

UTILIZAÇÃO DE MATERIAL CERÂMICO EM APLICAÇÕES BIOLÓGICAS

Valdivânia A. do Nascimento^{1*}, Moisés das Virgens Santana², Walber Alves Freitas³, Hitalo de Jesus Bezerra da Silva⁴, Humberto Denys de Almeida Silva⁵, João Batista de Oliveira Libório Dourado⁶, Bruna Leal Melo de Oliveira⁷

^{1-4,6,7}Universidade Federal do Piauí, Centro de Tecnologia, Teresina, PI, Brasil, CEP – 64049550. *e-mail: val.albuquerque@hotmail.com

⁵Faculdade do Vale do Itapecuru, Caxias, Maranhão, Brasil.

RESUMO

Este trabalho tem como objetivo realizar uma busca na literatura de estudos relacionados às aplicações de materiais cerâmicos com aplicações biológicas. Foi realizada uma busca de artigos e patentes nas bases de patentes do European Patent Office (EPO), da US Patent and Trademark (USPTO), da World Intellectual Property Organization (WIPO) e do Instituto Nacional de Propriedade Intelectual (INPI), além da pesquisa de artigos indexados nas bases Scopus, Web of Science e Scielo. O estudo foi realizado em maio de 2019, utilizando os seguintes termos: “*ceramic and advanced*” com “*technology*” e “*biological*”. Utilizando todas as palavras-chave foram apresentadas 15 patentes depositadas no banco de dados EPO na base dos Estados Unidos, as patentes encontradas foram depositadas pela China. No ano de 2010, foram encontradas 3 patentes. As bases Scopus e Web of Science são as que apresentam o maior número de artigos na área, a partir do século XXI. Com as pesquisas realizadas, foi possível que o uso de materiais cerâmicos com aplicações biológicas é bastante promissor.

Palavras-Chave: Materiais, Cerâmico, Biológica.

ABSTRACT

This work aims to carry out a search in the literature of studies related to the applications of ceramic materials with biological applications. A search of articles and patents in the patent bases of the European Patent Office (EPO), the US Patent and Trademark (USPTO), the World Intellectual Property Organization (WIPO) and the National Intellectual Property Institute (INPI) was carried out. search for articles indexed in Scopus databases, Web of Science and Scielo. The study was conducted in May 2019, using the following terms: “*ceramic and advanced*” with “*technology*” and “*biological*”. Using all the keywords were submitted 15 patents deposited in the database EPO at the base of the United States, the patents found were deposited by China. In 2010, 3 patents were found. The Scopus and Web of Science bases are the ones with the largest number of articles in the area, beginning in the 21st century. With the research done, it was possible that the use of ceramic materials with biological applications is very promising.

Keywords: Materials, Ceramic, Biological.

¹Graduada em Engenharia de Materiais pela Universidade Federal do Piauí. E-mail: val.albuquerque@hotmail.com

²Graduado em Engenharia de Materiais pela Universidade Federal do Piauí. E-mail: moisesdvs@outlook.com

³Graduado em Engenharia Civil pela Universidade Federal do Piauí. E-mail: walberfreitasnobre@gmail.com

⁴Graduado em Engenharia de Produção pela Faculdade do Vale do Itapecuru. E-mail: hitalo.ufpi@gmail.com

⁵Graduado em Engenharia de Produção pela Faculdade do Vale do Itapecuru. E-mail: hds0912@hotmail.com

⁶Graduado em Engenharia Civil pela Universidade Federal do Piauí. E-mail: jbliborio@hotmail.com

⁷Graduada em Engenharia Civil pela Universidade Federal do Piauí. E-mail: brunalealmelo@gmail.com

1 INTRODUÇÃO

O rápido desenvolvimento do sistema de telecomunicações móveis, como telefones celulares, micro-ondas e as cerâmicas dielétricas tornaram-se estes materiais necessárias por apresentarem rendimento superior aos outros materiais. O elemento molibdênio (Mo) que contém óxidos mistos é de interesse prático devido à sua atraente propriedade de luminescência e possibilidade de materiais com eletrodo negativo para aplicações tecnológicas (Choi, *et al.* 2006; Soni, *et al.* 2016).

Sobre os óxidos mistos contendo molibdênio, a literatura reporta o avanço em pesquisas de materiais cerâmicos do grupo dos molibdatos (MoO_4) e tungstatos (WO_4), que apresentam excelentes propriedades ópticas e estruturais, as quais formam a base do seu largo uso como fósforos, cintiladores e detectores (Milhailik, *et al.* 2005) fotoânodos, hospedeiros para laser do estado sólido e fibras ópticas (Cavalcante, *et al.* 2008; Zhu, *et al.* 2011).

Enfatizando os molibdatos, esses pertencem à família das scheelita, com fórmula geral MMoO_4 , (onde $M = \text{Sr, Ca, Ba, Cd}$) e são estudados a mais de 50 anos devido sua grande aplicação tecnológica (Mahlik, *et al.* 2012; Li, *et al.* 2013). Esses materiais inorgânicos têm aplicações tecnológicas em dispositivos que produz luz artificial (Milhailik, *et al.* 2005) e em processos fotocatalíticos (Mahlik, *et al.* 2012). Dentre essas aplicações podem-se destacar as seguintes: produção de lasers de estado sólido (Cavalcante, *et al.* 2008), produção de diodos emissores de luz (LEDs) (Zhu, *et al.* 2011) e a sua utilização em processos fotocatalíticos heterogêneos para fotodegradação de corantes (Vieira, *et al.* 2013).

Na última década, o SrMoO_4 tem se destacado em relação às demais Scheelitas por ser ainda pouco explorado e também por exibir propriedades físico-químicas de enorme relevância para o aperfeiçoamento de novas tecnologias. Analisando sob o aspecto estrutural, a célula tetragonal do SrMoO_4 tem um volume aproximado de 349,20 Å a temperatura ambiente, correspondendo aos parâmetros de rede $a = b = 5,39$ Å e $c = 12,02$ Å (BI, *et al.* 2008).

