornando-as mais acessíveis ao consumo humano, em locais mais inóspitos e longínquos do planeta. É claro que os testes foram realizados com uma bactéria específica, no caso a *Escherichia coli*, e a total esterilização do ambiente aquífero dependerá de outros testes com os mais diversos tipos de microorganismos. Este fato constitui uma linha de pesquisa extremamente interessante, uma vez que o problema da utilização das reservas de água potável no mundo é bastante crítico. É bom lembrar que obteve-se, neste trabalho, uma redução no nível de unidades formadoras de colônias de aproximadamente 82%.

Uma outra vantagem da utilização das cerâmicas de TiO_2 é seu custo de produção relativamente baixo, além de seu pequeno poder poluidor ao meio ambiente. Estes fatos podem permitir sua classificação como material a ser utilizado em instrumentos de hemodiálise, devido ao citado caráter bactericida, e à possibilidade de se produzir objetos das mais variadas geometrias que permitam sua adequação aos instrumentos descritos anteriormente, a um custo de produção baixo.

Em relação à utilização do dióxido de titânio como material odontológico, além das propriedades mecânicas já discutidas, verificou-se que em ambientes similares aos encontrados dentro da cavidade bucal humana, as cerâmicas de TiO_2 não produziram a morte de células, fato que é importantíssimo nos reparos dentais. Com esta propriedade, aliado ao processo de conformação por consolidação por amidos comerciais, pode-se produzir reparos, coroas e até mesmo dentes completos a um custo mais acessível dos materiais de uso comum de protéticos e dentistas. Esta cerâmica, portanto, pode ser uma boa solução em termos de materiais para uso humano.

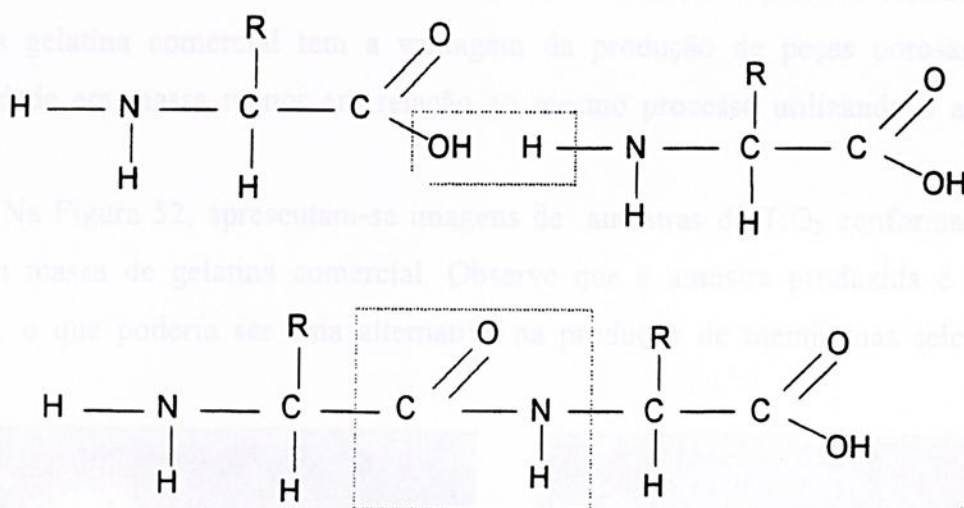


CAPÍTULO 6 – PERSPECTIVAS FUTURAS

No transcorrer deste trabalho, foram realizados outros experimentos a fim de melhorar as propriedades mecânicas com variação do nível de porosidade, utilizando gelatina em substituição ao amido e isopor em conjunto com o amido. A substituição do amido comercial por gelatina comercial aproveitou a capacidade de produzir gel deste composto, fazendo o papel do ligante na dispersão.

A gelatina é formada, basicamente, por carboidratos e proteínas. *Proteínas* são substâncias constituídas por macromoléculas resultantes da condensação de muitas moléculas de α - aminoácidos carboxílicos, como mostrado na Figura 50.

A ligação entre as moléculas dos α - aminoácidos se faz através da eliminação de H_2O entre o H do grupo amino ($-NH_2$) e o OH do grupo carboxílico ($-COOH$)



Ligação peptídica

Figura 50 – Esquema de ligação molecular de uma proteína.

Embora o número de proteínas seja muito grande, o número de α -aminoácidos que participam de sua constituição não chega a 25.

As proteínas diferem uma das outras basicamente pela sequência desses α -aminoácidos na formação da cadeia peptídica. Os aminoácidos, esquematizado na Figura 51, diferem uns dos outros pelo radical R da fórmula citada.

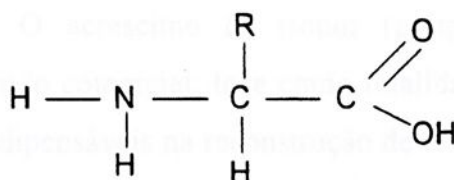


Figura 51– Esquema de um aminoácido.

Tais proteínas estão presentes praticamente em todo o corpo humano, ou seja, na construção de tecidos (colágeno, queratina, miosina, albumina hemoglobina), nas reações de catálise (amilase, maltase, pepsina) e na defesa do organismo (linfócitos) (CARVALHO, 1997, p.481).

Dessa forma, o uso de tal elemento como constituinte passageiro do processo de confecção das cerâmicas, aparentemente, não produz subprodutos nocivos ao organismo humano, nem ao meio ambiente. Além disso, é importante ressaltar que o uso da gelatina comercial tem a vantagem da produção de peças porosas a uma quantidade em massa menor em relação ao mesmo processo utilizando o amido de milho.

Na Figura 52, apresentam-se imagens de amostras de TiO_2 conformadas com 7% em massa de gelatina comercial. Observe que a amostra produzida é bastante porosa, o que poderia ser uma alternativa na produção de membranas seletivas ou filtros.

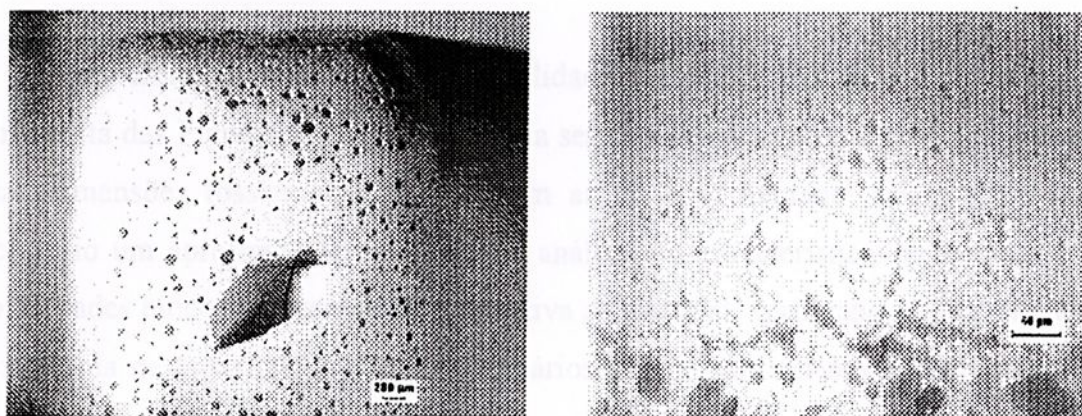


Figura 52 – Imagem de uma amostra de TiO_2 consolidada com 7% em massa de gelatina comercial marca Royal (a) vista superior e (b) em seção transversal. A densidade da gelatina, obtida por picnometria por hélio, é de $1,62 \text{ g/cm}^3$.

