

Universidade Federal de Juiz de Fora
Departamento de Engenharia de Produção E Mecânica
Curso de Graduação em Engenharia Mecânica

Lucas do Carmo Silva

**Produção de materiais mulíticos porosos pelo método de réplica e pesquisa
sobre suas aplicações na implantologia óssea**

Juiz de Fora

2019

Lucas do Carmo Silva

Produção de materiais multílicos porosos pelo método de réplica e pesquisa
sobre suas aplicações na implantologia óssea

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado
à Faculdade de Engenharia da Universidade
Federal de Juiz de Fora, como requisito par-
cial para a obtenção do título de Bacharel em
Engenharia Mecânica.

Orientador: Prof. Dr. Raphael Fortes Marcomini

Juiz de Fora

2019

Ficha catalográfica elaborada através do Modelo Latex do CDC da UFJF
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

.
Produção de materiais multílicos porosos pelo método de réplica e pesquisa
sobre suas aplicações na implantologia óssea / Lucas do Carmo Silva. – 2019.
47 f. : il.

Orientador: Prof. Dr. Raphael Fortes Marcomini
Trabalho de Conclusão de Curso – Universidade Federal de Juiz de
Fora, Departamento de Engenharia de Produção E Mecânica. Curso de
Graduação em Engenharia Mecânica, 2019.

1. Material cerâmico poroso. 2. Mulita. 3. Réplica. 4. Implantes ósseos.
I. Marcomini, Raphael Fortes, orient. II. Título.

Lucas do Carmo Silva

Produção de materiais mulíticos porosos pelo método de réplica e pesquisa sobre suas aplicações na implantologia óssea

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Faculdade de Engenharia da Universidade Federal de Juiz de Fora, como requisito parcial para a obtenção do título de Bacharel em Engenharia Mecânica.

Aprovada em 06 de Novembro de 2019.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Raphael Fortes Marcomini - Orientador
Universidade Federal de Juiz de Fora

Prof. Dr. Carlos Magno da Costa Maranduba
Universidade Federal de Juiz de Fora

Prof. Dr. Moisés Luiz Lagares Júnior
Universidade Federal de Juiz de Fora

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus pelo dom da vida, pela minha família, por essa oportunidade, por cada batalha vencida, por cuidar de mim e me dar forças diante dos obstáculos, por cada pessoa que Ele colocou em minha vida. E à Nossa Senhora pela sua intercessão junto a Ele.

Aos meus pais Joel e Iza e à minha irmã e afilhada Franciele pelo apoio incondicional, pelo incentivo, pelas orações, pela paciência, pelos conselhos, pelos bons exemplos e companhia desde sempre. Ainda aos meus pais por lutarem para que eu e minha irmã pudéssemos ter essa oportunidade e à minha irmã Franciele por todo auxílio em várias tarefas da faculdade, inclusive nesse trabalho.

Não poderia esquecer dos meus avós Isolinda e Dermeval por todo o apoio, pelas orações, pelo carinho e pela paciência. Vocês não estão mais conosco, mas vou levá-los para sempre em meu coração.

Agradeço também ao meu orientador, Raphael Marcomini, por todo o suporte e disponibilidade durante esse trabalho, pela orientação e por me tranquilizar em vários momentos que pensei que não seria possível entregar esse trabalho.

À banca examinadora, formada pelos professores Prof. Dr. Raphael Fortes Marcomini, Prof. Dr. Carlos Magno da Costa Maranduba e Prof. Dr. Moisés Luiz Lagares Júnior, por ter aceitado o convite e pela disponibilidade.

Gostaria de agradecer ao Laboratório de Química Bioinorgânica (LQBin), da Faculdade de Química da UFJF, nas pessoas do professor Alexandre Cuin e do aluno Kaique, pela disponibilidade, pela estrutura para a realização da análise presente neste trabalho e pelo auxílio com o a teoria referente à mesma.

Com relação aos amigos, seriam muitos nomes para se mencionar. Amigos que entraram em minha vida quando eu ainda estava em minha cidade, São João Nepomuceno; quando eu vim morar em Juiz de Fora; amigos que eu conheci no Instituto Federal; no curso de Exatas, já na UFJF; no GOU; no curso de Engenharia Mecânica; na Impacto. Seriam muitos nomes a serem mencionados e não queria cometer a injustiça de deixar de citar algum. Mas sei que cada um de vocês, de alguma forma, me ajudaram nessa caminhada e sei que cada um de vocês sabe disso. Compartilhando momentos bons e ruins, dando conselhos, ajudando e realizando atividades em conjunto, torcendo um pelo outro. Agradeço a cada um de vocês também!

À UFJF pela oportunidade e pela estrutura e ao CNPq pela bolsa de Iniciação Científica.

“Por vezes sentimos que aquilo que fazemos não é senão uma gota de água no mar, mas o mar seria menor se lhe faltasse uma gota” (Santa Teresa de Calcutá)

RESUMO

O primeiro intuito deste trabalho consiste em pesquisar sobre as propriedades mecânicas e as características morfológicas e microestruturais que favorecem a aplicação em implantes ósseos e sobre a utilização da mulita nessa aplicação. O segundo intuito, por sua vez, foi obter algumas das propriedades requeridas, realizando três experimentos para produzir materiais cerâmicos porosos com presença de mulita, utilizando o caulim como matéria-prima e o método de réplica de esponja polimérica, como técnica de fabricação. A queima para decomposição da esponja e posterior sinterização do material cerâmico consistiu de 4 fases: aquecimento a uma taxa de $0,90^{\circ}\text{C}/\text{min}$, da temperatura ambiente (aproximadamente 25°C) até 400°C ; aquecimento a uma taxa de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, da temperatura de 400°C até 1000°C ; manutenção do forno na temperatura de 1000°C ; e resfriamento da amostra até a temperatura ambiente. Ao término do Experimento 1, uma análise por difração de raios X apontou a presença mulita juntamente com outras fases cristalinas do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. Ainda no Experimento 1, foi observado, visualmente, a fragilidade apresentada pelo material produzido. Com essas informações, foram realizados posteriormente outros experimentos alterando-se algumas condições como o número de imersões (Experimento 2) e utilização de ligante na suspensão (Experimento 3), visando a produção de materiais cerâmicos porosos mais resistentes. Ao fim do Experimento 3, foram obtidos o tamanho médio de poro de $(0,4 \pm 0,1)\text{mm}$ e a porosidade média de 79% das amostras produzidas. Outra finalidade deste trabalho consiste em pesquisar sobre a viabilidade da utilização de materiais cerâmicos porosos constituídos predominantemente pela fase mulítica em implantes ósseos. Para essa pesquisa foram levantadas as propriedades mecânicas e as características morfológicas e microestruturais que favorecem a aplicação em implantes ósseos e quais destes aspectos a mulita apresenta, bem como exemplos de aplicações dela nessa área. Também foram pesquisadas as aplicações de outros materiais cerâmicos na área de implantologia óssea.

Palavras-chave: Material cerâmico poroso - Mulita - Réplica - Implantes ósseos

ABSTRACT

The first purpose of this work is to investigate the mechanical properties and the morphological and microstructural characteristics that favor the application in bone implants to evaluate the viability of the use of mullite in this application. The second aim, in turn, was to obtain some of the required properties by performing three experiments to produce porous ceramic materials with the presence of mullite, using kaolin as the raw material and the polymeric sponge replica method as the manufacturing technique. Burning for sponge decomposition and subsequent sintering of the ceramic material consisted of 4 phases: heating at a rate of $0,90^{\circ}\text{C}/\text{min}$ from room temperature (approximately 25°C) to 400°C ; heating at a rate of $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ from 400°C to 1000°C ; maintenance of the oven at a temperature of 1000°C ; and cooling the sample to room temperature. At the end of Experiment 1, an X-ray diffraction analysis indicated the presence of mullite along with other crystalline phases of the $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ system. Also in Experiment 1, it was observed, visually, the fragility presented by the material produced. With this information, further experiments were performed, changing some conditions such as the number of dips (Experiment 2) and the use of binder in the suspension (Experiment 3), aiming at the production of more resistant porous ceramic materials. At the end of Experiment 3, the average pore size of $(0,4 \pm 0,1)\text{mm}$ and the average porosity of 79% of the samples produced were obtained. Another purpose of this work is to investigate the feasibility of using porous ceramic materials constituted predominantly by the mullitic phase in bone implants. For this research the mechanical properties and the morphological and microstructural characteristics that favor the application in bone implants and which of these aspects the mullite presents, as well as examples of its applications in this area were raised. The applications of other ceramic materials in the area of bone implantology were also researched.

Key-words: Porous ceramic material - Mullite - Replica - Bone implants

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Baseado no estudo realizado por [34]	14
Figura 2 – Representação de <i>Supportes</i> mostrando (a) arquitetura em massa (b) superfície micro-cristalina (c) superfície nano-cristalina [62].	18
Figura 3 – Microestruturas de cerâmica macroporosa produzidas através da técnica de replica. (a) Estrutura de célula aberta à base de alumina obtida usando gabaritos de esponja de poliuretano, [85] (b) Detalhe de um suporte de uma cerâmica celular produzida a partir de esponjas poliméricas, ilustrando as falhas típicas formadas na pirólise do gabarito orgânico, [86] (c) Visão transversal de um SiC altamente orientado [83,87,88] (d) hidroxiapatita macroporosa obtida de uma estrutura de coral, [87].	22
Figura 4 – Método de réplica de esponja polimérica (adaptado de [83]).	23
Figura 5 – Defeitos presentes em uma cerâmica porosa obtida pelo método da réplica [84,91].	24
Figura 6 – Espuma polimérica utilizada.	26
Figura 7 – Suspensão utilizada.	26
Figura 8 – Imersão das amostras na suspensão caulinítica.	27
Figura 9 – Forno Mufla utilizado nos experimentos.	27
Figura 10 – Forno com parte interna à mostra.	28
Figura 11 – Geometria das esponjas utilizadas no Experimento 1.	28
Figura 12 – Amostras após impregnações – Experimento 1.	29
Figura 13 – Difratometro utilizado para análise.	30
Figura 14 – Geometria das esponjas utilizadas no Experimento 2.	31
Figura 15 – Amostras após impregnações – Experimento 2.	31
Figura 16 – Geometria das esponjas utilizadas no Experimento 3.	32
Figura 17 – Amostras após impregnações – Experimento 3.	33
Figura 18 – Algumas amostras após a queima – Experimento 1.	34
Figura 19 – Porosidade dos materiais cerâmicos formados – Experimento 1.	34
Figura 20 – Difratoograma obtido para uma amostra do Experimento 1.	35
Figura 21 – Amostras A e B – Experimento 2.	35
Figura 22 – Amostras C e D – Experimento 2.	36
Figura 23 – Amostras E e F – Experimento 2.	36
Figura 24 – Amostras do após a primeira queima – Experimento 3.	37

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

MG	Minas Gerais
PGLA	Poliácido Glicólico-ácido Lático
CPL	Caprolactama
LTDA	Limitada
UFJF	Universidade Federal de Juiz de Fora
LQBin	Laboratório de Química de Bioinorgânica da UFJF

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	11
1.1	Considerações iniciais	11
1.2	Objetivos	12
1.2.1	Objetivo Geral	12
1.2.2	Objetivos Específicos	12
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	13
2.1	Caulim	13
2.2	Mulita	14
2.3	Biocompatibilidade de alguns materiais cerâmicos e da mulita	15
2.3.1	Cerâmica porosa em biomateriais	15
2.3.2	Aplicação de biomateriais como <i>suportes</i>	17
2.3.3	Porosidade	18
2.3.4	Estudos da aplicação da mulita na área biomédica	19
2.4	Método de réplica	20
2.4.1	Utilização da réplica para produzir biomateriais	20
2.4.2	Aspectos gerais da réplica	21
2.4.3	Considerações importantes para o método de réplica	23
2.4.4	Exemplo de aplicação da réplica para a produção de materiais mulíticos	24
3	METODOLOGIA	26
3.1	Aspectos Gerais	26
3.1.1	Experimento 1	28
3.1.2	Experimento 2	30
3.1.3	Experimento 3	32
4	RESULTADOS E ANÁLISES	34
4.1	Aspectos após a queima	34
4.1.1	Experimento 1	34
4.1.2	Experimento 2	35
4.1.3	Experimento 3	36
4.1.3.1	Porosidade	37
4.2	Discussão	37
5	CONCLUSÕES	39
5.1	Sugestões para Trabalhos Futuros	40

REFERÊNCIAS	41
-----------------------	----

1 INTRODUÇÃO

1.1 Considerações iniciais

As cerâmicas, de acordo com suas aplicações podem ser classificadas em dois grandes grupos. O primeiro se refere às cerâmicas tradicionais. As aplicações de cerâmicas tradicionais existem há muitos séculos, podendo ser encontradas até os dias atuais nas indústrias de produção de argilas, cimentos e vidros de silicatos [1].