Para a obtenção do SrMoO_4 , destacam-se o método hidro/solvotérmico convencional e hidro/solvotérmico acoplado ao micro-ondas (JIA, *et al.* 2016; Culver, *et al.* 2013; Marques, *et al.* 2010), técnica de Czochralski (Choi, *et al.* 2006; Veresnikova, *et al.* 2009), e a Coprecipitação (Thongtem, *et al.* 2010), no qual, um sólido insolúvel é

obtido a partir de um percurso, proporcionando a obtenção de pós com proporcionalidade estequiometria e homogeneidade (SONI, *et al.* 2016; Cui, *et al.* 2008; Botelho, 2013).

Analisando as inúmeras aplicações do SrMoO_4 este trabalho destina-se a realizar buscas na literatura referente aos principais trabalhos que estão sendo propostos com aplicações tecnológicas e biológicas sobre os materiais cerâmicos.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 CERÂMICAS

Materiais cerâmicos apesar da sua elevada fragilidade são candidatos atrativos para algumas aplicações, pois apresentam excelentes propriedades mecânicas e um desempenho excepcional (ZHANG *et al.*, 2014, ZHENG *et al.*, 2015). Os materiais cerâmicos são compostos formados entre elementos metálicos e não metálicos; na maioria das vezes são óxidos, nitretos e carbetos, em suma os materiais cerâmicos são considerados não metálicos e inorgânicos podendo ser subdivididos em duas grandes classes: as cerâmicas tradicionais que são os vidros, porcelanas, tijolos, abrasivos; e as cerâmicas avançadas que são as cerâmicas eletrônicas, refratários avançados, biocerâmicas (CALLISTER *et al.*, 2012).

Quando se trata das estruturas cristalinas dos materiais cerâmicos, este possui uma estrutura pouco simétrica quando comparado à estrutura dos metais. As estruturas cristalinas são formadas a partir de ligações covalentes, ligações iônicas e interações de ambas (OIKAWA *et al.*, 2011). As ligações covalentes são quem regem o comportamento mecânico da cerâmica, ou seja, dureza, módulo de elasticidade, temperatura de fusão dentre outros.

As cerâmicas com ligação covalente são as que apresentam melhores propriedades mecânicas, apresentando propriedades mecânicas, nesta classe têm-se as biocerâmicas, por exemplo, uma cerâmica que exige um alto grau de resistência à tração, à compressão e elevada dureza.

Conforme Bauer (2000), Pauletti (2001) e Santos (1975), a palavra cerâmica é derivada do vocábulo grego *keramikos*, que significa “feito de terra”. Segundo Moraes (2007) é uma arte antiga que acompanha a história da humanidade, desde o período pré-neolítico, quando se percebeu que a argila, quando deixada sob o sol escaldante, endurecia.

Os primeiros objetos cerâmicos elaborados com forma bem definida tinham utilidade de armazenar água e alimentos. No entanto, pode-se dizer que os objetos cerâmicos feitos de maneira mais sistemática surgiram no período neolítico, quando o homem constatou que o calor endurecia a argila. Existem indícios da atividade cerâmica em todas as civilizações (MORAIS, 2007).

Há relatos da atividade de fabricação da cerâmica no Brasil desde antes da chegada dos colonizadores portugueses, em 1500. A cerâmica mais elaborada foi detectada na Ilha de Marajó, que compreendia técnicas de raspagem, incisão, excisão e pintura altamente elaboradas. Entretanto, estudos arqueológicos indicam que a presença de cerâmica mais simples ocorreu na região amazônica, há mais de 5000 anos atrás (SEBRAE, 2008).

Após a Segunda Guerra Mundial, ocorreu grande expansão do parque cerâmico nacional, com a instalação de inúmeras indústrias e de produção diversificada. Até então, a produção estava concentrada no ramo de produtos de queima vermelha para a construção civil. As novas unidades fabris, de porte variado, passaram a produzir materiais de revestimento (pisos, azulejos e pastilhas), cerâmica sanitária, isoladores elétricos de porcelana, louça e porcelana de mesa, de adorno e técnica, materiais abrasivos e refratários (DUALIBI FILHO & ROCHA, 1988).

A abundância de matérias-primas naturais, fontes alternativas de energia e disponibilidade de tecnologias práticas embutidas nos equipamentos industriais, fizeram com que as indústrias brasileiras evoluíssem, e muitos tipos de produtos dos diversos segmentos cerâmicos atingissem nível de qualidade mundial com apreciável quantidade exportada (BUSTAMANTE & BRESSIANI, 2000).

Segundo a Associação Brasileira de Cerâmica – ABC (2011a), cerâmica compreende todos os materiais inorgânicos, não metálicos, obtidos geralmente após tratamento térmico em temperaturas elevadas. São tipicamente isolantes à passagem de eletricidade e de calor e mais resistentes a altas temperaturas e ambientes rudes do que metais e polímeros. Com relação ao comportamento mecânico, cerâmicas são duras, mas muito frágeis (CALLISTER, 1994).

As matérias-primas utilizadas na fabricação dos produtos cerâmicos originam-se na natureza. Algumas são incorporadas aos produtos em sua forma natural, outras são previamente beneficiadas e processadas (VAN VLACK, 1973). De modo geral, classificam-se as matérias-primas cerâmicas em dois grupos: (i) plásticos (materiais argilosos) e (ii) não plásticos (fundentes, inertes, carbonatos, talcos) (BORBA et al., 1996).

As matérias-primas plásticas conferem importantes características na fase de conformação das peças cerâmicas, tais como trabalhabilidade e resistência mecânica a cru, e no processamento térmico, como estrutura e cor (MOTTA et al., 2002).