Outra linha de pesquisa, na busca de processos alternativos, utilizou o isopor na preparação das cerâmicas. O acréscimo de isopor (polipropileno expandido) à barbotina preparada com amido comercial, teve como finalidade a produção de poros com dimensões maiores, insdipensáveis na reconstrução de tecidos ósseos. Neste caso, um maior grau em número e dimensão propiciaria o crescimento de células e o transporte de sangue entre os poros, o que se aproximaria do osso humano real.

A Figura 53 apresenta duas imagens comparativas entre um osso de um suíno (em corte) e uma amostra de TiO_2 consolidada com amido de milho com a inclusão de isopor produzida neste trabalho.

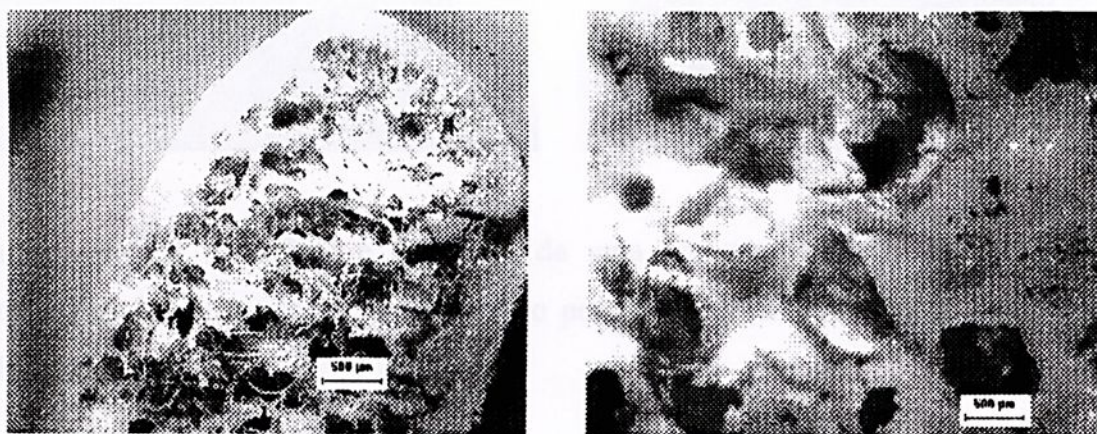


Figura 53 – (a) osso de suíno e (b) amostra de dióxido de titânio conformado com amido de milho com adição de isopor, pré-sinterizado a 1000°C .

Para efeito de comparação e viabilidade da técnica empregada, a observação mais atenta das Figuras 53-a e 53-b poderia ser conclusiva quanto à produção de poros cujas dimensões fossem compatíveis com as do osso humano; no entanto, faz-se necessário um aprofundamento maior na análise das características mecânicas e das propriedades biocompatíveis desta alternativa de material, verificando, principalmente, a existência de possíveis produtos secundários que possam ser nocivos ao organismo humano.

Uma outra possibilidade de variação do processo de produção destas cerâmicas, sugerida pelo Prof. Dr. Roberto Nakazato – UNESP / Guaratinguetá, foi de associar o

processo de conformação por consolidação com amidos com o de conformação por moldes porosos (nesse caso foi utilizado o molde de gesso). A idéia era que parte da água a ser retirada pelo molde poderia modificar o processo de gelificação, produzindo um nível de porosidade maior no interior da amostra e menor na superfície.

Um primeiro teste foi realizado e a superfície e o interior da amostra foram observadas através de microscópio óptico, como mostra a Figura 54.

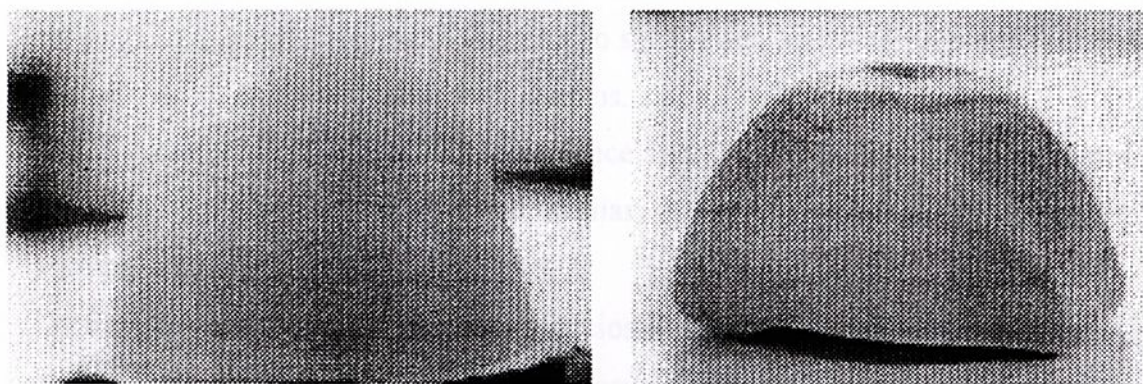


Figura 54 – (a) superfície e (b) corte de uma amostra de TiO_2 produzida por combinação dos processos de conformação por consolidação com amido de milho e moldagem por gesso.

De acordo com o exposto no texto deste trabalho, a pesquisa por materiais alternativos com baixo custo de produção e reduzidíssima agressão ao meio ambiente, sugere, então, que sejam desenvolvidos novos processos que permitam a diversificação da aplicação de compostos cerâmicos. Nessa linha, pode-se citar algumas propostas:

- o desenvolvimento e caracterização completa de cerâmicas de TiO_2 , Al_2O_3 e SiC pelo método de conformação com gelatina comercial, com a finalidade de diversificar as aplicações e as propriedades dos produtos produzidos;
- a produção de cerâmicas de TiO_2 , Al_2O_3 e SiC conformadas com amidos comerciais, com a inclusão de elementos formadores de poros de dimensões diversas, como é o caso do isopor. Isto permitiria o desenvolvimento de implantes, filtros, membranas seletivas com diversas geometrias, além da possibilidade de produzir produtos com maior grau de complexidade para proteção balística;

- o estudo e caracterização de produtos cerâmicos a partir da casca de arroz triturada e moída, aproveitando o fato deste material conter amido e ser uma sobra indesejável na cultura de arroz;
- a realização de testes *in vivo*, para uma verificação, a longo prazo, dos efeitos da implantação da cerâmica de TiO_2 no organismo humano.

A produção de anticorpos nos organismos constitui uma forma de se verificar a resposta imunológica destes, pela inserção subcutânea ou intramuscular de material em animais de laboratório, tais como coelhos, ratos e porquinhos-da-Índia. Em geral, a resposta em produção de anticorpos aparece após 14 dias da inserção do material. Este teste também permite, em 48 horas, avaliar a *hipersensibilidade* pelo contato com o tecido.

Para a verificação de reações infecciosas e inflamatórias, em geral, faz-se uma implantação subcutânea do material encapsulado em uma pequena gaiola metálica que ao ser retirado, está preenchido com células inflamadas. Posteriormente, faz-se a análise do material colhido por meio de microscopia óptica ou eletrônica de varredura.