No entanto, devido ao grande desenvolvimento tecnológico alcançado ao longo de vários anos, as cerâmicas adquiriram aplicações mais complexas que permitiram o surgimento do segundo grande grupo onde as cerâmicas podem estar inseridas: o grupo das cerâmicas avançadas. As cerâmicas avançadas são aquelas que, em função da alta tecnologia aplicada, possuem melhores propriedades, das quais podem se destacar: elevadas resistências a altas temperaturas, propriedades mecânicas superiores, propriedades elétricas especiais e maiores resistências a ataque químico. Além dessas propriedades, as cerâmicas avançadas também possuem composição e estrutura altamente controladas. Devido a essas condições anteriormente mencionadas, as cerâmicas avançadas podem estar presentes em aplicações mais complexas que não podem ser abrangidas pelas cerâmicas tradicionais dentre as quais podem ser mencionadas as seguintes: membrana, absorventes, móveis de forno, conversor catalítico, isolamento e dispositivos biomédicos [2–6]. Por tudo isso, as cerâmicas avançadas possuem um maior valor agregado em relação às cerâmicas tradicionais [7, 8].

Apesar das boas propriedades exibidas pelas cerâmicas avançadas, estas ainda podem ser aprimoradas quando esses materiais possuem estrutura porosa em função da microestrutura destes materiais. De maneira geral, os materiais cerâmicos porosos possuem boas propriedades térmicas, alta permeabilidade, grande área superficial, alta resistência mecânica e resistência a ataques químicos, o que os torna viáveis para mais uma série de aplicações [2, 9–13].

A mulita, por exemplo, que é o objeto de estudo deste trabalho, tem sido, cada vez mais, alvo de inúmeras pesquisas científicas dada a sua importância para o desenvolvimento de materiais cerâmicos. Isso pode ser explicado tanto pela grande disponibilidade de matérias-primas quanto pelo seu baixo custo [14, 15]. No entanto, um dos fatores muito importantes para o crescimento do interesse na mulita foi o largo leque de aplicações que é proporcionado pelas suas excelentes propriedades [16].

Assim, a mulita, que já era utilizada em aplicações tradicionais como tijolos, vem sendo utilizada, desde metade do século XX, em aplicações estruturais eletrônicas e ópticas [17]. Em outras palavras, a mulita, outrora utilizada predominantemente em aplicações tradicionais, vem difundindo para aplicações de cerâmica avançada [1, 18].

Uma dessas aplicações, que também é objeto de estudo deste trabalho, é a utilização desses materiais como biocerâmicas porosas como estrutura de suporte para a formação e reparação óssea. Essa aplicação pode ser possível em razão de outras propriedades que a mulita possui e pode reduzir os custos, reduzindo também assim, as limitações desta aplicação [19,20].

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo Geral

Neste trabalho, busca-se obter um material cerâmico com poros abertos com predominância da fase mulítica por meio da réplica de uma esponja polimérica impregnada por uma suspensão cerâmica feita com argila caulinítica obtida na cidade de Mar de Espanha/MG.

1.2.2 Objetivos Específicos

- Caracterizar o material produzido analisando a formação de mulita por meio do ensaio de difração de raios X;
- Propor medidas para corrigir a fragilidade das peças produzidas;
- Estimar a porosidade média e o tamanho médio de poros das amostras produzidas;
- Pesquisar sobre a utilização da mulita na área de implantologia óssea.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Caulim

Atualmente, no Brasil, as principais mineradoras de caulim podem ser encontradas na região Norte, com destaque para o estado do Pará, que é o maior produtor, sendo responsável por 80% da produção do país no ano de 2014. O caulim obtido no Pará, juntamente com o caulim obtido no estado do Amapá, é empregado, predominantemente, nas indústrias de papel, cimento e cerâmica branca. Para outras aplicações é utilizado o caulim produzido nas regiões Sul e Sudeste do Brasil [21]. Isso é possível em função das propriedades do caulim variarem de acordo com a localização das jazidas de onde são retiradas, em função do tipo de formação geológica [22].

O caulim é uma rocha de cor branca, que possui baixo teor de ferro e é formada por silicatos de alumínio com predominância de dois minerais: caulinita e haloisita. É um material muito empregado na indústria devido seus aspectos com cor, baixa granulometria, pouca abrasividade, estabilidade química, além do baixo custo em relação a outros materiais [1, 23, 24].

Cabe ressaltar que o caulim, antes de ser utilizado, deve passar por um processo de beneficiamento para remover algumas de suas impurezas como areia, quartzo, feldspato, mica, óxidos de ferro e titânio [1, 25]. Após esse beneficiamento, o caulim passa a apresentar maiores teores de caulinita, podendo estes chegarem a 80% [26, 27].

Com um alto teor da caulinita, o caulim torna-se uma matéria-prima muito importante para a produção da mulita. [27, 28].

No entanto, o caulim apresenta uma proporção Al_2O_3/SiO_2 igual a 0,87, uma vez, que o caulim é composto por cerca de 45,29% de SiO_2 e 39,43% de Al_2O_3 . Essa proporção está abaixo da proporção estequiométrica da mulita ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$), que é de 1,5. Com isso, ao aquecer o caulim a altas temperaturas, é muito provável que outras fases, além da mulita, sejam formadas [29].

Uma das soluções para este inconveniente é a utilização de alumina em conjunto com caulim, com proporções de 79,36% de caulim e 20,63% de alumina, conforme estudado por [29] abordando a influência de diferentes tamanhos de partícula da alumina. Ainda de acordo com [29] a medida favoreceu a formação e o aumento da quantidade da fase mulítica e, conseqüentemente, proporcionou a melhoria nas propriedades do material gerado.

Esse resultado está em conformidade com o estudo realizado por [30] onde foi analisado, a partir de softwares termoquímicos, o efeito da temperatura de sinterização na composição das fases e na microestrutura das cerâmicas porosas de anortita-mulita-córundum preparadas a partir de ganga de caulinita, $Al(OH)_3$ e $CaCO_3$. De acordo com [30] o teor de anortita, mulita e córundum dependia predominantemente da composição

química das amostras e não da temperatura de sinterização.

2.2 Mulita

A mulita ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) é um alumino-silicato que possui, cada vez mais, maior importância no setor tecnológico. De forma geral, a mulita é obtida pela mistura e reação de precursores e/ou matérias-primas de sílica e alumina [15]. Como exemplo, pode ser citada a reação no estado sólido (sinterização reativa) entre caulinita [$Al_2Si_2O_5(OH)_4$] e alumina (Al_2O_3) em temperaturas a partir de $1300^\circ C$ [1, 6, 12, 31].

Atualmente, a mulita tem sido alvo de várias pesquisas científicas devido a sua importância para o desenvolvimento de materiais cerâmicos. No entanto, além das aplicações tradicionais (porcelanas, sanitários, azulejos e refratários) a mulita vem difundindo para aplicações de cerâmica avançada [1, 18].

Tal fato, ocorre muito em função das propriedades características da mulita como: baixo coeficiente de expansão térmica, baixa condutividade térmica, excelente resistência à fluência, resistência mecânica a alta temperatura, estabilidade frente a ambientes químicos agressivos e boa resistência ao choque térmico. Além disso, recentemente, a estabilidade a alta temperatura em ambientes químicos corrosivos, especialmente na presença de vapor de água, aumentou ainda mais a importância da mulita [32, 33].

No entanto, para a fabricação de compostos cerâmicos a base de mulita é importante o conhecimento do diagrama de fases para o sistema $Al_2O_3 - SiO_2$ [33]. A figura 1 apresenta o diagrama do sistema $Al_2O_3 - SiO_2$:

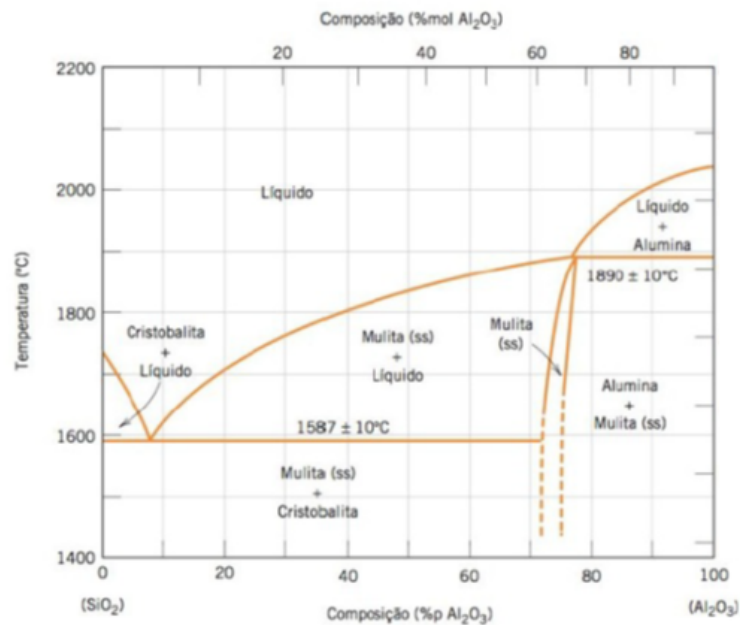


Figura 1 – Baseado no estudo realizado por [34]

Primeiramente é importante salientar que, dentre as várias fases presentes no sistema $Al_2O_3 - SiO_2$, a mulita ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$), é a única fase estável neste sistema binário [33]. Pelo diagrama, pode-se observar que a mulita se forma em uma faixa entre 72%*p* Al_2O_3 e 77%*p* Al_2O_3 em temperaturas até 1890°C, aproximadamente. De acordo com [35], além das altas temperaturas, são necessárias queimas prolongadas para a formação da mulita. Também é importante ter em mente que o produto final do processo pode conter alumina alfa e sílica devida à lentidão da interdifusão dos constituintes dos precursores ou em função da mistura dos precursores ser feita de forma inadequada [36]. Com isso, é importante utilizar matérias-primas finas, com elevada reatividade e técnicas de processamento que aumentem a homogeneidade. Assim torna-se possível a obtenção de corpos mulíticos em menores temperaturas e ciclos de queima [35].