As matérias-primas não-plásticas também atuam nas fases de conformação e secagem, diminuindo a retração das peças e favorecendo a secagem, e na fase do processamento térmico, quando desempenham o papel mais relevante, controlando as transformações, as deformações e a sinterização. Devido principalmente ao seu papel na fase de queima, os materiais não-plásticos são ainda qualificados de inertes, vitrificantes e fundentes (MOTTA et al., 2002).

2.2 BIOCERÂMICAS

As biocerâmicas vêm sendo estudadas desde o século XVIII com o uso de porcelanas para coroas dentárias, na década de 1940 houve o uso de gesso na ortopedia como preenchimento ósseo, mas devido sua fragilidade e baixa resistência ao desgaste não obteve sucesso clínico (CHEVALIER *et al.*, 2009).

Para obter sucesso clínico almejado, fora necessário criar um material que apresentasse simultaneamente interface estável com tecido conjuntivo e um bom comportamento mecânico do implante com o tecido (HENCH, 1998).

A primeira biocerâmica implantada e patenteada data do ano de 1965, sua aplicação foi como próteses totais de quadris, mas esta prótese ainda não satisfazia as necessidades, havia necessidade de um biomaterial mais estável.

Na década de 70 surgiu um novo conceito que propunha uma nova maneira de se estabelecer a definição de biocompatibilidade dando origem a uma nova classe de biomateriais: os materiais bioativos. Este novo conceito foi baseado na procura de materiais idealmente dominados inertes, não apresentando respostas inflamatórias ou infecciosas no local do implante (ORÉFICE *et al.*, 2008; PARK, 2008).

Os biomateriais desse novo conceito foram produzidos propondo uma nova compreensão de biocompatibilidade, gerando melhores próteses e a interface desejada, esses biomateriais foram classificados em: materiais bioinertes, que são ignorados pelos tecidos vizinhos diminuindo assim a probabilidade inflamatória; e bioativa, que apresenta a função de provocar resposta biológica específica na interface com o tecido, normalmente para confecção desse implante utiliza-se hidroxiapatita (HA), pois suas composições estão próximas da parte mineral do osso, oferecendo uma interface estável para a fixação. A ideia do conceito foi dada por Larry Hench. Um exemplo de material

bioativo são as cerâmicas bioativas densas (HENCH, 1998; ORÉFICE *et al.*, 2008; BASU *et al.*, 2009; CHEVALIER *et al.*, 2009).

Segundo HENCH, 1998, não existe nenhum material implantado em tecidos vivos que seja totalmente inerte ao organismo, este por sua vez sempre causará alguma reação com o tecido (por mínima que seja). No entanto, cerâmicas avançadas e vidros podem promover uma melhor adesão (CHEVALIER *et al.*, 2009).

Os tipos mais comuns e prováveis de respostas biológicas entre tecido e implante são: a) Quando o material for tóxico, o tecido vizinho morre; b) Se o material for não tóxico, e dissolve ou é decomposto, o tecido vizinho o substitui, exemplo disso, são os materiais biodegradáveis e reabsorvíveis (cerâmicas reabsorvíveis são o fosfato tri cálcio e vidro cerâmico); c) Se o material for não tóxico e biologicamente inativo (quase inerte) uma cápsula fibrosa de espessura variável se forma em torno do implante, não apresentando mudanças químicas acentuadas no meio fisiológico sendo considerado bioinerte, exemplos desses materiais são óxidos de Al, Ti, Zr e materiais à base de carbono, metais como titânio, polímeros como silicone; d) Caso o material seja não tóxico e biologicamente ativo, forma-se uma ligação interfacial. Esses materiais induzem uma atividade biológica específica levando à formação de uma interface contínua entre o tecido e o material implantado, exemplos são as cerâmicas que levam hidroxiapatita em sua composição, vidros e vitrocerâmicas bioativos. Sendo assim pode-se notar que a bioatividade é a capacidade de um material provocar a formação de uma ligação interfacial entre tecidos vivos e o material implantado, sem formação de uma cápsula fibrosa (ORÉFICE *et al.*, 2008).

Além da nova compreensão de biocompatibilidade, houve estudos com relação ao tipo de fixação tecido-implante, onde pode ocorrer tanto em materiais bioativos, quanto em materiais bioinertes, sendo elas: a fixação morfológica, onde o implante é fixado devido ao crescimento tecidual nas irregularidades superficiais, ocorre em cerâmicas não porosas; a fixação biológica, onde o tecido cresce entre os poros, ocorre em cerâmicas inertes e porosas, a fixação biológica é capaz de resistir a estados de tensão mais complexos do que os implantes que atingem apenas fixação morfológica (HENCH, 1998); e a fixação bioativa cujo material se fixa através da formação de uma interface contínua com o tecido, ocorre para cerâmicas bioativas densas (ORÉFICE *et al.*, 2008).

A interface e fixação gerada entre tecido-implante apresenta um papel muito importante para o desempenho dos implantes. O nível de reação química do implante influencia na espessura da camada interfacial entre o material e o tecido, uma análise feita

nos materiais implantados mostrou que pode existir uma falha nessa interface. Quando os materiais são inertes ou quase inertes, a interface não é biologicamente ligada, há um movimento relativo e o progressivo desenvolvimento de uma cápsula de tecido fibroso não aderente, tanto em tecidos duros quanto moles.

Esse movimento leva a deterioração das funções do implante ou do tecido na interface. A espessura da cápsula varia de acordo com o material e da quantidade de movimento relativo (ORÉFICE *et al.*, 2008; CHEVALIER *et al.*, 2009). A alumina ou o titânio de grau médio apresentam uma cápsula de tecido fibroso bem fino, logo quando esses materiais são implantados, porém com um bom contato mecânico o sucesso clínico é muito promissor (ORÉFICE *et al.*, 2008).