Outra forma de se avaliar o processo inflamatório é a medida das atividades enzimáticas *in vitro*, diretamente influenciadas pela fagocitose do material pelas células inflamadas (LUIGI; PELUSO; DAVIS, 1996). Técnicas de microscopia eletrônica permitem avaliar a “morte” das células nesse processo.

O teste *in vivo* já está sendo realizado com coelhos *Oryctolary cuniculus*, da linhagem Nova Zelândia, machos e camundongos, da raça Wistar, linhagem pura. Os animais foram mantidos em biotérios sob condições de temperatura ambiente média de $22 \pm 2^\circ\text{C}$ e alimentados com ração padrão e água fornecida *ad libitum*. Os animais foram pesados no início e serão novamente pesados no final do experimento.

Para a realização de testes de implantação intramuscular e óssea, necessitou-se a confecção de pinos cilíndricos da cerâmica utilizada, com diâmetro 1,8 mm e comprimento 7,0 mm. Estes pinos, antes do implante ósseo, foram submetidos a uma descarga corona negativa por uma hora, sob uma tensão de 8000V, a fim de “depositar” cargas elétricas sobre o material, orientando seus dipolos e tornando-o um material com características piezoelétricas.



Todo este procedimento está sendo coordenado pelo Prof. Dr. Celso Xavier Cardoso (UNESP – Presidente Prudente), em cooperação com o Biotério da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), a quem presto os mais sinceros agradecimentos.

A Figura 55 mostra um exemplo da implantação de um pino na pata de um coelho.

Portanto, estas linhas de pesquisa e outras, cujas idéias estão sendo amadurecidas, fazem parte de um grande projeto em que o desenvolvimento destas novas “opções” de produção de materiais propiciarão, certamente, uma nova gama de possibilidades na produção dos diversos tipos de cerâmicas, como as mostradas na Figura 56.

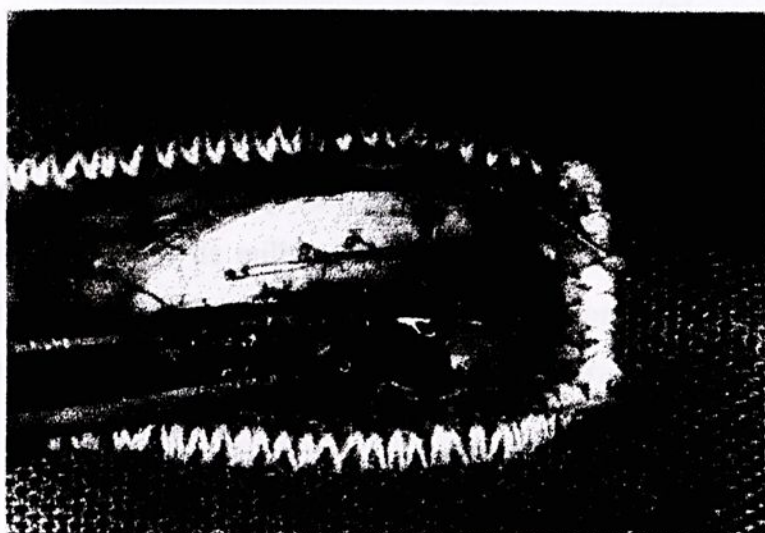


Figura 55 – Implante de um pino cerâmico na pata de um coelho (fotografia gentilmente cedida pelo Prof. Dr. Celso Xavier Cardoso)

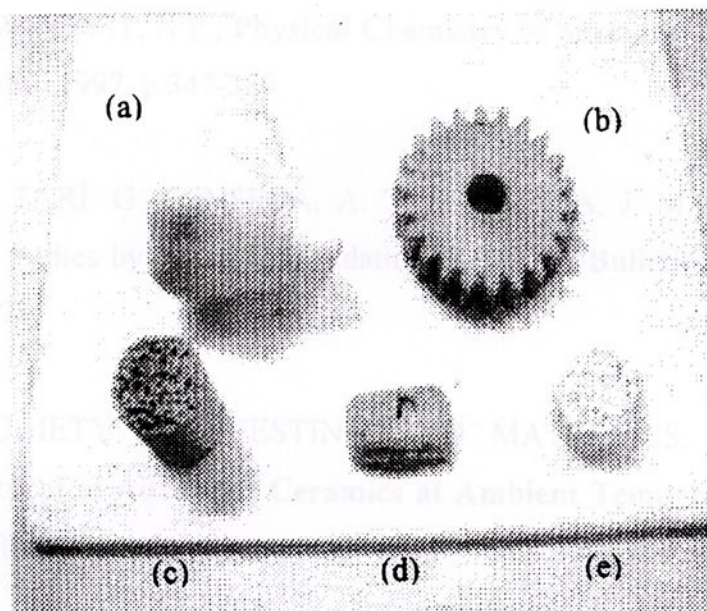


Figura 56 – Cerâmicas de TiO_2 produzidas por consolidação com (a) 45% de amido de milho; (b) 10% de amido de milho; (c) 10% de amido de milho e isopor e (d) 7% de gelatina comercial. Também foram realizados testes com *alumina* e 7% de gelatina comercial (e). Os percentuais indicados foram considerados em termos da massa do componente.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADAMSON, A.W.; GAST, A.P.; **Physical Chemistry of Surfaces**. 6th ed. New York: Wiley Intersc. Publ., 1997, p.347-389.

ALVES, H. M.; TARI, G; FONSECA, A. T.; FERREIRA, J. M. F. Processing of porous cordierite bodies by starch consolidation. **Research Bulletin**, v. 33, issue: 10, p. 1439-1448, 1998.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard Test Method for Flexural of Advanced Ceramics at Ambient Temperature C1161-94**. Philadelphia: ASTM, 1994, 7p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard Test Methods for Apparent Porosity, Water Absorption, Apparent Specific Gravity and Bulk Density of Burned Refractory Brick and Shapes by Boiling Water C20-87**. Philadelphia: ASTM, 1987, 15p.

BITTENCOURT, J. A. **Fundamentals of plasma physics**. Oxford: Pergamon Press, p. 1-6, 1986, 676p.

BOBBIO, F. O.; BOBBIO, P. A. **Introdução à química de alimentos**. 5^a ed. São Paulo: Livraria Varela, 1989, p. 11, 51-55.

BRINGTON, C.T. et al. Treatment of non-union with constant direct current. **Clin Orthop**, n° 124, 1977, p. 106.

BUSTAMANTE, G.M.; BRESSIANI, J.C. A indústria cerâmica brasileira. **Cerâmica Industrial**, v. 5, 3 , p. 31, 2000.



CAHN, J.C.; HAASEN, P.; KRAMER, E.J. *Material Science and Tecnology – a comprehensive treatment. Medical and Dental Materials.* first ed. Weinheim: VCH, 1992, v.14, p. 59-62.

CAIRO, C. A. A. **Otimização de parâmetros de prensagem isostática para minimização de defeitos de compactação de corpos cerâmicos.** 1990. 141p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Centro de Ciências e Tecnologia – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos.

CALLISTER JR, W. D. **Materials science and engeneering an introduction.** 5 ed. New York: John Wiley & Sons, Inc, 1999, p. 408-410.