Com relação ao diagrama, o primeiro aspecto a ser ressaltado é o de que, a ocorrência natural do óxido de alumínio (ou alumina) também é conhecida como corundum ($\alpha - Al_2O_3$). Já a cristobalita nada mais é que SiO_2 [17, 37–40].

Como a sílica e a alumina não são mutuamente solúveis entre si, pode-se observar que nesse diagrama de fases não há a presença de soluções sólidas terminais, ou seja, não há soluções sólidas que existem em faixas de composições próximas às extremidades de composições desse diagrama de fases [41].

Nesse diagrama, para temperaturas superiores à aproximadamente 2050°C, o sistema está completamente líquido. Há um ponto peritético à 1890°C com o teor de aproximadamente 77%*p* Al_2O_3 , acima do qual a Mulita sólida se transforma em uma fase sólida (Alumina) mais uma fase líquida. Em outras palavras, para um teor de 77%*p* Al_2O_3 , ao aquecer a Mulita, a mesma se transforma em Alumina mais uma fase líquida. Em contrapartida, para essa composição fixa, ao se resfriar fase sólida (alumina) mais uma fase líquida, pode-se obter a Mulita. Também há um ponto eutético, 1587°C com teor de 7,7%*p* Al_2O_3 . Para essa composição, ao aquecer a Mulita e a Cristobalita obtêm-se uma fase completamente líquida. Por outro lado, ao se resfriar a fase líquida, nessa mesma composição, obtêm-se duas fases sólidas, a Mulita e a Cristobalita [41].

Esse diagrama foi utilizado por ser um diagrama mais simples para o sistema $Al_2O_3 - SiO_2$. No entanto, é importante se ressaltar que outros diagramas mais complexos para este sistema foram desenvolvidos, havendo diferença sobretudo para as temperaturas envolvidas.

2.3 Biocompatibilidade de alguns materiais cerâmicos e da mulita

2.3.1 Cerâmica porosa em biomateriais

O tecido ósseo humano, dentre suas várias propriedades, possui a capacidade de regeneração, processo em que ocorre a produção de um novo tecido, porém, com a

mesma alta organização estrutural. Entretanto, o tamanho da lesão sofrida pelo indivíduo, constitui uma limitação à capacidade regenerativa que o tecido ósseo possui. Mais especificamente, em problemas como defeitos ósseos extensos, provocados por traumas, infecções, neoplasias e anomalias de desenvolvimento, a regeneração não ocorre de forma espontânea, o que representa um problema tanto para a medicina quanto para a odontologia. Uma opção de tratamento regenerativo é utilizar um osso autógeno (do mesmo indivíduo) para o preenchimento de defeitos ósseos. No entanto, uma restrição para essa forma de tratamento é que o osso autógeno possui disponibilidade limitada para enxertos. Diante disso, novas alternativas de tratamento são necessárias, mais especificamente, substitutos apropriados e biocompatíveis para enxertos. Uma alternativa é utilizar ossos alógenos (de outro indivíduo), o que geralmente não é desejável por constituir um possível vetor de doenças [42].

Nesse sentido, outra alternativa vem despertando grande interesse nas últimas décadas. Trata-se das cerâmicas porosas, que tiveram papel essencial para o desenvolvimento dos biomateriais, tendo grande importância, inclusive, em implantes biomédicos, onde podem ser usadas com sucesso para o preenchimento de cavidades ósseas na reposição de osso perdido após a remoção de um tumor ou trauma [19, 43].

Para essa aplicação, o primeiro teste foi realizado na cidade de Paris, com o gesso. Nesse teste, alguns pesquisadores levantaram a hipótese de que implantação de sais minerais de cálcio e fosfatos (em conjunto ou separadamente) nos defeitos ósseos poderia estimular a reparação óssea pelo suprimento de minerais disponíveis que seriam incorporados na regeneração óssea [42, 44]. Na década de 1970 houve uma intensificação do uso de materiais cerâmicos com propriedades que permitem classificá-los como biocerâmicas. De maneira geral, as biocerâmicas são materiais cerâmicos projetados para alcançar um comportamento fisiológico específico e que são utilizadas como material para manufatura de dispositivos protéticos ou órgão artificial interno [42]. Esses materiais podem ser representados por monocristais, policristais, vidros, vitro-cerâmicas e compósitos [42, 45], sendo que o primeiro biomaterial utilizado e muito difundido, ainda na década de 1960 foi a alumina densa ($\alpha - Al_2O_3$) [42, 46]. Com o tempo, a aplicação de biocerâmicas para implantes estendeu-se para as áreas ortopédica, buco-maxilo-facial e odontológica, ou seja, para substituição de articulações, de dentes, reparação de patologias periodontais, reconstrução maxilofacial, substituição e estabilização da mandíbula, fusão espinhal, enxerto ósseo e suporte para enzimas [42, 45, 47, 48].

Assim, a aplicação de cerâmicas porosas em implantes ortopédicos é cada vez mais frequente, em função de suas propriedades cristalográficas (alta rigidez e resistência à compressão) e de sua maior compatibilidade química com o meio fisiológico e com tecidos rígidos (biocompatibilidade), como ossos e dentes [14, 43, 49–51].

Como exemplo de cerâmicas porosas aplicadas ao campo biomédico podem ser cita-

das as cerâmicas porosas à base de cordierita, mulita, carboneto de silício, alumina, zircônia parcialmente estabilizada e alguns compósitos de $SiC - Al_2O_3$, $Al_2O_3 - ZrO_2$, $Al_2O_3 - mulita$ e $mulita - ZrO_2$ [52, 53].

2.3.2 Aplicação de biomateriais como *suportes*

Os biomateriais que possuem matriz porosa tridimensional, além de propriedades bioativas e biodegradáveis, servem de suportes para a formação de um novo tecido [54, 55]

Para a aplicação como biomateriais é necessário que a estrutura tridimensional mimetize os meios físicos e químicos do tecido saudável, a fim de guiar a migração, diferenciação e proliferação tecidual [54, 56, 57]. De maneira geral, os biomateriais podem possuir propriedades osteocondutivas, embora, raramente, possuam propriedades osteoindutivas ou osteogênicas, além do fato de possuírem a grande vantagem de servirem de suporte mecânico [54, 58].

Os biomateriais podem ser de origem natural, como as cerâmicas e os corais; e sintéticos bioabsorvíveis, como o PGLA (Poliácido glicólico - ácido lático), caprolactama (CPL) e cerâmicas porosas; ou híbridos [54, 59, 60].

Desse modo, eles podem ser utilizados de duas maneiras diferentes com o intuito de regenerar um tecido. A primeira forma é utilizá-los como estruturas que induzem a migração celular de tecidos vizinhos e o crescimento celular, para formar um tecido ósseo no local desejado. Já a segunda é utilizá-los como carreadores de células osteogênicas autógenas, que foram colonizadas em biorreatores e subsequentemente reimplantadas no paciente [54, 61]. Na figura 2, a seguir, podem ser observados aspectos importantes dos suportes como arquitetura da massa, superfície micro-cristalina e superfície nano-cristalina:

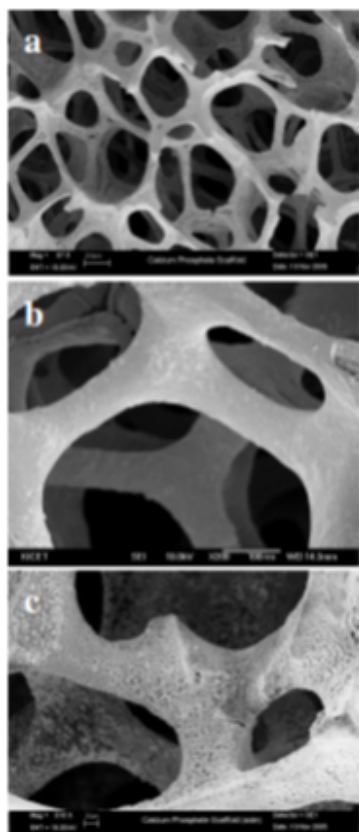


Figura 2 – Representação de *Supportes* mostrando (a) arquitetura em massa (b) superfície micro-cristalina (c) superfície nano-cristalina [62].

No entanto, para a sua aplicação é importante que os biomateriais tenham propriedades mecânicas e degradação específicas que estão diretamente ligadas ao material que o compõe. As propriedades da superfície do material, por exemplo, são indispensáveis para proporcionar as principais interações biológicas, como adesão entre proteínas e peptídeos, adesão celular, migração, proliferação e diferenciação [54, 60].

2.3.3 Porosidade

A porosidade de um sólido pode ser definida como a porcentagem de espaço vazio que o mesmo possui, sendo uma propriedade morfológica que independe do material que o constitui. Os materiais porosos podem apresentar três diferentes tipos de poros: fechados, passantes e cegos [63]. Os poros fechados são aqueles que não permitem o acesso de fluidos. Já os poros cegos terminam ainda no interior do material. Os poros passantes, por fim, são aqueles que permitem a passagem completa do fluido, de modo que este possa atravessar o sólido [63].

Falar aqui sobre porosidade e interconectividade de poros é necessário pois um aspecto de suma importância para que um biomaterial possa atuar como *suporte* é que o mesmo deve ser um material poroso que possua diâmetro adequado de poros, bem como

uma boa conexão entre os mesmos [54, 64] de maneira a permitir que a nutrição celular e o crescimento tecidual se deem adequadamente. Assim, a porosidade irá proporcionar a migração e a proliferação de osteoblastos e células mesenquimais, além da deposição de matriz óssea nos espaços vazios [54, 65]. Além disso, por meio de uma superfície porosa é possível melhorar o intertravamento mecânico entre o biomaterial do implante e o tecido natural circundante, o que confere maior estabilidade mecânica [63].

No entanto, como o biomaterial deve mimetizar a morfologia, estrutura e função óssea com a finalidade de otimizar a integração com os tecidos vizinhos [54, 66], a estrutura do mesmo necessita ser altamente porosa, possuindo cerca de 90% de porosidade, sobretudo ao ser utilizado como molde para o osso trabecular [54, 55, 67]. Nesses casos, é necessário que a estrutura possua macroporos, com tamanhos entre 200 – 400 μm para assegurar que a formação óssea se dê de maneira adequada [54, 65, 67]. Outro fator muito importante é a interconexão entre os poros do material, uma vez que ela desempenha um papel fundamental neste processo, permitindo que a migração e a proliferação dos vasos sanguíneos se deem adequadamente, o que é essencial para o crescimento tecidual. Com a presença de vascularização será possível o fornecimento de nutrientes, e coordenação da atividade das células ósseas, bem como sua migração para o sítio de implantação [54, 65].

Em suma, ao produzir essas estruturas deseja-se proporcionar funções mecânicas específicas, bem como propriedades de transporte de massa (permeabilidade e difusão). É necessário também citar que as estruturas, muitas das vezes, devem possuir formas anatômicas tridimensionais (3D) arbitrárias e complexas, sendo imprescindível que as mesmas sejam porosas a fim de possibilitar a migração celular, o transporte de massa para nutrição celular e a fixação celular por meio de sua superfície [54, 63].