As biocerâmicas em geral podem ser porosas ou densas, o uso de cada uma delas vai depender de sua aplicação e do tipo de resposta biológica necessária. Se a cerâmica for porosa ela não poderá ser utilizada como prótese de fêmur, por exemplo, pois seus poros podem propiciar a redução na resistência mecânica acarretando trincas e desgaste excessivo. Quando porosas, as cerâmicas devem ter poros interconectados com um tamanho suficiente para que possam ali se hospedar os componentes celulares e extracelulares dos ossos, além de vasos sanguíneos, permitindo o crescimento do tecido e assim realizando a fixação biológica.

Normalmente, são utilizados revestimentos de hidroxiapatita (HA) como uma alternativa para consolidar a fixação, ocorrendo uma fixação bioativa, a taxa de crescimento do osso para dentro da camada porosa é acelerada pela cerâmica bioativa HA, e a força da interface osso-implante também melhoram (HENCH, 1998; HING, 2005; ORÉFICE *et al.*, 2008).

O tamanho do poro de um material implantado governa o comportamento de crescimento interno do tecido podendo ter macroporosidade e microporosidade e assim tendo influência direta sobre a formação do tecido ósseo. O osso humano se apresenta de duas formas, o osso cortical e o osso esponjoso. O osso cortical apresenta poros com diâmetro médio de 190 a 230 μm , já o osso esponjoso apresenta uma rede de poros interconectados de 500 a 600 μm de diâmetro. Para as cerâmicas o tamanho mínimo dos poros deve ter 100 μm , quando os poros são maiores que 200 μm ocorrem uma eficaz osseocondução (HING, 2005; ORÉFICE *et al.*, 2008). Segundo HENCH (1998), a limitação associada a implantes porosos é que, para o tecido permanecer saudável, os poros devem estar entre 100-150 μm de diâmetro.

Aplicações clínicas de cerâmicas porosas envolvem o uso como recobrimentos porosos em implantes metálicos, e uso de monólitos porosos para preenchimento de defeitos ósseos em geral.

O tempo de vida de uma biocerâmica implantada varia de acordo com as condições estruturais da peça ou das condições do local implantado, mas pode chegar até 30 anos, diferente dos metais que de tempos em tempos o paciente deve realizar a troca e também, os danos à saúde (como mal de Alzheimer e radiação, por exemplo) quando a prótese é de cerâmica são quase mínimos devido à mínima liberação de íons (AZA et al., 2002).

Além de todas as preocupações existentes quanto sua biocompatibilidade, tempo de vida, porosidade e fixação, existe a preocupação quanto à resistência mecânica das cerâmicas.

2.3 PROCESSAMENTO CERÂMICO

O processamento cerâmico pode ser considerado como uma sequência de operações que transformam as matérias-primas por meio de um número de estágios intermediários até a obtenção do produto final (MESQUITA et al., 2003; KOSHIMIZU, 2008). Materiais cerâmicos cristalinos são fabricados em uma forma específica a partir da preparação de um compacto, a partir da matéria-prima na forma de pó ou grânulos, que são posteriormente ligados por meio de um tratamento térmico necessário para se desenvolver a estrutura e propriedades desejadas (ORÉFICE et al., 2008). Para gerar a cerâmica são necessárias três etapas principais: preparação do pó, conformação e queima (sinterização). As matérias-primas utilizadas na fabricação de cerâmicas podem ser naturais ou produtos químicos inorgânicos sintetizados por uma rota específica. Para fabricação de cerâmicas avançadas, é necessário uma elevada pureza e controle (ORÉFICE et al., 2008). Além da composição química e do nível de pureza do pó, características físicas, como por exemplo, o tamanho de partículas e a distribuição de tamanho, devem ser controlados, pois afetam tanto o processamento quanto as propriedades finais do material (REGIANI, 1997).

O processamento é feito a partir da mistura de um ou mais tipos de matérias-primas, líquidos e aditivos. O material iniciado deve ser beneficiado quimicamente e fisicamente por processos como: moagem, trituração, lavagem, dissolução dentre outros (ORÉFICE et al., 2008).

Os aditivos podem ser adicionados dependendo do processo de conformação a ser usado, tendo diferentes funções, como o controle de dispersão das partículas, ação como ligante entre as partículas visando o aumento da resistência do corpo verde, conferir plasticidade ao sistema de partículas, conferir efeitos de cor e translucidez (ORÉFICE et al., 2008).

Uma grande variedade de pós está disponível hoje na indústria cerâmica. Os pós para cerâmicas avançadas (alumina, zircônia, nitretos, carbonetos, titanatos etc.) exibem características físicas e químicas muito diversas, que devem ser controladas para fabricar peças com as propriedades desejadas de uma maneira reprodutível (BOCH e NIÈPCE, 2007; FORTULAN, 2010).

A preparação do pó é, portanto, uma etapa importante para os processos que conferem forma (modelamento). O objetivo é obter um pó que, por um lado, produza a microestrutura desejada, geralmente densa e homogênea, durante a moldagem (dispersão de partículas, empacotamento e reologia das misturas) e, por outro lado, assegure uma densificação satisfatória durante a sinterização (reatividade do pó) (RAHAMAN, 2005; BOCH e NIÈPCE, 2007; FORTULAN, 2010).

Para cerâmicas que devem satisfazer os estreitos requisitos de propriedades, um dos grandes avanços feitos nos últimos 30 anos tem sido a atenção dada à qualidade do pó. Isto resultou em maior utilização de técnicas químicas para a síntese de pó associadas à manipulação cuidadosa durante o processamento subsequente (RAHAMAN, 2005).

Nesse sentido, há tendência de se preparar pós cada vez mais finos (CARVALHO e FORTULAN, 2006; ARAÚJO, 2012). Em princípio, o aumento da reatividade de pós finos é benéfico para a obtenção de corpos de alta densidade à temperaturas mais baixas de queima, afirmam Masters (1991 *apud* RAHAMAN, 2005) e Araújo (2012).