CAMPOS, E. et al. **Análise comparativa de cerâmicas produzidas por conformação com amidos comerciais, prensagem e colagem.** In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, Florianópolis. **Anais...** Florianópolis: ABCERAM, 2001-a, p. 15023001-15023010.

CAMPOS, E. **Obtenção e análise de cerâmicas conformadas com amidos comerciais.** 2001-b. 170p. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá.

CAMPOS, E. et al. **Obtenção e análise de cerâmicas porosas com amidos comerciais.** In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, Florianópolis. **Anais...** Florianópolis: ABCERAM, 2001-c, p. 15022001-15022012.

CAMPOS, E.; MELO, F.C.L.; HEIN, L.R.O. **Unidimensional and asymmetric convolution filters for digital enhancement of images from scanning electron microscopes.** *Acta Microscopica*, v. 8, p.159, 1999.



CAMPOS, E. et al. Conformação de cerâmicas porosas com amidos comerciais em moldes de baixa molhabilidade. In: XXIV ENCONTRO NACIONAL DE FÍSICA DA MATÉRIA CONDENSADA, São Lourenço. **Anais...** São Lourenço: SBF, 2001-d, p.293-294.

CAMPOS, E. et al. Modificação da molhabilidade da superfície de cerâmicas porosas através de processamento a plasma. In: 46° CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, São Paulo. **Anais...** São Paulo: ABCERAM, 2002, p. 699-710.

CAMPOS, E. et al. Lower pressure polymerization in porous ceramics obtained by commercial starch consolidation. In: XXII CBRAVIC – CONGRESSO BRASILEIRO DE APLICAÇÕES DE VÁCUO NA INDÚSTRIA E CIÊNCIA, Guaratinguetá, São Paulo, 2001-e.

CAMPOS, E. et al. Lower pressure utilization to attainment of ceramics by commercial starch consolidation. In: XXII CBRAVIC – CONGRESSO BRASILEIRO DE APLICAÇÕES DE VÁCUO NA INDÚSTRIA E CIÊNCIA, Guaratinguetá, São Paulo, 2001-f.

CARVALHO, G.C. **Química Moderna**. São Paulo: Scipionne, 1997, p. 262-263, 479-481.

CESARANO III, J., AKSAY, I. A. Processing of highly concentrated aqueous α -alumina suspensions stabilized with polyelectrolytes. **Journal of the American Ceramic Society**. v.71, n.12, p. 1062-1067, 1988.

CESARANO III, J., AKSAY, I. A., BLEIER, A. Stability of aqueous α - Al_2O_3 suspensions with poly (methacrylic acid) polyelectrolyte. **Journal of the American Ceramic Society**. v.71, n.4, p. 250-255, 1988.

CHIANG, Y. M., BIRNIE III, D. P., KINGERY, W. D. **Physical ceramics: Principles for ceramic science and engineering**. 1 ed. New York: John Wiley & Sons / MIT, 1997, p. 32-34, 360, 361, 413-421, 485-486.

CHINEN, S. et al. Caracterização de cerâmicas obtidas a partir da argila do Alto Vale do Paraíba. In: 46º CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, São Paulo, SP, 2002.

DAGAN, G., TOMKIEWICZ, M. TiO₂ aerogels for photocatalytic decontamination of aquatic environments. **Journal of Physical Chemistry**, v. 97, n.49, p. 12652-12655, 1993.

FERNANDES, F., LUFT, C.P., GUIMARÃES, F.M. **Dicionário Brasileiro Globo**. 44ª ed. São Paulo: Globo, 1996, p. 627.

GERISCHER, H., HELLER, A.. Photocatalytic oxidation of organic molecules at TiO₂ particles by sunlight in aerated water. **J. Electrochem. Soc.**, v.139, n.1 , p. 113-118, 1992.

GODWDAK, D., GOWDAK, L.H. **Atlas de anatomia humana**. São Paulo: FTD, 1989, p.10.

Grande Dicionário Larousse Cultural da Língua Portuguesa. São Paulo: Nova Cultural, 1999.

GREENHUT, V.A. Characterization of ceramics and glasses: an overview. In: SCHNEIDER, S.J. **Engineered Materials Handbook: Ceramics and Glasses**. first ed. New York: ASM Internacional, 1991, v. 4, p. 24-28.

GREGG, S. J., SING, K. S. W. **Adsorption, surface area and porosity**. 2 ed. Florida: Academic Press, Inc. , 1982, p. 24-27.



HABER, R.A.; SMITH, P.A. Overview of traditional ceramics. In: SCHNEIDER, S.J. **Engineered Materials Handbook: Ceramics and Glasses**. first ed. New York: ASM Internacional. 1991, v. 4, p. 24-28.

H. AN, Y. et al. Bactericidal adhesion to biomaterial surfaces. **Humana Press Inc.**, p. 19-58, New Jersey, 1996.

HAMERSKI, M.; GRZECHULSKA, J.; MORAWSKI, A.W. Photocatalytic purification of soil contaminated with oil using modified TiO_2 powders. **Solar Energy**, v. 66, n. 6, p. 395-399, 1999.

HIEMENZ, P. C. **Principles of colloid and surface chemistry**. 2 ed. New York: Marcel Dekker, 1986, p. 815.

HILL, D. **Design engineering of biomaterials for medical devices**. New York: John Wiley & Sons Ltd, 1998, 470p.

HITCHCOCK, S., CARROL, N.T., NICHOLAS, H.G. Some effects of substrate roughness on wettability. **Journal of Materials Science**, v.16, p.714-732, 1981.

INTERNATIONAL STANDARD. Biological evaluation of medical devices- guidance on selection of tests, 1992, ISO 10993-1.

INTERNATIONAL STANDARD. Biological evaluation of medical devices- tests for cytotoxicity: in vitro methods, 1992, ISO 10993-5.

INTERNATIONAL STANDARD. Biological evaluation of medical devices- tests for local effects after implantation, 1992, ISO 10993-6.



JAUSSAUD, C., PAISSÉ, O., FAURE, R. Photocatalysed degradation of uracyl in aqueous titanium dioxide suspensions: mechanisms, pH and cadmium chloride effects. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 130, p. 157-162, 2000.

KAMEI, M.; MITSUHASHI, T. Hydrophobic drawings on hydrophilic surfaces of single crystalline titanium dioxide: surface wettability control by mechanochemical treatment. **Surface Science**, n. 463, p. 609-612, 2000.

KHARMANDAYAN, P. **Observação sobre a superfície de interface entre osso e implantes de poliuretano com e sem carbonato de cálcio. Estudo experimental em coelhos.** 1997. 203p. Tese (Doutorado da Universidade Federal de São Paulo), São Paulo.

KINGERY, W.D.; BOWEN, H.K.; UHLMANN, D.R. **Introduction to ceramics.** 2nd ed. New York: Wiley Interscience Publication, 1976. 1032p.

KINLOCH, A.J. **Adhesion and adhesives – science and technology.** 4th ed. London: Chapman & Hall, 1995, p. 18-24.

KURZYDLOWSKI, K. J., RALPH, B. **The quantitative description of the microstructure of materials.** Florida: CRC Press, 1995, p. 33-39, 47-49.

LAWRENCE, J., LI, L., SPENCER, J.T. Diode laser modification of ceramic material surface properties for improved wettability and adhesion. **Applied Surface Science**, v.138-139, p. 388-393, 1999.