2.3.4 Estudos da aplicação da mulita na área biomédica

Dentre os vários biomateriais cerâmicos usados para substituição óssea, podem ser citados dois materiais clássicos: os biomateriais à base de alumina (Al_2O_3) [14, 68, 69] e dióxido de zircônio (ZrO_2) [14, 70–73]. O Al_2O_3 é um biomaterial muito importante que apresenta grande disponibilidade no comércio, mas possui como grande inconveniente sua baixa tenacidade à fratura [14]. Já o ZrO_2 , outro biomaterial muito importante, possui a desvantagem de sofrer envelhecimento à temperatura corporal em meio líquido, com isso, seu uso sobretudo em próteses internas fica bastante limitado [14, 74–76]. Embora esses dois biomateriais possam gerar muitos dispositivos para uso médico (com destaque para reposição óssea), muitos exames e estudos apontam para a necessidade no desenvolvimento de novos biomateriais que apresentem propriedades aprimoradas e, conseqüentemente, tenham um bom desempenho a longo prazo [14].

Nesse sentido, a utilização da mulita nessas aplicações talvez seja uma possibilidade bastante viável. Esse material cerâmico possui baixo custo e propriedades potenciais para a

sua aplicação na área biomédica. Primeiramente, pode-se dizer que a possui alta resistência mecânica, sendo, porém, pouco caracterizada em relação à citotoxicidade específica e à capacidade de permitir a adesão celular à sua superfície [14].

Um estudo realizado por [14] produziu mulita por meio da formulação e da preparação por reação de sinterização a 1500°C. Ao término da fabricação, a mulita apresentou baixa porosidade e alta densidade, propriedades mecânicas adequadas para o estudo. Em função da natureza da mulita produzida, testes de viabilidade e adesão das células *in vitro* mostraram que células GM07492 (que são fibroblastos humanos), não apenas sobreviveram, mas também, proliferaram quando semeadas na superfície do material mulítico utilizado. O primeiro nível de estudos (em testes de vitrocitotoxicidade) mostrou a ausência de citotoxicidade e pró-proliferação de células na superfície da mulita, o que constitui um importante passo para estudos clínicos e pré-clínicos complementares no futuro [14].

Em outras palavras, o fato de o estudo mostrar que ao colocar células humanas GM07492, na presença de mulita, houve proliferação e adesão das células em sua superfície, indica que é grande a possibilidade de biocompatibilidade. Com isso, o estudo de [14] concluiu que, devido as boas propriedades mecânicas que a mulita possui e a citocompatibilidade que ela apresenta, ela pode ser usada como material alternativo para aplicações biomédicas e odontológicas.

Além disso, o surgimento de derivados de mulita foi devido as aplicações em medicina [14, 77]. Um exemplo de derivado utilizado foi a vitrocerâmica apatita-mulita [14, 78] que, ao ser produzido por meio de sinterização seletiva a laser permitiu o crescimento ósseo em sua estrutura porosa após o implante em tibia de coelho por quatro semanas [14, 79] não apresentando efeito citotóxico *in vitro* para os fibroblastos dérmicos humanos [14, 80].

Em outro estudo, concluiu-se que o compósito bifásico à base de mulita e fosfato de cálcio apresentou proliferação e diferenciação osteoblástica, o que indica que o compósito pode ser utilizado em aplicações ortopédicas [14, 77].

Já com relação à mulita propriamente dita, primeiramente é importante ressaltar que, assim como nos demais biomateriais, as propriedades mecânicas e a biocompatibilidade são cruciais para os materiais projetados para aplicações biomédicas. Em segundo lugar, cabe dizer que a mulita deve exibir boas propriedades mecânicas, evitar rachaduras e ser inerte. Essa combinação de propriedades é excelente para seu uso no desenvolvimento de materiais para fins biológicos [14].

2.4 Método de réplica

2.4.1 Utilização da réplica para produzir biomateriais

O método de réplica de esponja polimérica é um método muito viável de ser utilizado para produzir materiais cerâmicos porosos destinados à área de implantologia. Isso porque

na réplica tem-se o controle da morfologia e do tamanho dos poros através da esponja e da quantidade de aditivos utilizados, o que favorece na obtenção de materiais altamente porosos, com poros arredondados e interconectados, características imprescindíveis para se utilizar o material para implante [20].

Além disso, trata-se de uma técnica simples e versátil, podendo ser aplicada a uma gama de composições biocerâmicas [81]. Com isso, pode-se dizer que a réplica é a técnica que mais proporciona melhores perspectivas para a obtenção de produtos cerâmicos porosos celulares de alta qualidade [8].

No entanto, há algumas limitações que o método de réplica possui. A primeira delas é que, dependendo de aspectos específicos da estrutura requerida para o material cerâmico poroso (porosidade, morfologia e tamanho dos poros) haverá uma dificuldade para a escolha da espuma polimérica. Ainda com relação a isso, cabe ressaltar que a célula do molde deve possuir um tamanho mínimo de $150\mu m$ [81] para possibilitar a infiltração da suspensão cerâmica nos poros da espuma. Além disso, para realizar a produção de um material cerâmico poroso por meio do método de réplica é necessário um rigoroso controle da reologia da suspensão para que a impregnação se dê de maneira adequada. Por fim, cabe dizer que um material gerado pela técnica de réplica apresenta resistência mecânica baixa para aplicações sobre carga [81, 82].

2.4.2 Aspectos gerais da réplica

O método de réplica de esponja polimérica é o primeiro método usado com a finalidade de se produzir cerâmicas macroporosas, sendo desenvolvido, originalmente por Schwartzwalder e Somers [83].

Trata-se de um método simples, que se destina a produzir estruturas celulares abertas com tamanhos de poros variando de $200\mu m$ a $3mm$ e níveis de porosidade entre 40% e 95% [83]. A partir desse método, é possível obter cerâmicas de diferentes composições químicas sendo o mesmo aplicável a qualquer material cerâmico que pode ser disperso em suspensão de maneira adequada [84]. Na figura 3 são mostrados alguns exemplos de materiais cerâmicos porosos produzidos a partir do método de réplica:

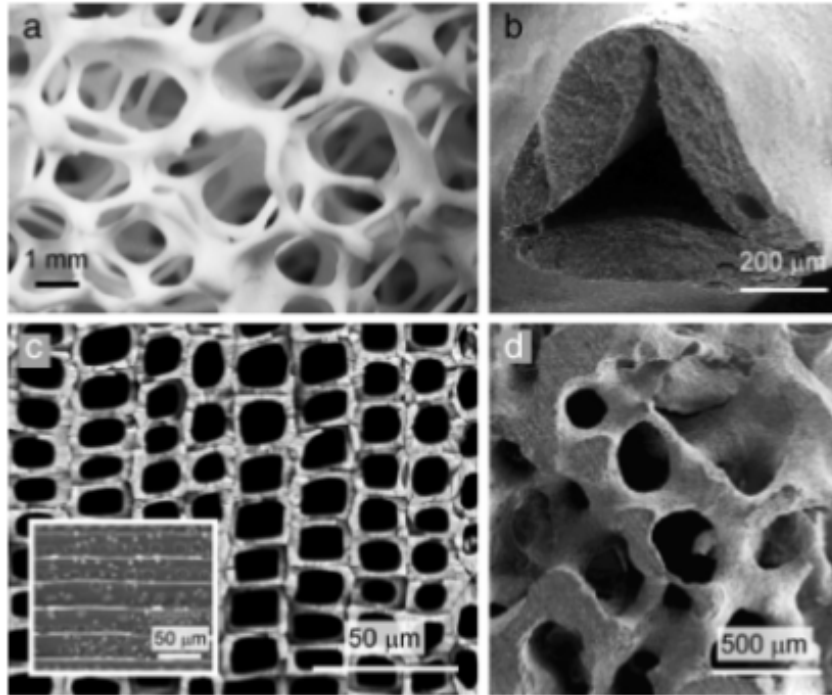


Figura 3 – Microestruturas de cerâmica macroporosa produzidas através da técnica de replica. (a) Estrutura de célula aberta à base de alumina obtida usando gabaritos de esponja de poliuretano, [85] (b) Detalhe de um suporte de uma cerâmica celular produzida a partir de esponjas poliméricas, ilustrando as falhas típicas formadas na pirólise do gabarito orgânico, [86] (c) Visão transversal de um SiC altamente orientado [83,87,88] (d) hidroxiapatita macroporosa obtida de uma estrutura de coral, [87].

De maneira geral, no método de réplica, uma esponja polimérica, geralmente constituída de poliuretano, é impregnada por uma suspensão cerâmica até que seus poros internos sejam preenchidos com material cerâmico. Em seguida, a esponja impregnada é comprimida ao passar por rolos para a remoção do excesso de suspensão, permitindo que se forme uma fina camada sobre cada parte da estrutura original. Com isso, a esponja revestida de material cerâmico é colocada para secar posteriormente e, logo depois, o material polimérico é queimado a uma temperatura entre 300°C e 800°C, com taxas de aquecimento inferiores a 1°C / min, para a decomposição e difusão gradual do material polimérico, evitando o acúmulo de pressão dentro dos suportes revestidos [4, 83].

Por fim, o material cerâmico é densificado por meio da sinterização a temperaturas que vão de 1100°C a 1700°C dependendo do material [83].

Segue um esquema simplificado do método de réplica de esponja polimérica, representado na figura 4:



Figura 4 – Método de réplica de esponja polimérica (adaptado de [83]).

2.4.3 Considerações importantes para o método de réplica

Em primeiro lugar, é importante ressaltar que a espuma polimérica a ser utilizada deve ser escolhida levando em conta alguns aspectos como: densidade, forma, distribuição e tamanho dos poros [2]. Além disso, a espuma polimérica escolhida deve possuir a capacidade de retornar ao formato original após ser comprimida e de se volatilizar em temperaturas inferiores à temperatura de sinterização do corpo cerâmico [89,90].

Também é importante mencionar que as propriedades da cerâmica porosa, produzida por meio da réplica, podem ser ajustadas variando a viscosidade da pasta (suspensão). A qualidade do revestimento cerâmico, por sua vez, depende fortemente da viscosidade da suspensão e da densidade da esponja precursora utilizada [2,6]. A densidade da pasta de cerâmica utilizada também é relevante para o processo, sendo diretamente proporcional a resistência da espuma gerada e a densidade da mesma [2].

Com relação ao método de réplica propriamente dito, deve-se ter em mente que o mesmo possui algumas desvantagens, que podem limitar o desempenho mecânico das esponjas cerâmicas geradas [8]. Essas desvantagens são os defeitos exibidos pelo material cerâmico poroso produzido pela réplica, como vazios no interior dos filamentos (onde a esponja precursora estava inicialmente), trincas e fissuras provenientes do processo de decomposição do polímero [84]. Na figura 5 pode ser observado alguns desses defeitos:

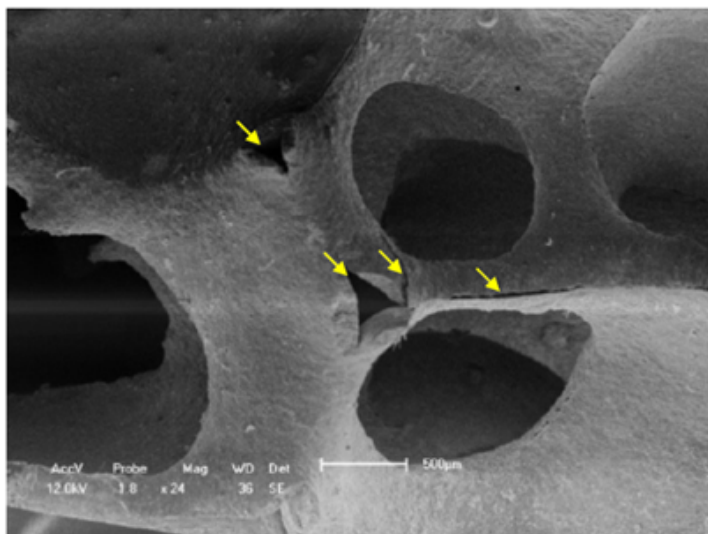


Figura 5 – Defeitos presentes em uma cerâmica porosa obtida pelo método da réplica [84,91].