Um problema importante, contudo, é que os benefícios de pós finos são normalmente obtidos apenas quando extremo cuidado é tomado no seu manejo e consolidação. Geralmente, abaixo de $\sim 1 \mu\text{m}$ as partículas apresentam maior tendência para interagirem mutuamente, dando origem à formação de aglomerados (RAHAMAN, 2005).

Uma consequência indesejada da presença de aglomerados é que o empacotamento do pó consolidado pode ser muito heterogêneo. O efeito global é que, durante a fase de sinterização, pouco melhoramento é conseguido por meio de um pó grosseiro com um tamanho de partícula correspondente ao tamanho do aglomerado do pó

fino (RAHAMAN, 2005).

O uso de finos pós, portanto, requer rígidos controles de manejo e consolidação a fim de minimizar os efeitos deletérios devido à presença de aglomerados. Estes processos podem ser bastante exigentes e caros (RAHAMAN, 2005).

2.4 COMPÓSITOS PARA OBTENÇÃO DE CERÂMICA

Compósitos podem ser definidos como materiais de moldagem estrutural, formados por uma fase contínua polimérica e reforçada por uma fase descontínua que se agregam físico-quimicamente após um processo de cura (GOLDONI, 2008).

Durante o processo de cura, pode ocorrer o crosslinking, que seria o processo de integração entre o material componente da matriz e seu reforço, resultando em propriedades especiais como: aumento da resistência mecânica, melhora de plasticidade e leveza. Cardoso et al. (2015) reportam que os compósitos estão sendo cada vez mais utilizados na construção civil, visto que os materiais resultantes atendem as necessidades do mercado e podem ser mais econômicos.

Com o aumento do custo das matérias-primas e a diminuição do consumo de recursos naturais, o uso de resíduos e subprodutos como matéria-prima torna-se necessário (ELICHE-QUESADA et al., 2016).

A adição de CCA na produção de blocos cerâmicos vem sendo estudada por muitos autores. Nas últimas décadas, o aumento da produção industrial levou a uma rápida diminuição dos recursos naturais disponíveis e portanto, formas de reutilização de vários resíduos foram estudadas, incluindo a incorporação em blocos cerâmicos.

Muitos materiais, devido a sua distribuição granulométrica, são utilizados para controlar a plasticidade típica das matérias-primas argilosas e obter um melhor nível de trabalhabilidade com um menor consumo de água. A quantidade de resíduos adicionados a matriz pode variar entre 10 e 60% em peso (BILGIN et al., 2012; ALZBOON et al., 2010).

Geralmente, a retificação de materiais duros e frágeis é baseada na geração de microtrincas laterais que deterioram a qualidade superficial. Portanto, a transição de mecanismo de remoção de frágil para dúctil é considerada de extrema importância para a retificação de ultraprecisão (BRINKSMEIER *et al.*, 2010).

O parâmetro mais importante para a transição do comportamento frágil para dúctil na remoção de cavaco é a condição de tensão no material da peça na vizinhança do contato com a aresta cortante. Da teoria da plasticidade e do mecanismo de fratura sabe-

se que o grau de deformação plástica depende da temperatura, taxa de deformação, assim como da tensão de tração e compressão multiaxial (BRINKSMEIER *et al.*, 2010).

A partir desta hipótese foi derivado que campos de tensões hidrostáticas de compressão no plano de cisalhamento são necessários para o corte dúctil de materiais duros e frágeis (KÁRMÁN, 1911; BRIDGMAN, 1947; BRIDGMAN e SIMON, 1953; MARSH, 1964; SAKKA e MACKENZIE, 1969; BRINKSMEIER *et al.*, 2010).

Vários pesquisadores investigaram o comportamento de materiais duros e frágeis submetidos à compressão hidrostática (KÁRMÁN, 1911; BRIDGMAN, 1947 e 1953; MARSH, 1964; SAKKA e MACKENZIE, 1969). Estes trabalhos mostram que esses materiais podem ser usinados no modo dúctil, ou seja, com fluxo visco-plástico de material, se as tensões hidrostáticas de compressão e cisalhamento forem suficientemente altas.

Nos processos abrasivos, o início da remoção de material se dá pelo contato mecânico seguido pelo movimento relativo entre a ferramenta e a peça. A ferramenta (ou disco) que contém os abrasivos fixos aglutinados por um ou mais tipos de ligantes é chamada rebolo. Este contempla o mecanismo de abrasão dois corpos, encontrado principalmente na retificação, para rápida remoção de material (MALKIN, 1989; SHAW, 1996; MARINESCU *et al.*, 2004; MARINESCU *et al.*, 2007).

Quando os abrasivos não estão ancorados, eles estão livres para rolar entre a peça e a superfície funcional de referência, nesse caso, o mecanismo é chamado de abrasão três corpos. Na lapidação, ambos os mecanismos podem acontecer dependendo da ductilidade e acabamento do disco de lapidação, mas preferencialmente há abrasão três corpos (TOUGE e MATSUO, 1996; MARINESCU *et al.*, 2007; EVANS, 2003).

Em virtude das diferenças nas propriedades mecânicas e físicas dos materiais, podem-se distinguir quatro mecanismos envolvidos na remoção de material. São eles o microsulcamento (*microplowing*), microcorte (*microcutting*), microtrincamento (*microcracking*) (BUSCH, 1968; SWAIN, 1979; ZUM, 1987; BIFANO e YI, 1992; KOCH, 1992; NAMBA, ABE e KOBAYASHI, 1993) e microranhuramento (*microgrooving*), mais comum na usinagem de vidros (SINHOFF, 1997).