LEE, S., NISHIDA, K., OTAKI, M., OHGAKI, S. Photocatalytic inactivation of phase Q β by immobilized titanium dioxide mediated photocatalyst. **Water Science Technology**, n. 11-12, p. 101-106, 1997.

LEHMAN, R.L. Overview of ceramic design and process engineering. In: SCHNEIDER, S.J. **Engineered Materials Handbook: Ceramics and Glasses**. first ed. New York: ASM Internacional, 1991, v. 4, p. 24-28.

LEMONS, A. F., FERREIRA, J. M. F. Porous bioactive calcium carbonate implants processed by starch consolidation. **Materials Science and Engineering: C**, v. 11, issue: 1, p. 35-40, 2000.

LEVIN, E.M.; ROBBINS, C. R.; McMURDIE, H.F. **Phase diagrams for ceramists**. New York: The American Ceramic Society Inc. , 1964, v. I, p. 41.

LINNAINHAA, K., KIVIPENSAS, P., VAINIO, H. Toxicity and citogenetic studies of ultrafine titanium dioxide in cultured rat liver epithelial cells. **Toxicology in Vitro**, v.11, p.329-335, 1997.

LUCENA, E. F. **Estudo das reações na fase gasosa em plasmas de Ar e C_6H_6 excitados por RF, utilizando espectroscopias ótica e de massa**. 2000. p. 5-9, 78-85. Dissertação (Mestrado em Física Aplicada) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá – Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá.

LUCENA, E.F. et al. Construction and characterization of a stainless steel reactor for plasma processing of biomaterials. In: CONGRESSO DE FÍSICA DE PLASMAS, Águas de Lindóia, São Paulo, 1998.

LUIGI, A.; PELUSO, G.; DAVIS, P.A. Biomaterials and their biocompatibilities. **Humana Press Inc.**, p. 1-18, New Jersey, 1996.

LYCKFELDT, O., FERREIRA, J. M. F. Processing of porous ceramics by "Starch Consolidation. **Journal of the European Ceramic Society**., v. 18, p. 131-140, 1998.

MAINY, D. Morphological and analytical characterization of inclusions relation with process parameters and properties of use. **Proceedings of the International Metallography Conference**, p. 161-166, 1995.

MARTIN, R.B. Bone as a ceramic composite material. **Material Science Forum**, v. 293, p.5-16, 1999.

MATSUNAGA, T., TOMODA, R., NAKAJIMA, T., WAKE, H. **Microbiology Letters**, v. 29, p. 211, 1985.

Mc CABE, J.F. **Applied Dental Materials**. 7TH ed. London: Blackwell Science Ltd, 1990, p. 1-74.

McCARTNEY, L. N., LEVINE, S. An improvement on Derjaguin's expression at small potentials for the double layer interaction energy of two spherical colloidal particles. **Journal Colloid Interface Science**. v. 30, n. 3, p. 345-354, 1969.

MENEZES, E. W. et al. Starch availability in brazilian foods. "in vivo" and "in vitro" Assays. **Nutrition Research**. v. 8, p. 1425-1436, 1996.

MITUTOYO, Suftest 301: Rugosidade superficial: uma abordagem prática. Manual Rugosímetro. p. 6-31, 1994.

MOREIRA, J. S.; FREITAS, J. C. C., EMMERICH, F. G. Preparação e caracterização de materiais carbonosos contendo compostos de silício a partir de casca de arroz. In: XXIV ENCONTRO NACIONAL DE FÍSICA DA MATÉRIA CONDENSADA, São Lourenço. **Anais...** São Lourenço: SBF, 2001, p.296-297.

MUSKAT, L.; FEIGELSON, L.; BIR, I.; MUSKAT, K.A. Titanium dioxide photocatalyzed oxidation of proteins in biocontaminated waters. **Journal of Photochemistry and Photobiology B: biology**, v. 60, p. 32-36, 2001.



NORTON, F. H. **Cerâmica fina: tecnologia y aplicaciones**. 1 ed. Barcelona: Ediciones Omega S. A. , 1975, p. 1-18.

OKAMOTO, T; YAMAGUSHI, I. Photocatalytic deposition of a gold nanoparticle onto the top of a SiN cantilever tip. **Journal of Microscopy**, v. 202, p. 100-103, 2001.

ORTEGA, F. S. Aspectos de reologia e da estabilidade de suspensões cerâmicas. Parte I: Fundamentos. **Cerâmica**. v. 43, n. 279, p. 5-10, 1997.

ORTEGA, F. S. Aspectos de reologia e da estabilidade de suspensões cerâmicas. Parte II: Mecanismos de estabilidade eletrostática e estérica. **Cerâmica**. v. 43, n. 280, p. 77-83, 1997.

ORTEGA, F. S. Aspectos de reologia e da estabilidade de suspensões cerâmicas. Parte III: Mecanismos de estabilização eletroestérica de suspensões com alumina. **Cerâmica**. v. 43, n. 281-282, p. 113-119, 1997.

OTA, T. et al. Porous titania ceramic prepared by mimicking silicified wood. **Journal American Ceramic Society**, v.83, n. 6, p. 1521-1523, 2000.

PANDOLFELLI, V. C, et. al. **Dispersão e empacotamento de partículas: princípios e aplicação em processamento cerâmico**. 1ª ed. São Paulo: Fazendo Arte Editorial, 2000, p. 19 – 79, 119 – 137.

PARK, J.B., LAKES, R.S. **Biomaterials – an introduction**. 2nd. New York: Plenum Press, 1992, p. 194-195.

PIORINO, F. N. Avaliação mecânica da materiais cerâmicos em temperaturas elevadas – potencial para uso do ensaio de anel (ring test). In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, Poços de Caldas. **Anais...** Poços de Caldas, 1998, v. 2, p. 784-785.

PIORINO, F. N. **Sobre as variáveis que afetam a avaliação do módulo de ruptura em ensaios de flexão.** 1990. 153p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Centro de Ciências e Tecnologia – Universidade Federal de São Carlos. São Carlos.

RATNER, B. D., JOHNSTON, A. B., LENK, T. J. Biomaterial surfaces. **Journal of Biomedical Materials Research: Applied Biomaterials.** v. 21. p. 59-90, 1987.

Revista Pesquisa FAPESP, n. 76, junho 2002, p. 35.

ROOSEN, A.; BOWEN, H. K. Influence of various consolidation techniques on the green microstructure and sintering behavior of alumina powders. **Journal of the European Ceramic Society.** v. 71. p. 970-977, 1988.

RUSSEL, J. B., **Química geral.** 2 ed. São Paulo: McGraw-Hill, 1982, p. 286-294, 344-347, 352-355.

SANTOS, D.C. et al. Optical and electrical diagnostics measurements of plasmas generated in aromatic compounds. **Surface and Coatings Technology,** v.94-95, p.686-690, 1997.

SANTOS, F.P. **Estudo da cinética química de plasmas polimerizantes utilizando diagnósticos elétricos e ópticos.** 1998. 85p. Dissertação (Mestrado em Física Aplicada) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá.

SANTOS, F.P. et al. Caracterização de cerâmicas de dióxido de titânio produzidas através de consolidação por amidos comerciais. In: 46º CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, São Paulo. **Anais...** São Paulo, 2002, p. 877-888.