Dentre os problemas gerados pelos defeitos citados anteriormente, pode-se destacar a redução das propriedades mecânicas para valores abaixo dos valores teóricos preditos para cerâmicas porosas com células abertas [84]. Esses defeitos podem ser corrigidos por meio de diversas medidas como: a realização de uma segunda etapa para preencher as fissuras [84,92,93], o recobrimento dos filamentos cerâmicos com uma suspensão [84,94,95] e a introdução de fibras [84].

Além dessas medidas, têm-se também a adição de aditivos na suspensão utilizada. Nesse sentido, cabe dizer que a mesma deve conter, além de partículas cerâmicas, água e aditivos em sua composição. A massa de água adicionada, por exemplo, deve corresponder de 10% a 40% da massa total da suspensão. Os aditivos, por sua vez, são usados com a finalidade de melhorar as propriedades do produto final. Os aditivos ligantes devem ser adicionados a suspensão inicial para que os revestimentos cerâmicos sejam fortes o suficiente para evitar que se formem trincas durante a pirólise [83]. Os agentes reológicos são utilizados para garantir que a suspensão preencha a esponja polimérica de maneira uniforme. Já os antiespumantes, impedem a formação de vazios na estrutura. Além dos aditivos já citados, outros deles são flocculantes, destinando-se a aumentar a aderência da mistura à esponja [89].

2.4.4 Exemplo de aplicação da réplica para a produção de materiais mulíticos

Para produzir um material cerâmico poroso com predominância de mulita, por meio do método de réplica, pode-se impregnar uma espuma polimérica com uma suspensão contendo seus precursores, alumina (Al_2O_3) e sílica (SiO_2), submetendo o conjunto posteriormente a um tratamento de sinterização reativa, conforme feito por [33].

A suspensão utilizada foi preparada contendo, aproximadamente, 72% em peso de

alumina, o que está de acordo com a proporção $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$, conforme diagrama de fase para a formação de 100% de mulita [33].

Além dos precursores, a suspensão utilizada por [33] possuía bentonita sódica como ligante e carboximetil celulose (CMC) como espessante. A sílica coloidal também foi utilizada, tendo o intuito de manter as partículas dispersas em suspensão, assegurando assim, um comportamento reológico adequado.

3 METODOLOGIA

3.1 Aspectos Gerais

A metodologia desse trabalho consiste em produzir um material cerâmico poroso com a presença de fase múltipla a partir do método de réplica de uma espuma polimérica. A esponja polimérica comercial utilizada pode ser observada a seguir, na figura 6:



Figura 6 – Espuma polimérica utilizada.

É importante citar também alguns aspectos da suspensão utilizada. Primeiramente, cabe dizer que a mesma foi produzida com caulim branco, obtido na cidade de Mar de Espanha/MG, cuja composição possui 54,3% de óxido de alumínio (Al_2O_3) e 45,7% de óxido de silício (SiO_2). Com relação a suspensão propriamente dita, é importante ressaltar que a mesma possui 20% de caulim em volume. A figura 7 apresenta a suspensão utilizada neste trabalho:



Figura 7 – Suspensão utilizada.

Utilizando a suspensão caulinítica, foi feita a impregnação da esponja polimérica.

Cada impregnação constou de 3 imersões que, por sua vez, consistiam em mergulhar a amostra na suspensão, conforme o indicado na figura 8, abaixo:



Figura 8 – Imersão das amostras na suspensão caulinítica.

Após as impregnações e acompanhadas da secagem posterior, a etapa seguinte envolve a decomposição da esponja polimérica e a sinterização do material cerâmico poroso. Para essa etapa foi utilizado um Forno Mufla Digital Microprocessado, modelo SP-1200DRP/C produzido pela SP Labor Comércio de Produtos Para Laboratorio LTDA [96]. Esse forno se localiza no Laboratório de Processos de Fabricação da UFJF e possui dimensões internas de $(20 \times 15 \times 15)cm^3$, capacidade de 7 rampas de temperatura, podendo chegar até, no máximo, a $999,9^\circ C$. O forno pode ser observado nas figuras 9 e 10, a seguir:



Figura 9 – Forno Mufla utilizado nos experimentos.



Figura 10 – Forno com parte interna à mostra.

Utilizando os aspectos mencionados anteriormente, foram realizados três experimentos diferentes, sempre com o intuito de aprimorar os resultados obtidos nos experimentos anteriores. A seguir cada um destes experimentos serão especificados:

3.1.1 Experimento 1

No Experimento 1 os intuítos principais foram obter um material com presença de fase múltipla e observar qual geometria de amostra utilizada iria apresentar maior resistência. Para tanto, foram utilizadas amostras de espuma polimérica com formato e dimensões diferentes. Todas as amostras tinham espessura de 5mm , sendo que, 10 tinham base circular com 10mm de diâmetro, 11 tinham base quadrada com área de 225mm^2 e outras 11, também de base quadrada, tinham área de 100mm^2 . Esses três tipos de amostra pode ser observados na figura 11:



Figura 11 – Geometria das esponjas utilizadas no Experimento 1.

Essas amostras passaram por 4 fases de impregnações com a suspensão contendo 20% de caulim em volume, sendo que, cada uma, possuía 3 imersões. Ao término dessas quatro fases as amostras se apresentaram conforme indicado na figura 12:



Figura 12 – Amostras após impregnações – Experimento 1.

Após a secagem posterior, as amostras foram colocadas no Forno Mufla, para a eliminação da esponja polimérica e sinterização do material cerâmico poroso, com as seguintes rampas de temperatura:

- Aquecimento a uma taxa de $0,90^{\circ}\text{C}/\text{min}$, da temperatura ambiente (aproximadamente 25°C) até 400°C , por um período de $7h$;
- Aquecimento a uma taxa de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, da temperatura de 400°C até 1000°C , por um período de $1h$;
- Manutenção do forno na temperatura de 1000°C , durante $2h$;
- Resfriamento da amostra até a temperatura ambiente por um tempo de aproximadamente $2h$.

Após produzir as peças cerâmicas porosas no Experimento 1, as mesmas foram analisadas no Difratorômetro AX5 D8 da Vinci Advance, fabricado pela Bruker e localizado

no Laboratório de Química Bioinorgânica (LQBin), da Faculdade de Química, da UFJF, para saber quais fases cristalinas se formaram. A figura 13 mostra o Difratorômetro utilizado:



Figura 13 – Difratorômetro utilizado para análise.

3.1.2 Experimento 2

No Experimento 2, por sua vez, o intuito foi obter amostras com uma maior resistência em relação ao Experimento 1. Com isso, primeiramente foram utilizadas amostras de espuma polimérica com área de 100mm^2 , e com 5mm de espessura, conforme mostrado pela figura 14 abaixo:



Figura 14 – Geometria das esponjas utilizadas no Experimento 2.

Ainda com o intuito de se obter uma maior resistência, 6 amostras, designadas por A, B, C, D, E e F, foram submetidas a diferentes condições de fabricação para avaliar quais das condições iriam proporcionar uma melhora na resistência mecânica ao final do processo. Nesse sentido, as amostras A e B foram submetidas a 1 impregnação; as amostras C e D submetidas a 2 impregnações; e as amostras E e F submetidas a 4 impregnações. Assim como no Experimento 1, em cada impregnação foram realizadas 3 imersões na suspensão contendo 20% de caulim em volume. Um detalhe a ser ressaltado é que a amostra E foi comprimida ao fim de cada imersão para se retirar o excesso de suspensão. Ao término dessas quatro fases as amostras se apresentaram conforme a indicado na figura 15:



Figura 15 – Amostras após impregnações – Experimento 2.

Após a secagem posterior, o procedimento utilizado para a eliminação da esponja polimérica e sinterização do material poroso foi o mesmo do adotado no Experimento 1, executando a queima com as mesmas temperaturas e taxas de aquecimento e de resfriamento. Como a composição da suspensão e a temperatura de sinterização foram as mesmas utilizadas no Experimento 1, provavelmente, as fases presentes nas amostras do

Experimento 2 após a sua sinterização seriam as mesmas em relação as do Experimento 1. Com isso, não foi realizado o ensaio de difração de raios X e a posterior obtenção do difratograma referente.

3.1.3 Experimento 3

Já no Experimento 3 as amostras foram submetidas às condições que favoreceram para a resistência mecânica, conforme observado nos Experimentos 1 e 2. Assim, também foram utilizadas 4 amostras de espuma polimérica área de 100mm^2 e com 5mm de espessura, conforme mostrado na figura 16:



Figura 16 – Geometria das esponjas utilizadas no Experimento 3.

Tendo em vista as condições adotadas no Experimento 2 que proporcionaram maior resistência, 4 amostras foram submetidas a 1 impregnação que, por sua vez, era composta por 3 imersões. Ainda com base no Experimento 2, as amostras foram comprimidas ao término de imersão. Uma diferença do Experimento 3 em relação aos Experimentos 1 e 2, é que nesse experimento foi adicionada à suspensão acetato de polivinila para agir como agente ligante para melhorar ainda mais a resistência das amostras após a sinterização. A massa de agente ligante adicionada foi de $0,26\text{g}$, valor que equivale a 1% da massa de caulim contido na suspensão. Ao término da impregnação as amostras se apresentaram conforme mostrado na figura 17:



Figura 17 – Amostras após impregnações – Experimento 3.

Assim como nos Experimentos 1 e 2, após a secagem posterior, o procedimento utilizado para a eliminação da esponja polimérica e sinterização do material poroso foi realizar uma queima com as mesmas temperaturas e taxas de aquecimento e de resfriamento. É importante que o acetato de polivinila utilizado como agente ligante seria eliminado juntamente com o material polimérico, contribuindo unicamente para melhorar a resistência do material produzido pelo método de réplica. Portanto, a composição do material cerâmico não teria alteração significativa em relação à composição das amostras nos Experimentos 1 e 2. Assim, não foi feito o ensaio de difração de raios X para as amostras produzidas no Experimento 3.

4 RESULTADOS E ANÁLISES

4.1 Aspectos após a queima

4.1.1 Experimento 1

De forma geral, pode-se dizer que no Experimento 1 as amostras ficaram muito frágeis, sendo que algumas quebravam ou até mesmo colapsavam no momento da retirada do forno. De maneira geral as amostras mais resistentes eram as quadradas de área 100mm^2 . A figura 18 apresenta algumas amostras geradas no Experimento 1:



Figura 18 – Algumas amostras após a queima – Experimento 1.