No microsulcamento ocorre, quase que exclusivamente, deformação plástica do material em direção às bordas do sulco com desprezível remoção de material. Na usinagem por abrasão, a interação consecutiva de vários grãos ou a repetida atuação de um grão pode levar ao destacamento da borda do sulco em um baixo número de ciclos pela excessiva deformação plástica oriunda de tensão variável, mecanismo fundamentado

pela fadiga de baixo ciclo ou fadiga oligocíclica (*low-cycle fatigue*) (AMZALLAG, LEIS e RABBE, 1982).

O microcorte, por sua vez, é caracterizado pela formação de cavaco com volume muito próximo ao do sulco gerado. A presença tanto do microsulcamento quanto do microcorte se verifica, principalmente, durante a usinagem de materiais dúcteis ou na usinagem de material frágil em regime dútil.

Nas frágeis cerâmicas, é comum observar o mecanismo de remoção por microtrincamento, no qual as trincas se formam e se propagam lateralmente, levando ao destacamento de material. Neste caso, o volume removido pode ser várias vezes superior ao volume do sulco, uma vez que as arestas de corte encontram superfícies fragilizadas por usinagens anteriores (ZUM, 1987).

O microranhuramento, da mesma forma que o microsulcamento, provoca grande deformação plástica da peça. Altas tensões de compressão são consequência direta do desgaste da aresta de corte que tenta esmagar a superfície, aumentando a pressão específica de corte (SINHOFF, 1997).

Foi a partir da década de 1990 que pesquisadores começaram a prestar mais atenção aos aspectos da microestrutura cerâmica no intuito de melhorar sua usinabilidade e não somente através dos estudos das influências dos parâmetros de usinagem. Pesquisas demonstraram que cerâmicas com microestrutura heterogênea (consistindo de grãos grosseiros e alongados, presença de segunda fase e contornos de grãos fracos) suportam acentuadas taxas de remoção e frequentemente menores esforços de retificação em comparação as microestruturas mais homogêneas (PADTURE *et al.*, 1995; XU e JAHANMIR, 1995a).

A ligação entre a microestrutura e o modo de remoção de material na usinagem abrasiva está relacionada ao efeito do controle da microestrutura no comportamento das cerâmicas. A natureza do dano subsuperficial na retificação de cerâmicas heterogêneas ocorre na forma de microtrincas intergranulares distribuídas e desalojamento de grãos, ao contrário de grandes trincas intragranulares nos materiais mais homogêneos (XU e JAHANMIR, 1995b; XU, JAHANMIR e IVES, 1996).

3 METODOLOGIA

A prospecção foi baseada na pesquisa de patentes depositadas e de artigos publicados. Os bancos de dados utilizados para busca de anterioridade de patentes foram:

European Patent Office (EPO) - Instituto Europeu de Patentes, *United States Patent and Trademark Office* (USPTO) – Departamento de Comércio dos Estados Unidos e Instituto Nacional da Propriedade Industrial do Brasil (INPI). Para os artigos científicos, foram realizadas buscas nas bases de periódicos *Web of Science*, SCIELO e SCOPUS. O levantamento de todos os dados foi realizado em maio de 2019.

Inicialmente, as pesquisas foram realizadas para rastrear patentes e artigos com aplicação de materiais cerâmicos avançados, através do uso das palavras-chave “*ceramic and advanced*” no título e no *abstract*.

Procurou-se também a aplicação para materiais cerâmicos, na tentativa de maior abrangência de número de documentos de patentes e artigos, utilizando os termos “*ceramic and advanced*” com “*technology*” e “*biological*”. As buscas com essas palavras-chave foram realizadas envolvendo as bases de dados científicos (artigos) e bancos de dados de patentes, os quais foram descritos à priori. Neste trabalho foram utilizadas as mesmas combinações de palavras-chave para o banco de dados nacional, porém escritas em português.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Busca de Anterioridade

Os bancos de dados utilizados foram: *European Patent Office* (EPO) - instituto europeu de patentes, *United States Patent and Trademark Office* (USPTO) – departamento de comércio dos Estados Unidos, *World Intellectual Property Organization* (WIPO) – agência especializada da Organização das Nações Unidas (ONU) e Instituto Nacional da Propriedade Industrial (INPI) Brasil.

Para a pesquisa nos bancos de dados foram utilizados termos em relação à abrangência, inicialmente a grande área Cerâmica, em relação aos seus tipos (químico): Óxidos. O método de busca, com as palavras em inglês (EPO, USPTO e WIPO) e português (INPI), com os termos “*ceramic and advanced*” com “*technology*” e “*biological*”.

Na pesquisa com relação de material cerâmico aplicado a catálise, com os termos finais, não foram identificadas nenhuma patente nas bases de buscas, no entanto, em relação ao termo biological foi possível verificar a existência de 2 (uma) patente na base brasileira INPI e 15 patentes na base européia Espacenet do EPO.

Tabela 1: Palavras chave utilizadas na busca de patentes.

Palavras-Chave	INPI	ESPACENET	WIPO	USPTO
<i>Ceramic</i>	1475	10.000	242.061	34.268
<i>Ceramic and advanced</i>	91	6.164	5.321	10.302
<i>Ceramic and advanced and technology</i>	41	9.064	6.403	590
<i>Ceramic and advanced and technology and biological</i>	2	15	3	2

Fonte: Autoria própria (2019).

Foi realizado uma busca de patentes depositadas por ano, com o objetivo de verificar a evolução anual em depósito. Na Figura 1 é possível perceber que a primeira patente depositada em relação ao material molibdato de estrôncio foi no ano de 2008, intitulada como “Método de preparação de pó fluorescente vermelho de molibdato de estrôncio dopado com európio para LED, efetivamente excitado pela luz ultravioleta”. Nos anos 2009 e 2010 foram os que mais obtiveram patentes depositadas.