SANTOS, F.P. et al. Microstructures of titanium dioxide ceramics with alumina addition. In: CONGRESSO LATINO-AMERICANO DE TECNOLOGIA DO PÓ, Florianópolis. Santa Catarina, 2001-a.

SANTOS, F.P. et al. Modificações microestruturais em amostras de dióxido de titânio com a adição de óxido de alumínio prensadas uniaxialmente. In: XXIV ENCONTRO NACIONAL DE FÍSICA DA MATÉRIA CONDENSADA, São Lourenço. **Anais...** São Lourenço: SBF, 2001-b, p.295.

SANTOS, F.P. et al. Contact angle modifications in titanium dioxide. In: XXII CBRAVIC – CONGRESSO BRASILEIRO DE APLICAÇÕES DE VÁCUO NA INDÚSTRIA E CIÊNCIA, Guaratinguetá, São Paulo, 2001-c.

SBERVEGLIERI, G. et al. Titanium dioxide thin films prepared for alcohol microsensor applications. **Sensors and Actuators B**, v. 66, p.139-141, 2000.

SCHNEIDER, S.G. et al. Mechanical properties and cytotoxic evaluation of the Ti-3Nb-13Zr alloy. **Biomecânica**, v.8, n. 1, p. 84-87, 2000.

Scientific American Brasil, n. 1, junho, 2002, Dueto Editorial Ltda., São Paulo, p. 35.

SEPÚLVEDA, P. et al. Hidroxiapatita porosa produzida através do gel-casting de espumas visando aplicações biomédicas. **Cerâmica**, v. 45, 296, p. 198-202, 1999.

SHACKELFORD, J. F. **Introduction to materials science for engineers**. 3 ed. New Jersey: Prentice Hall, 1992, p. 389-394.

SHACKELFORD, J.F. Bioceramics- an historical perspective. **Material Science Forum**, v. 293, p.1-4, 1999.

SHACKELFORD, J.F. Bioceramics- current status and future trends. **Material Science Forum**, v. 293, p.99-106, 1999.

SILVA, A. G. P., JÚNIOR, C. A. A Sinterização rápida: sua aplicação, análise e relação com as técnicas inovadoras de sinterização. **Cerâmica**, v. 44, 290. p. 225-232, 1998.

SILVA, A. G. P., JÚNIOR, C. A. Teoria de sinterização por fase sólida; uma análise crítica de sua aplicação. **Cerâmica**, v. 44, 289. p. 171-176, 1998.

SKOOG, D. A., LEARY, J. J. **Principles of instrumental analysis**. 4 ed. Florida: Saunders College Publishing, 1992, p. 568-575.

SPIEKERMANN, S. et al. Poly(4-undecyl-2,2-bithiophene) as a hole conductor in solid state dye sensitized titanium dioxide solar cells. **Synthetic Metals**, v.121, p. 1603-1604, 2001.

STURINI, M., FASANI, E., PRANDI, C., ALBINI, A. Titanium dioxide – photocatalysed degradation of some anilides. **Chemosphere – Elsevier Science**, v. 35, n. 5, p. 931-937, 1997.

TAKAOKA, K. et al. Bone-inducing factors in osteoconductive implants. **Humana Press Inc.**, p. 91-98, New Jersey, 1996.

TANNO, L.C., MOTTA, J.F.M. Panorama Setorial – Minerais Industriais. **Cerâmica Industrial**, v. 5, 3, p. 37, 2000.

TARÌ, G. **Advances in colloidal processing of alumina**. 1999. p. 5-20, 77-87. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro, Universidade de Aveiro, Aveiro, Portugal.



TARÌ, G. et. al. Influence of particle size distribution on colloidal processing of alumina. **Journal of the European Ceramic Society**. v. 18. p. 249-253, 1998.

THORAVALL, V. et al. Preparation and characterization of microporous ceramic media. **Key Engineering Materials**. v. 61 - 62. p. 213-218, 1991.

VAN VLACK, L. H. **Princípios de ciências dos materiais**. 4 ed. São Paulo: Edgard Blucher Ltda, 1977, p. 199-215, 386.

VAN VLACK, L. H. **Propriedades dos materiais cerâmicos**. São Paulo: Edgard Blucher Ltda, 1973, p. 211-259.

VASCONCELOS, P. V., LABRINCHAB, J. A., FERREIRA, J. M. F. Permeability of diatomite layers processed by different colloidal techniques. **Journal European Society**. v. 20, issue: 2, p. 201-207, 2000.

WATANABE, T. et al. Photocatalytic activity and photoinduced hydrophilicity of titanium dioxide coated glass. **Thin Solid Films**, v. 351, p. 260-263, 1999.

WEI GUO, J.; PORTER, F.; CHI-MING CHAN, CHAK-KEUNG CHAN. Characterization of ultrafine titanium dioxide powders produced by vapor phase hydrolysis of titanium tetraisopropoxide. **J. Aerosol. Sci.**, v. 28, suppl.1, p. S485-S486, 1997.

WEI, C. et al. Bactericidal Activity of TiO_2 photocatalyst in aqueous media: toward a solar-assisted water disinfection system. **Environment Science Tecnology**, v. 28, p.934-938, 1994.

YAN, M. F. Solid-state sintering. **Ceramic Powder Science, American Ceramic Society**. v. 21. p. 635-669, 1987.



YZIQUEL, F., CARREAU, P. J., MOAN, M., TANGUY, P. A. Rheological modeling of concentrated colloidal suspensions. **Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics**. v. 86, issue: 1-2, p. 133-115, 1999.

ZAVAGLIA, C. A. **Introdução à tecnologia de materiais cerâmicos**. Apostila. Campinas: Universidade Estadual de Campinas, 1991, p. 54-76.

$$V_{\text{res}} = V - \frac{V_1}{(\rho_1/\rho_2) - 1} \quad (1)$$

em que V_{res} é o volume da amostra obtido pela equação de Chapeyron, V_1 é o volume do recipiente 1, V_2 é o volume do recipiente 2 (recipiente de referência/comparação), ρ_1 é a pressão do gás no recipiente 1 (dependendo a pressão atmosférica) e ρ_2 é a pressão no recipiente de referência (dependendo da pressão atmosférica).



Figura A1 - Esquema do processo utilizado na medição de densidade por flutuação.

Portanto, a densidade absoluta (eq) pode ser obtida através da expressão

$$\rho = \frac{m}{V_{\text{res}}} \quad (2)$$

em que m é a massa da amostra.

APÊNDICE A – POROSIMETRIA DE INTRUSÃO DE MERCÚRIO E PICNOMETRIA POR HÉLIO

A picnometria por hélio é um método largamente utilizado para se determinar a densidade absoluta de materiais na forma de pó e que se utiliza das características e propriedades dos gases ideais (nesse caso, o hélio).

O processo compreende a determinação do volume da amostra através da medida da pressão aplicada a dois recipientes interligados, em que a amostra é colocada em um deles, como mostra a Figura A1. O outro é utilizado para comparação. O volume da amostra $\bar{V}_{am}$ é obtido a partir da média dos volumes obtidos através do uso da equação de Clapeyron ($pV = nRT$) e de algumas manipulações matemáticas. Cada volume, portanto, é calculado a partir de

$$V_{am} = V_1 - \frac{V_2}{(p_1/p_2) - 1} \quad (I)$$

em que V_{am} é o volume da amostra obtido pela equação de Clapeyron, V_1 é o volume do recipiente 1, V_2 é o volume no recipiente 2 (recipiente de controle/comparação), p_1 é a pressão do gás no recipiente 1 (desconsiderando a pressão atmosférica) e p_2 é a pressão no recipiente de controle (desconsiderando a pressão atmosférica).