Nas amostras que se quebraram foi possível observar a formação de poros em suas partes internas, porém, uma camada cerâmica revestiu a superfície das mesmas de maneira que não houve poros nas superfícies. Sobre os poros formados, haviam redes isoladas de poros interconectados, ou seja, não houve interconectividade completa entre os poros das amostras utilizadas. Os poros internos das amostras produzidas no Experimento 1, podem ser observados na figura 19:



Figura 19 – Porosidade dos materiais cerâmicos formados – Experimento 1.

Ainda para o Experimento 1, foi feito o ensaio de difração de raios X, sendo obtido,

posteriormente o difratograma referente, contendo algumas das fases formadas, indicado pela figura 20 abaixo:

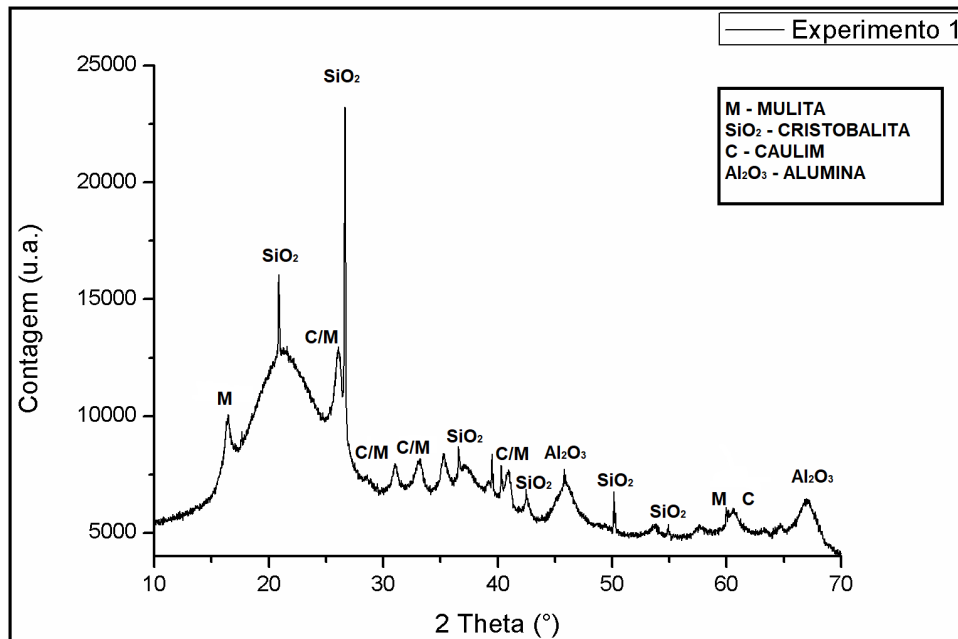


Figura 20 – Difratograma obtido para uma amostra do Experimento 1.

Pelo difratograma pode-se identificar a formação de mulita, cristobalita (SiO_2), caulim e alumina (Al_3O_2).

4.1.2 Experimento 2

No Experimento 2, por sua vez, foi observado que as amostras A e B, que passaram por uma impregnação apenas, tiveram maior resistência e menor deposição de material cerâmico em sua superfície, o que possibilitou enxergar alguns poros na superfície. Ainda assim, parte considerável da estrutura estava encoberta pelo material cerâmico, o que gerou pouca interconectividade entre os poros. As amostras A e B podem ser observadas na figura 21:

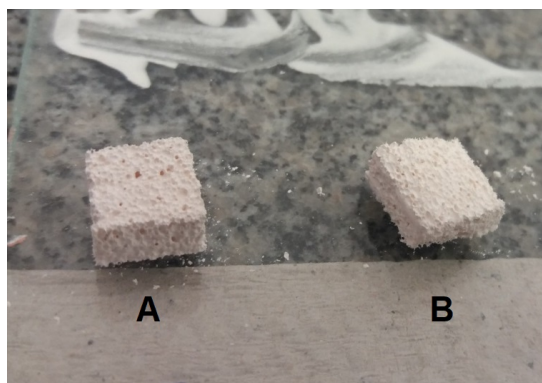


Figura 21 – Amostras A e B – Experimento 2.

Já as amostras C e D, que passaram por duas impregnações, apresentaram maior deposição de material cerâmico em sua superfície, sendo que a amostra C quebrou, o que possibilitou observar em seu interior poros com pouca interconectividade. As amostras C e D podem ser observadas na figura 22:

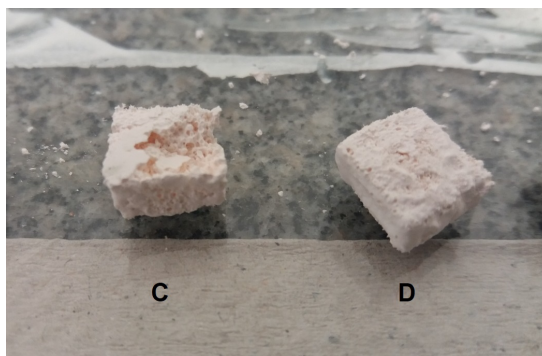


Figura 22 – Amostras C e D – Experimento 2.

As amostras E e F, que passaram por quatro impregnações, apresentaram comportamentos diferentes: a amostra E apareceu com certa fragilidade e com a superfície praticamente toda encoberta pelo material cerâmico, enquanto que a amostra F se mostrou ainda mais frágil, sofrendo colapso ao ser retirada do forno. As amostras C e D podem ser observadas na figura 23:

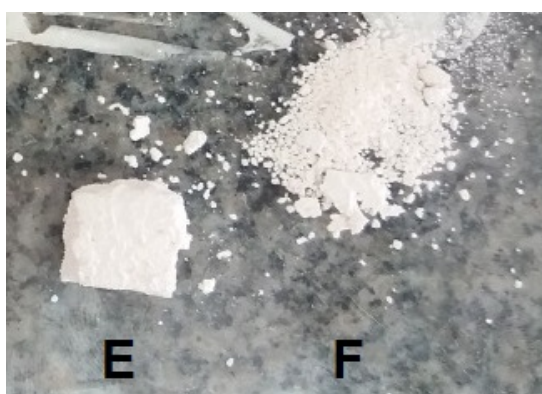


Figura 23 – Amostras E e F – Experimento 2.

É importante ressaltar que a face inferior das amostras (que ficou em contato com o vidro que serviu de base durante a secagem após as impregnações) ficou completamente coberta pelo material cerâmico que escoou por cada amostra e se acumulou no local por gravidade.

4.1.3 Experimento 3

As quatro amostras do Experimento 3, que passaram por uma impregnação apenas e com uma suspensão com agente ligante, saíram do forno inteiras com uma resistência maior

que as amostras dos Experimentos 1 e 2, sendo ainda consideravelmente frágeis. Em todas as amostras a deposição do material cerâmico na superfície foi menor. Como nenhuma amostra quebrou, foi possível observar apenas os poros externos. Foi possível notar que alguns poros foram recobertos pelo material cerâmico, o que afetou na interconectividade entre eles. As amostras produzidas no Experimento 3 podem ser observadas na figura 24:



Figura 24 – Amostras do após a primeira queima – Experimento 3.

4.1.3.1 Porosidade

Também foram estimados o tamanho médio de poro e a porosidade obtidos nas amostras produzidas no Experimento 3.

Para estimar o tamanho médio de poro, foi estimada, em primeiro lugar, a área média das amostras com o auxílio do software ImageJ2 [97], que foi de $(0,15 \pm 0,03)mm^2$. Com isso, considerando que os poros tenham geometria circular, seu diâmetro médio é de $(0,4 \pm 0,1)mm$.

Para estimar a porosidade das amostras, primeiramente foram medidas a massa e o volume das mesmas, que foram $(0,24 \pm 0,03)g$ e $(0,37 \pm 0,04)cm^3$, respectivamente. Com isso, a densidade relativa foi de $(0,6 \pm 0,1)g/cm^3$. Sabendo que a densidade teórica da mulita é de $2,8g/cm^3$ [98], ou seja, uma estrutura mulítica maciça (sem porosidade) possui esse valor de densidade, e que o conforme aumenta a porosidade a densidade relativa diminui, têm-se que a razão entre a densidade encontrada e a densidade teórica é de 0,21 (21%). Como a densidade relativa reduziu 21% em relação à densidade teórica, é possível dizer que o material possui 79% de porosidade, o que está conforme as possibilidades oferecidas pelo método de réplica.

4.2 Discussão

Primeiramente, com relação à aplicabilidade da mulita em implantes ósseos, foi observado nas referências pesquisadas que a mulita apresenta alta resistência mecânica, o que, a princípio favorece nessas aplicações. No entanto, ainda são necessários estudos para caracterizá-la tendo como base sua citotoxicidade específica e sua capacidade de permitir adesão celular em sua superfície. Nesse sentido, no estudo realizado por [14], foi constatado

que fibroblastos humanos sobreviveram, aderiram e proliferam quando cultivados em um material mulítico, além de não apresentarem citotoxicidade em um primeiro momento. Esses resultados constituem um bom indicativo de biocompatibilidade e, com isso, pode-se dizer que existe a possibilidade de se utilizar a mulita na implantologia óssea, embora sejam necessários estudos mais específicos para a comprovação desta possibilidade.

Sobre as amostras produzidas nesse trabalho, é possível observar que alguns aspectos estão próximos dos aspectos requeridos para se utilizar para implantologia óssea. A porosidade obtida nesse trabalho foi de 79% e está abaixo do valor requerido para a aplicação do material em ossos trabeculares que é cerca de 90%, de acordo com [54,55,67]. É importante ressaltar que os ossos trabeculares são um tipo específico de osso cujos valores requeridos foram obtidos através das referências pesquisadas. Assim, para outros tipos de ossos pode ser que o valor requerido seja diferente. Já o tamanho médio de poro está um pouco acima da faixa de 200 – 400 μm necessária para que a formação óssea se dê de maneira adequada [54,65,67].

No entanto, para analisar a viabilidade do uso das amostras produzidas neste trabalho na implantologia óssea seria necessário caracterizá-las também em relação a suas citotoxicidades específicas e suas capacidades de permitir adesão celular em suas respectivas superfícies. Essa caracterização ainda não é possível em função da alta fragilidade apresentada por essas amostras e por ainda não ser possível quantificar as fases formadas.

Com relação ao método de réplica de esponja polimérica, as pesquisas realizadas neste trabalho mostraram que, mesmo com algumas limitações que possui, é o método mais adequado para produzir materiais cerâmicos porosos destinados à implantologia óssea. Isso pelo fato de ser um método simples e barato [81], além de ser o método que melhor proporciona o bom controle de aspectos como morfologia, porosidade e interconexão entre os poros [91].

5 CONCLUSÕES

Ao término deste trabalho, pode-se dizer que os experimentos foram satisfatórios. Isso porque tanto a porosidade obtida (79%) quanto o tamanho médio de poro ($0,4 \pm 0,1$)mm estão dentro dos valores proporcionados pelo método de réplica de acordo com a literatura pesquisada. Conforme visto anteriormente, esses valores não estão de acordo com os valores requeridos nas aplicações envolvendo a implantologia óssea. Esse problema não é tão simples de ser resolvido devido à dificuldade de se obter esponjas poliméricas com aspectos específicos de morfologia, porosidade e tamanho de poro no método de réplica [81].