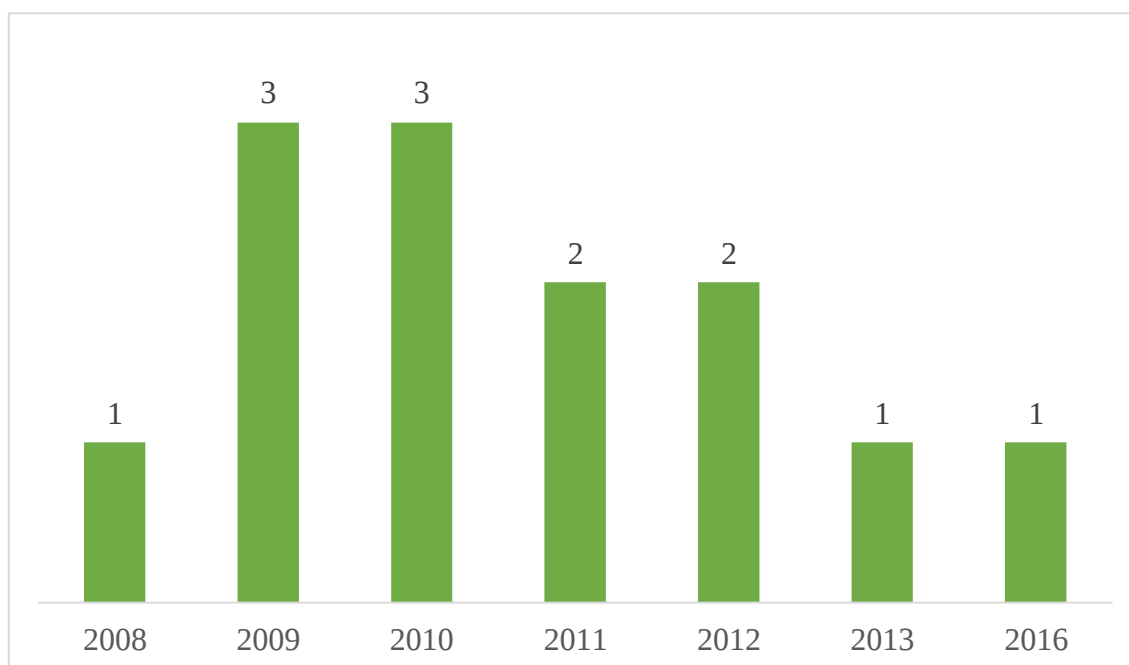


Figura 1: Evolução Anual de Depósitos de Patentes.
Fonte: Autoria própria (2019). Banco de dados: EPO.

Na Figura 2 temos o gráfico referente à quantidade de Patentes depositadas por Instituição, uma vez que todas as patentes encontradas no banco de dados EPO são provenientes do país China e as instituições respectivas de cada patente são localizadas nesse país. O Fujian Institute of Research Structure é o maior detentor de patentes, com um total de cinco, seguido da Tongji University e Guangxi university for Nations, onde ambas possuem duas patentes cada. As patentes encontradas descrevem o método de preparação do material, não investigando a sua possível aplicação, fato que pode está aliado a falta de interesse em investir nas aplicações em novos produtos baseados em SrMoO_4 .

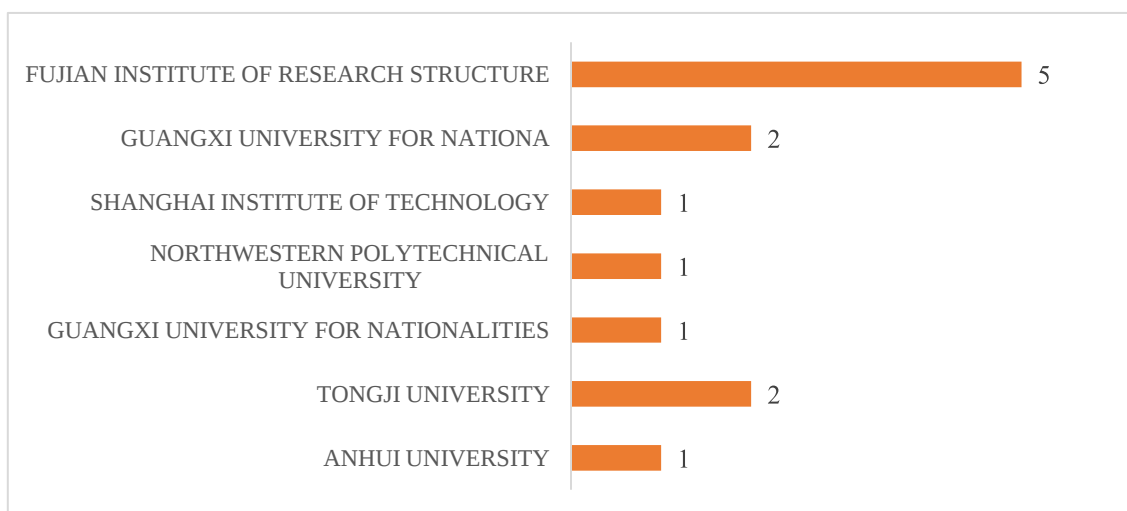


Figura 2: Patentes Depositadas por Instituição.

Fonte: Autoria própria (2019). Banco de dados: EPO.

Um quesito importante na busca de depósitos de patentes é a Classificação Internacional de Patentes (CIP), base para a elaboração de estatísticas sobre propriedade industrial, que permitam a avaliação do desempenho tecnológico em diversas áreas. A Figura 3 revela as principais classificações internacionais de cada patente deposita no EPO. As principais CIP encontradas foram: C30B29/32, referente a titanatos, molibdatos e tungstatos; C01G39/00, referente a compostos de molibdênio e C04B35/495, que refere-se a materiais a base de óxidos de molibdênio e tungstênio.