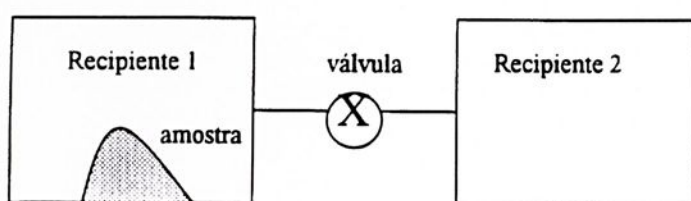


Figura A1 – Esquema do processo utilizado no picnômetro por hélio.

Portanto, a densidade absoluta (d) pode ser obtida através da expressão

$$d = \frac{m_{am}}{\bar{V}_{am}} \quad (II)$$

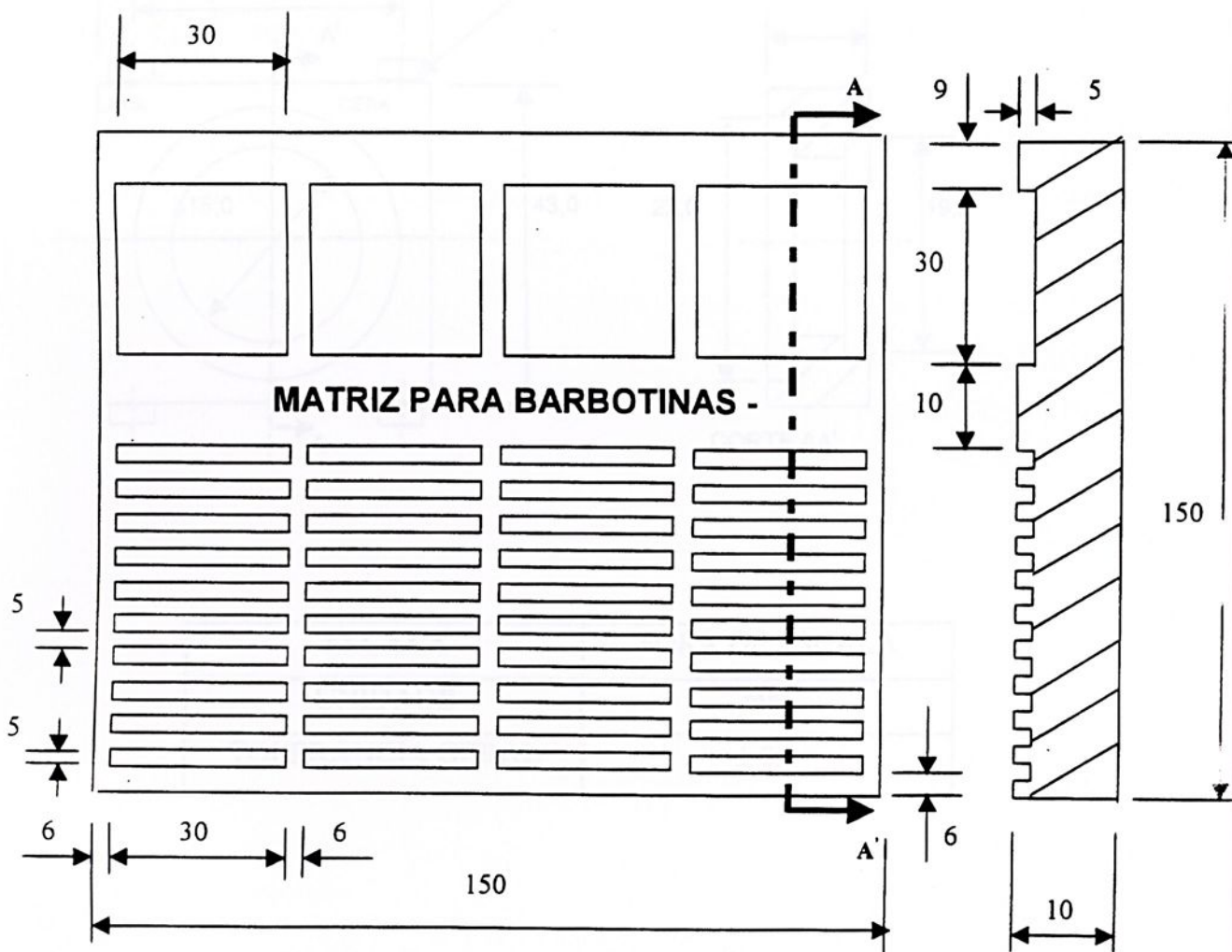
em que m_{am} é a massa da amostra.

A porosimetria por mercúrio baseia-se na correlação entre a pressão necessária para forçar a penetração do mercúrio para o interior dos poros e as dimensões dos canais pelos quais o mercúrio deve passar (Campos, 2001-b, p.167). Este método é adequado à determinação da distribuição de tamanho de poros, o que pode permitir a avaliação, ou melhor, a previsão do comportamento mecânico do material quando submetido aos mais variados esforços.



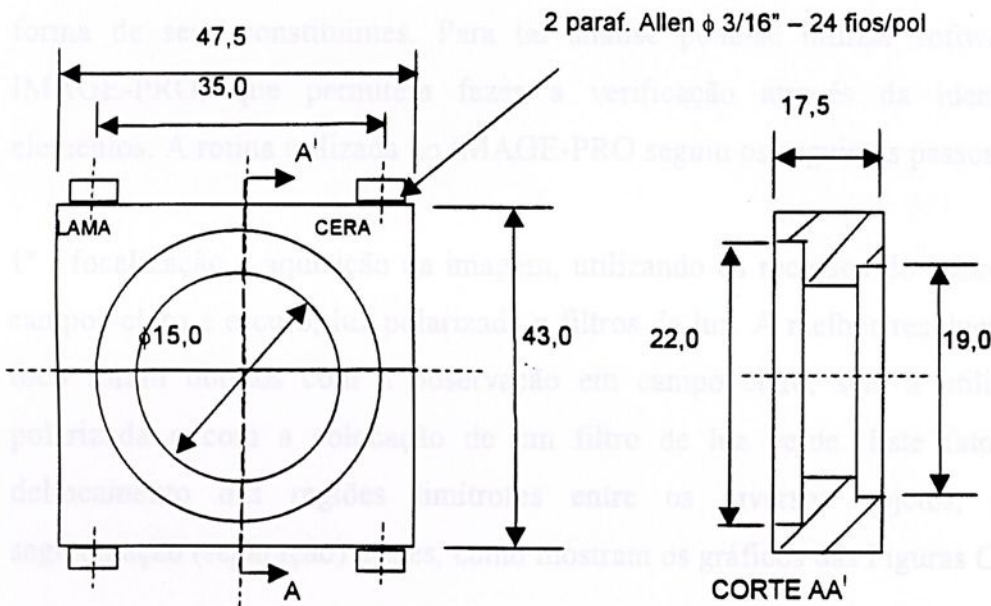
APÊNDICE B – MATERIAIS DE USO DO LABORATÓRIO DE CERÂMICA

MATRIZ PARA BARBOTINAS



ESCALA	FORA DE ESCALA
UNIDADE	mm
TOLERÂNCIA GERAL	$\pm 0,1$

ACESSÓRIO PARA LIXAMENTO/POLIMENTO DOS CORPOS DE PROVA



ESCALA	FORA DE ESCALA
UNIDADE	mm
TOLERÂNCIA GERAL	$\pm 0,1$

APÊNDICE C – PROCESSAMENTO DE IMAGENS

A análise das imagens obtidas através de microscopia óptica ou eletrônica de varredura constitui uma etapa de caracterização de materiais, sob o aspecto quantitativo, que pode fornecer informações acerca das propriedades do material ou da forma de seus constituintes. Para tal análise pode-se utilizar softwares, como o IMAGE-PRO, que permitem fazer a verificação através da identificação dos elementos. A rotina utilizada no IMAGE-PRO seguiu os seguintes passos:

1º - focalização e aquisição da imagem, utilizando os recursos do microscópio como campos claro e escuro, luz polarizada e filtros de luz. A melhor resolução e o melhor foco foram obtidos com a observação em campo claro, sem a utilização de luz polarizada e com a colocação de um filtro de luz verde. Este fato melhorou o delineamento das regiões limítrofes entre os diversos objetos, facilitando a segmentação (separação) destes, como mostram os gráficos das Figuras C1a e C1b

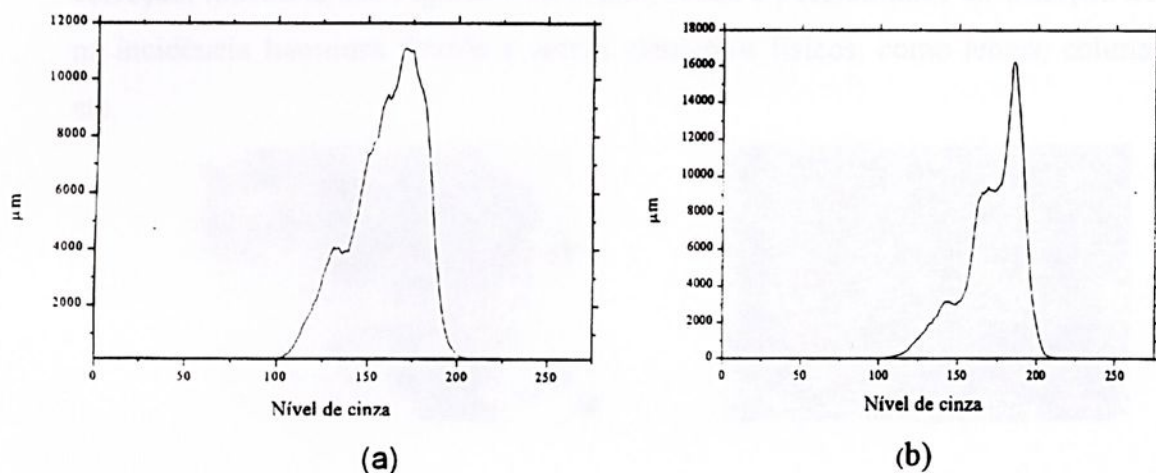


Figura C1 – Intensidade luminosa/ diferença de contraste entre os diversos objetos de uma amostra de $\text{TiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ prensada uniaxialmente e sinterizada a 1450°C (a) sem filtro verde e (b) com filtro verde.

2° - equalização do contraste da imagem. como mostram as Figuras C2a e C2b. a fim de permitir uma identificação mais apurada dos elementos que formam a imagem.



(a)



(b)

Figura C2 – Ajuste do contraste da imagem de uma amostra de $\text{TiO}_2 + 20\%\text{Al}_2\text{O}_3$ prensada uniaxialmente e sinterizada a 1450°C (a) sem e (b) com ajuste.

3° - Correção da variação da luminosidade de fundo da imagem utilizando o recurso do filtro de *background* e subtração desta imagem de fundo com a imagem inicial. Esta correção, mostrada nas Figuras C3a e C3b, reduz a possibilidade da inserção de erros na incidência luminosa devido a outros elementos físicos, como lentes, colimadores, etc.



Figura C3 – Correção do brilho de fundo da imagem de uma amostra de $\text{TiO}_2 + 20\%\text{Al}_2\text{O}_3$ prensada uniaxialmente e sinterizada a 1450°C .

4° - Utilização de filtros para redução de ruído e melhor definição das bordas e seu brilho (filtros *median* e passa-alta frequências – 3×3).

5º - Nova correção do contraste, a fim de melhor definir os elementos(objetos) mostrados na imagem (função *display range*)

6º - Segmentação (separação) dos objetos através de diferentes cores para facilitar os procedimentos de contagem. A Figura C4 mostra um exemplo de segmentação da imagem de uma amostra de $\text{TiO}_2 + 20\%\text{Al}_2\text{O}_3$, em que pode-se verificar a existência de poros, realçada pela cor vermelha.



Figura C4 – Segmentação da imagem de uma amostra de $\text{TiO}_2 + 20\% \text{Al}_2\text{O}_3$ prensada uniaxialmente e sinterizada a 1450°C .

7º - Verificação da regularidade da imagem tratada da superfície da amostra através de gráfico em três dimensões. Este gráfico, mostrado na Figura C5, foi produzido através de uma reconstrução via computador e programa IMAGE-PRO.

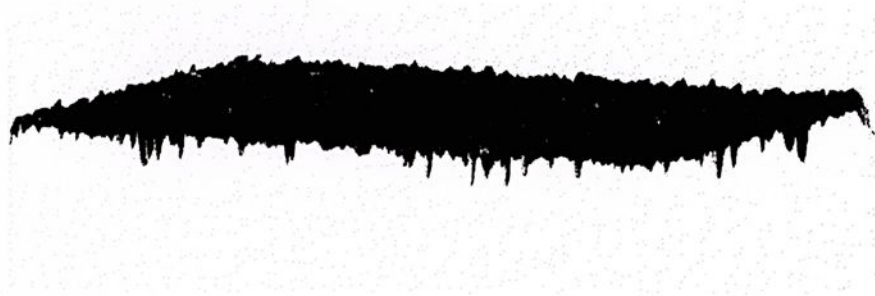


Figura C5 – Gráfico em três dimensões da imagem da superfície de uma amostra de $\text{TiO}_2 + 20\%\text{Al}_2\text{O}_3$ prensada uniaxialmente e sinterizada a 1450°C .

8° - Calibração da imagem para que o processo de contagem de objetos seja mais confiável pois compatibiliza a escala utilizada na aquisição com a utilizada no processo de medida. A Figura C6 mostra um exemplo de calibração da imagem de uma amostra de $\text{TiO}_2 + 20\%\text{Al}_2\text{O}_3$ prensada uniaxialmente e sinterizada a 1450°C .



Figura C6 – Calibração da imagem de uma amostra de $\text{TiO}_2 + 20\%\text{Al}_2\text{O}_3$ prensada uniaxialmente e sinterizada a 1450°C . Foi necessário definir uma nova escala, mostrada na parte inferior direita da figura, adaptada a este grupo de imagens.