Durante a apresentação dos resultados, foi observado que o material cerâmico cobriu boa parte do material produzido tanto internamente, quanto na parte externa, o que prejudicou a interconexão entre os poros existentes no material. A forma de compressão apontada nesse trabalho (comprimir a esponja impregnada de suspensão passando-a por rolos para a remoção do excesso de suspensão [83], não seria viável nesse estudo em função do pequeno tamanho das amostras. Além disso, houve um acúmulo de material cerâmico na parte inferior da amostra devido à gravidade. Com relação a esses problemas é necessário estudar algumas maneiras para solucioná-los.

Outro problema encontrado nesse trabalho foi a fragilidade gerada nas amostras produzidas. Essa fragilidade foi consideravelmente corrigida ao diminuir o número de imersões e ao utilizar um agente ligante. Contudo, a aplicação requerida para esses materiais exige que eles apresentem uma maior resistência [21, 43, 54, 72, 89]. Como formas de solucionar esse problema, pode-se utilizar outros agentes, como a sílica coloidal, por exemplo.

Seria importante também proporcionar a obtenção do máximo teor de mulita na amostra, uma vez que é a única fase estável do sistema $Al_2O_3 - SiO_2$ [33]. Embora não tenha sido possível quantificar o teor de mulita formado nas amostras produzidas neste trabalho, o difratograma indicou que houve formação de mulita, além de outras fases. Para formar maiores teores de mulita pode-se utilizar temperaturas de sinterização mais altas, acima de $1300^\circ C$ [1, 6, 12, 31], algo que não foi possível nesse trabalho pois o forno utilizado opera com, no máximo $999,9^\circ C$. Além disso, pela fórmula da mulita ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) nota-se a proporção molar de 1,5. O caulim, que foi utilizado como matéria-prima, possui proporção de 1,18, o que provavelmente proporcionou a formação de outras fases. Uma solução para este inconveniente seria utilizar o caulim em conjunto com a alumina, para aumentar o teor de Al_2O_3 e proporcionar a formação de um maior teor de mulita [29], conforme já mencionado nesse trabalho.

5.1 Sugestões para Trabalhos Futuros

De acordo com as considerações feitas no início deste capítulo são sugeridos os possíveis trabalhos futuros:

- Quantificar as fases formadas em uma liga cerâmica $Al_2O_3 - SiO_2$;
- Utilizar o caulim em conjunto com diferentes teores alumina para obter um material mulítico e analisar as influências de cada teor na resistência;
- Utilizar o caulim em conjunto com diferentes teores alumina para obter um material mulítico e avaliar os teores de mulita formados;
- Estudar a influência da sílica coloidal e de outros aditivos na resistência dos materiais mulíticos produzidos;
- Avaliar os teores de mulita formados utilizando diferentes temperaturas de sinterização a partir de $1300^\circ C$;
- Avaliar a resistência nos materiais cerâmicos produzidos utilizando diferentes temperaturas de sinterização a partir de $1300^\circ C$.

REFERÊNCIAS

- [1] ALVES, H. P. A. *Utilização do delineamento de misturas de caulim, resíduos de caulim e alumina para a obtenção de cerâmicas à base de mullita*. Dissertação (Mestrado) - UFPB/CT, João Pessoa, 2016.
- [2] AHMAD, Z. *Preparation and characterization of ceramic foam produced via polymeric foam replication method*. Journal of Materials Processing Technology, v. 207, p. 235-239, 2008.
- [3] BREZNY, R.; GREEN, D. J. *Factors controlling the fracture resistance of brittle cellular materials*. J. Am. Ceram. Soc., v. 74, n. 5, p. 1061-1065, 1991.
- [4] SAGGIO-WOYANSKY, J.; SCOTT, C. E. *Processing of ceramic foams*. Am. Ceram. Soc. Bull., v. 71, n. 11, p. 1674-1682, 1999.
- [5] SEPULVEDA, P. *Gelcasting of foams for porous ceramics*. J. Am. Ceram. Soc., v. 76, n. 10, p. 61-65, 1997.
- [6] TAN, S.; JIANG, D.; ZHU, X. *The control of slurry rheology in the processing of reticulated ceramic foams*. Mater. Res. Bull., v. 37, p. 541-553, 2002.
- [7] BOWEN, H. K.; KINGERY, W.D.; UHLMANN, D.R. *Introduction to Ceramics*, 2ª ed., Ed John Wiley & Sons Inc., 1976.
- [8] BRITO, F. V. *Processamento de meios porosos à base de sílica*. Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Tese (Mestrado) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2005.
- [9] CAPOCCHI, J. D. T.; GOUVEA, D.; SAVAGLIA NETO, W. A. *Utilização de uma resina preparada pelo método da solução líquida de citratos como ligante durante a preparação de filtros cerâmicos à base de alumina*. Cerâmica, São Paulo, v. 45, n. 295, p. 150-154, 1999.
- [10] DONADEL, K. et al. *Processamento e caracterização de espumas cerâmicas de microfibras naturais de sílica amorfa obtidas pelo método de réplica*. Exacta, v. 6, n. 1, p. 41-47, 2008.
- [11] FREITAS, N. L.; MANIERO, M. G.; COURRY J. R. *Estudo da permeabilidade de filtros cerâmicos para filtração de aerossol em altas temperaturas*. Projeções, v. 21/22, p. 29-38, 2003/2004.
- [12] SALAZAR, J. M. G. et al. *Compression strength and wear resistance of ceramic foams-polymer composites*. Materials Letters, v. 60, n. 13-14, p. 1687-1692, 2006.
- [13] ZESCHKY, J. et al. *Pre-ceramic polymer derived cellular ceramics*. Composites Science and Technology, v. 63, p. 2361-2370, 2003.
- [14] FERNANDES, L. et al. *Mullite cytotoxicity and cell adhesion studies*. Journal of Materials Research and Technology, Elsevier, v. 8, n. 3, p. 2565-2572, 2019.
- [15] MENEZES, R. et al. *Obtenção de mullita porosa a partir da sílica da casca de arroz e do acetato de alumínio (Porous mullite obtained using silica from rice husk and aluminum acetate)*. Cerâmica, v. 54, p. 245-252, 2008.

- [16] MEDEIROS, S. G. et al. *Preparação de compósitos alumina-mulita de baixo custo via sinterização reativa entre uma argila caulinitica da Paraíba e hidróxido de alumínio*. Cerâmica, v. 62, n. 363, p. 266-271, 2016.
- [17] ARANTES, V. L.; SOUZA, L. L.; SALOMÃO, R. *Desenvolvimento e caracterização de cerâmicas porosas moldáveis à base de alumina-mulita para uso como isolamento térmico em altas temperaturas*. Tese (Doutorado) - USP, São Carlos, 2015.
- [18] KLEEBLE et. al. *Conversion of Al₂O₃-SiO₂ Powder Mixtures to 3:2 Mullite Following the Stable or Metastable Phase Diagram*. Journal of The European Ceramic Society - J EUR CERAM SOC, v. 21, p. 2521-2533, 2001.
- [19] ARANTES, V. L.; SOUZA, L. L.; SALOMÃO, R. *Sinterização de cerâmicas porosas à base de mulita para uso em altas temperaturas*. 60º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2016.
- [20] SILVA, A. D. R. *Obtenção de cerâmicas porosas de alumina-zircônia pelo método da réplica recobertas com fosfato de cálcio*. Tese (Doutorado) - USP, São Carlos, 2017.
- [21] DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL. *Sumário Mineral 2015*. Brasília, 2015.
- [22] FRANCISCO, M. A. C. O. *Caracterização físico-mecânica de caulim do Espírito Santo visando aplicação industrial*. 60º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2016.
- [23] GOMES, J.; LIMA, F. T.; LIRA, H. L.; NEVES, G. A. *Utilização do resíduo industrial resultantes do beneficiamento de caulim para fabricação de revestimentos cerâmicos*. Congresso Brasileiro de Cerâmica, Associação Brasileira de Cerâmica, Florianópolis-SC, p. 1501-1512, 2001.
- [24] SILVA, S. P. *Caulim. Balanço Mineral Brasileiro*. 2001. Disponível, em: www.dnppn.gov.br. Acesso em: 10 de jan. de 2016.
- [25] LUZ, A. B. et al. *Caulim. Rochas e Minerais Industriais: usos e especificações*. CETEM/MCT, Rio de Janeiro, p. 231-262, 2005.
- [26] BARBA, A. et al. *Matérias Primas para la fabricación de Soportes de Baldosas Cerâmicas*. 2ª Ed, Castellón-Espanha, Instituto de Tecnologia Cerâmica - AICE, 2002.
- [27] PINHEIRO, B. C. A. *Processamento e caracterização de massas cerâmicas incorporadas com o resíduo borra de petróleo encapsulada para fabricação de grês porcelanato*. Tese (Doutorado) - Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro/CCT, Campos dos Goytacazes, 2009.
- [28] ABADIR, M. F.; SALLAM, E. H.; BAKR, I. M. *Preparation of Porcelain Tiles from Egyptian Raw Materials*. Ceramics International, p. 303-310, 2002.
- [29] SANTOS, K. C. V. et al. *Formação de Mulita a Partir de Composições de Caulim e Alumina com Diferentes Tamanhos de Partículas*. Revista Eletrônica de Materiais e Processos, v. 11, n. 3, p. 136-142, 2016.
- [30] MIAO, Z.; NAN, L.; YAN, W. *Efeito da temperatura de sinterização na composição e microestrutura da fase de cerâmica porosa anortita-mulita-corundum*. Ceramics International, v. 40, 2014.

- [31] MARTINELLI, A. et al. *Preparação de compósitos alumina-mulita de baixo custo via sinterização reativa entre uma argila caulínica da Paraíba e hidróxido de alumínio*. Cerâmica, v. 62, 2016.
- [32] KOMARNENI, S.; SCHNEIDER, H. *Mullite*. Weinheim: Wiley- VCH ; Chichester : John Wiley, 2005.
- [33] ROSÁRIO, J. J. *Fabricação de esponjas cerâmicas à base de mulita e avaliação de seu desempenho em queimadores porosos radiantes*. Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2013.
- [34] DOREMUS, R.; KLUG, F.; PROCHAZKA, S. *Alumina-Silica Phase Diagram in Mullite Region*. Journal of the American Ceramic Society, v. 70, p. 750-759, 2005.
- [35] FAGURY-NETO, E. et. al. *Porous mullite obtained using silica from rice husk and aluminum acetate*. Cerâmica, v. 54, p. 245-252, 2008.
- [36] HUGGINS, R. A.; MENG, G. Y. *A new chemical method for preparation of both pure and doped mullite*. Materials Research Bulletin, v. 18, p. 581-583, 1983.
- [37] CARBONE, T. *Aluminas para indústria cerâmica*. Cerâmica, v. 32, n. 203, p. 309-314, 1986.
- [38] DEER, W. A.; HOWIE, R. A.; ZUSSMAN, J. *An introduction to the rock-forming minerals*. Hong Kong: Longman Scientific & Technical, 1992.
- [39] DÖRRE, E.; HÜBNER, H. *Alumina: processing, properties, and applications*. New York:Springer, 1984.
- [40] SINTON, C. W. *Raw materials for glass and ceramics: sources, processes, and quality control*. Hoboken: Wiley, 2006.
- [41] CALLISTER, W. D. J. *Ciência e engenharia de materiais: uma introdução*. 8ª edição. Rio de Janeiro: LTC, 2012.
- [42] KOOPS, F. *Síntese de Hidroxiapatita Reforçada com Alumina Obtida Através de Aspersão de Solução por Chama*. Trabalho de Diplomação – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2010.
- [43] BIERHALZ, A. C. K.; MORAES, A. M.; PIRES, A. L. R. *Biomateriais: Tipos, Aplicações e Mercados*. Química Nova, v. 38, n. 7, p. 957-971, 2015.
- [44] BOWMAN, L. S.; FORBERS, D.; HENCH, L.L.; HULBERT, S. F. *History of Bioceramics*. Ceramics International, vol. 8, n.4, p. 131-140, 1982.
- [45] HENCH, L. L.; WILSON, J. *Introduction to bioceramics*. Word Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., Singapura, Cap. 4-6, 1993.
- [46] COOKE, F. W. J.; HULBERT, S. F. *Biomedical Materials Research*. Symp., v. 4, Issue 1, 1970.
- [47] BOSE, S. et al. *Processing and characterization of porous alumina scaffolds*. Journal of materials science: materials in medicine, v. 13, p. 23-28, 2002.

- [48] ZAVAGLIA, C.A. *Aplicações de biocerâmica em próteses ortopédicas*. Tese de Livre Docência - UNICAMP, 1993.
- [49] ALVES, O. L.; BERTRAN, C. A.; KAWACHI, E. Y.; REIS, R. R.; *Quim. Nova*, v. 23, n. 4, p. 518 - 522, 2000.
- [50] HASHEMI, J.; SMITH, W. F. *Fundamentos de Engenharia e Ciência dos Materiais*. McGrawHill: Porto Alegre, 5^a ed., 2012.
- [51] HOFFMAN, A. S.; LEMONS, J. E.; SHOEN, F.; RATNER, B. D. *Biomaterials Science: An introduction to Materials in Medicine*. Academic Press: Oxford, cap. I.2.4, 2013.
- [52] LIU, P. S.; CHEN, G. F. *Porous Materials: Processing and Applications*. Porous Materials: Processing and Applications, p. 1-560, 2014.
- [53] MONTANARO, L.; JORAND, Y.; FANTOZZI, G.; NEGRO, A. *Ceramic foams by powder processing*. *J. Eur. Ceram. Soc.*, v. 18, n. 9, p. 1339-1350, 1998.
- [54] FREITAS, L. O.; MACHADO, A.; ROSA, F.; SILVA, C. O. *Biomateriais com aplicação na regeneração óssea – método de análise e perspectivas futuras*. *Revista de Ciências Médicas e Biológicas*, v.9, 2010.
- [55] LIU, X.; MA, P.X. *Polymeric Scaffolds for Bone Tissue Engineering*. *Ann. Biomed. Eng.*, v.32, n.3, p.477-486, 2004.
- [56] TAYLOR, E.D.; KHAN, Y.; LAURENCIN, C.T. *Tissue Engineering of Bone: A Primer for the Practicing Hand Surgeon*. *J. Hand Surg. Am.*, v.34, n.1, p.164-166, 2009.
- [57] VUNJAK-NOVAKOVIC, G.; KAPLAN, D.L. *Tissue Engineering: The Next Generation*. *Tissue Eng. Tissue engineering*, v.12, n.12, p.3261-3263, 2006.
- [58] BLOM, A. *Which scaffold for which application?* *Curr. Orthop.*, v.21, p.280-287, 2007.
- [59] AHSAN, T.; NEREM, R.M. *Bioengineered tissues: the science, the technology, and the industry*. *Orthod. Craniofacial Res.*, v.8, p.134-140, 2005.
- [60] HUTMACHER, D.W. et al. *State of the art and future directions of scaffold-based bone engineering from a biomaterials perspective*. *J. Tissue Eng. Regen. Med.*, v. 1, p. 245-260, 2007.
- [61] BURG, K.J.L.; PORTER, S.; KELLAM, J.F. *Biomaterial developments for bone tissue engineering*. *Biomaterials*, v.21, p.2347-2359, 2000.
- [62] APPLEFORD, M.; OH, N.; ONG, J.; SUNHO, O.; *Bioceramics for Tissue Engineering Applications – A Review*. *American Journal of Biochemistry and Biotechnology*, v.2, 2006.
- [63] MEENAKSHI, M. et al. *Advances in Porous Biomaterials for Dental and Orthopaedic Applications*. *Materials*, 2010.
- [64] YOSHIKAWA, H. et al. *Interconnected porous hydroxyapatite ceramics for bone tissue engineering*. *J. R. Soc. Interface*, v.6, p.S341-348, 2009.

- [65] MASTROGIACOMO, M. et al. *Role of scaffold internal structure on in vivo bone formation in macroporous calcium phosphate bioceramics*. *Biomaterials*, v. 27, p.3230-3237, 2006.
- [66] KARAGEORGIU, V.; KAPLAN, D. *Porosity of 3D biomaterial scaffolds and osteogenesis*. *Biomaterials*, v.26, p.5474-5491, 2005.
- [67] KLEIN, M. et al. *Pore characteristics of bone substitute materials assessed by micro-computed tomography*. *Clin. Oral Impl. Res.*, v.20, p.67-74, 2009.
- [68] BERGOVEK, M.; DUBRAVKO, O.; SMERDELJ, M. *Emergencies in total hip replacement*. *Lijecnicki vjesn*, v. 127, p. 189-193, 2005.
- [69] CHARNLEY, J. *Arthroplasty of the hip: a new operation*. *The Lancet*, v. 277, n. 7187, p. 1129-1132, 1961.
- [70] BAN, S. et al *Current status of zirconia restoration*. *Journal of prosthodontic research*, v. 57, 2013.
- [71] CHEVALIER, J.; GREMILLARD, L. *Ceramics for Medical Applications: A Picture for the Next 20 Years*. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 29, p. 1245-1255, 2009.
- [72] GOHIL, P.; PATEL, N. R. *A Review on Biomaterials: Scope, Applications & Human Anatomy Significance*. *Int J Emerging Technol Adv Eng*, p. 91-101, 2012.
- [73] PEZZOTTI, G. *Bioceramics for Hip Joints: The Physical Chemistry Viewpoint*. *Materials*, v. 7, p. 4367-4410, 2014.
- [74] CHEVALIER, J. *The Tetragonal-Monoclinic Transformation in Zirconia: Lessons Learned and Future Trends*. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 92, p. 1901 - 1920, 2009.
- [75] CHEVALIER, J.; GREMILLARD, L.; DEVILLE, S. *Low-Temperature Degradation of Zirconia and Implications for Biomedical Implants*. *Annual Review of Materials Research*, v. 37, p. 1-32, 2007.
- [76] MACCAURO, G. et al. *Fracture of a Y-TZP ceramic femoral head*. *The Journal of bone and joint surgery*. British volume, v. 86, p. 1192-6, 2004.
- [77] BASU, B.; DUBEY, A.; NATH, S. *Mechanical properties of novel calcium phosphate-mullite biocomposites*. *Journal of biomaterials applications*, v. 27, p. 67-78, 2011.
- [78] DALGARNO, K.; GOODRIDGE, R.; OHTSUKI, C.; WOOD, D. *Biological Evaluation of an Apatite-Mullite Glass-Ceramic Produced Via Selective Laser Sintering*. *Acta biomaterialia*, v. 3, p. 221-231, 2007.
- [79] BASU, B.; MOHANAN, P. V.; MOHANTY, M.; NATH, S. *In vivo response of novel calcium phosphate-mullite composites: Results up to 12 weeks of implantation*. *Journal of Biomedical Materials Research Part B*, v. 90, p. 547-557, 2009.
- [80] KALMODIA, S. et al *Cytotoxicity and Genotoxicity Property of Hydroxyapatite-Mullite Eluates*. *Journal of biomedical nanotechnology*, v. 7, p. 74-75, 2011.

- [81] LEITE, V. M. C.; OLIVEIRA, I. R.; REIS, L. S.; SANTOS, F. L. S. *Produção de arcabouço poroso por meio do método de réplica da esponja polimérica*. Educação e Ciência para a Cidadania Global, 2016.
- [82] JO, I. H. *Highly porous hydroxyapatite scaffolds with elongated pores using stretched polymeric sponges as novel template*. Materials Letters, v. 63, p. 1702–1704, 2009.
- [83] STUDART, A. et al. *Processing Routes to Macroporous Ceramics: A Review*. Journal of the American Ceramic Society, v. 89, p. 1771–1789, 2006.
- [84] RAMALHO, E. G. *Análise do comportamento mecânico de espumas cerâmicas a base de alumina obtidas pelo método da réplica*. Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2011.
- [85] SALVINI, V. et al. *Permeability and Structure of Cellular Ceramics: A Comparison Between Two Preparation Techniques*. Journal of the American Ceramic Society, v. 81, p. 3349–3352, 2005.
- [86] COLOMBO, P.; HELLMAN, J. *Ceramic Foams From Pre ceramic Polymers*. Materials Research Innovations, v. 6, p. 260–272, 2002.
- [87] BEN-NISSAN, B.. *Natural bioceramics: From coral to bone and beyond*. Current Opinion in Solid State & Materials Science, v. 7, p. 283–288, 2003.
- [88] GREIL, P.; SIEBER, H.; VOGLI, E. *Biomorphic SiC-Ceramic Prepared by Si-Gas Phase Infiltration of Wood*. Journal of the European Ceramic Society, v. 22, p. 2663–2668, 2002.
- [89] FREITAS, V. L. C. *Desenvolvimento de material cerâmico para aplicação em processos de adsorção*. Trabalho de Conclusão de Curso - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Ponta Grossa, 2016.
- [90] GALDINO, A. G. S. *Caracterização Mecânica e Microestrutural de Cerâmicas Porosas Obtidas a Partir de Diferentes Aluminas*. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2003.
- [91] SOUZA, F. B. M. *Caracterização de Cerâmicas Porosas de Alumina Reforçada com Zircônia Produzidas pelo Método da Réplica*. Dissertação - UFRN, 2008.
- [92] LUYTEN, J. et. al. *Strong Ceramic Foams from Polyurethane Templates*. Adv. Appl. Ceram., v. 104, p. 4–8, 2005.
- [93] TAN, S.; JIANG, D.; ZHANG, Z. Q.; ZHU, X. *Improvement in the Strut Thickness of Reticulated Porous Ceramics*. J. Am. Ceram. Soc., v. 84, p. 1654–6, 2001.
- [94] PU, X. et al. *Novel Method To Optimize the Structure of Reticulated Porous Ceramics*. J. Am. Ceram. Soc., v. 87, p. 1392–1394, 2004.
- [95] YAO, X. et al. *Effect of recoating slurry viscosity on the properties of reticulated porous silicon carbide ceramics*. Ceramics International, v. 32, p. 137–142, 2006.
- [96] FORNO MUFLA OU MUFLA PARA LABORATÓRIOS. Disponível em: <http://www.splabor.com.br/produto/forno-mufla-digital-microprocessado-com-7-rampas-e-7-patamares-modelo-sp-1200drp7/>. Acesso em: 20 de out. de 2019.

- [97] RUEDEN, C. T. et. al. *ImageJ2: ImageJ for the next generation of scientific image data*. BMC bioinformatics, v. 18, 2017.
- [98] MAT WEB MATERIAL PROPERTY DATA: MULLITE. Disponível em: <http://matweb.com/search/DataSheet.aspx?MatGUID=6ff3fda0bf744c93b4e423806faec494>. Acesso em: 20 de out. de 2019.