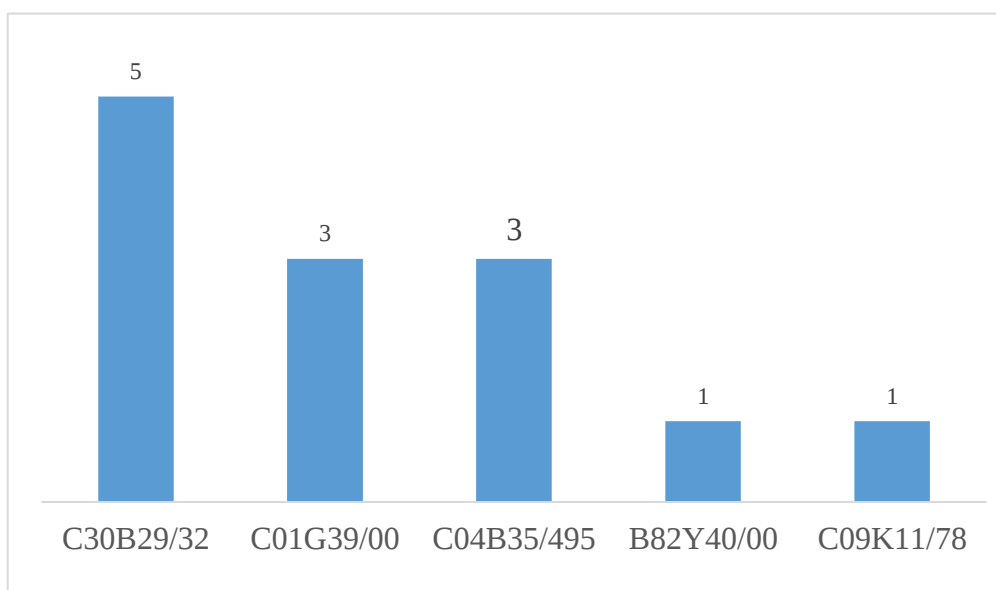


Figura 3: Patentes por Código de Classificação Internacional
Fonte: Autoria própria (2019). Banco de dados: EPO.

5 CONCLUSÃO

A partir da prospecção tecnológica realizada neste trabalho, percebeu-se que houve um crescimento acentuando do número de patentes depositadas e artigos produzidos nos últimos anos no que se refere a tecnologias materiais cerâmicos aplicados a parte biológica. Esses resultados dizem muito sobre o desenvolvimento e os investimentos em inovação destinados a essa área. Embora seja uma tecnologia em ascensão, muito tem sido feito, em âmbito global, a respeito do tema, sobretudo partindo de potências econômicas, como China e Estados Unidos, que são os maiores depositantes. O Brasil tem poucos depósitos de patente, evidenciando a necessidade de investimentos em tecnologia e inovação

Por conseguinte, é importante salientar a importância do mapeamento de tecnologias e processos envolvidos na produção de materiais cerâmicos aplicados na parte biológica como forma de traçar novas estratégias de expansão e consolidação dessa tecnologia por meio de investimento de empresas nesse setor, seja em etapas específicas do processo ou em unidades completas.

As características químicas referem-se principalmente ao grau de pureza dos pós e da natureza da superfície das partículas. A pureza depende da origem das matérias-primas e os processos de transformação que podem introduzir impurezas (ferro, metais pesados, sais, carbono etc.) Estas características determinam fortemente a reatividade de sinterização, com a possível formação de uma segunda fase intergranular, e as propriedades finais da peça (mecânica, química, elétrica etc.). As propriedades de superfície das partículas determinam os mecanismos de adsorção e de dissolução de espécies. Elas irão controlar as propriedades de dispersão, homogeneidade e o comportamento reológico das suspensões e pastas cerâmicas.

Muitas técnicas estão disponíveis para a síntese de pós cerâmicos. Estas variam de técnicas mecânicas que envolvem predominantemente trituração ou moagem para a redução do tamanho de um material grosseiro (referido como cominuição) às técnicas químicas que envolvem reações químicas em condições cuidadosamente controladas.

As técnicas variam consideravelmente na qualidade do pó produzido e no custo de produção. Geralmente, uma maior qualidade de pó está associada com maior custo de produção. Para uma determinada aplicação, portanto, é necessário ponderar entre custo e qualidade.

REFERÊNCIAS

DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG (2002). DIN 8589-11: **Fertigungsverfahren** Spanen; Schleifen mit rotierendem Werkzeug; Einordnung, Unterteilung, Begriffe. Berlin.

DEVILLE, S.; CHVALIER, J. (2003). Martensitic relief observation by atomic force microscopy in yttria-stabilized zirconia. **Journal of the American Ceramic Society**, v.86, n.12, p.2225-2227.

DEVILLE, S.; CHEVALIER, J.; GREMILLARD, L. (2006). Influence of surface finish and residual stresses on the ageing sensitivity of biomedical grade zirconia. **Biomaterials**, v.27, n.10, p.2186-2192.

DEVILLE, S.; GUÉNIN, G.; CHEVALIER, J. (2004a). Martensitic transformation in zirconia. Part I. Nanometer scale prediction and measurement of transformation induced relief. **Acta Materialia**, v.52, n.19, p.5697-5707.

DEVILLE, S.; GUÉNIN, G.; CHEVALIER, J. (2004b). Martensitic transformation in zirconia. Part II. Martensitic growth. **Acta Materialia**, v.52, n.19, p.5709-5721.

DHARA, S.; SU, B. (2005). Green Machining to Net Shape Alumina Ceramics Prepared Using Different Processing Routes. **International Journal of Applied Ceramic Technology**, v.2, n.3, p.262-270.

ITOH, N.; OHMORI, H. (1996). Finishing characteristics of ELID-lap grinding using ultra fine grain lapping wheel. **International Journal of the Japan Society for Precision Engineering**, v.30, n.4, p.305-310.

JAFFE, H.W. (1988). **Introduction to Crystal Chemistry**. Cambridge: Cambridge University Press.

JAHANMIR, S.; RAMULU, M.; KOSHY, P. (1999). **Machining of ceramics and composites** (Manufacturing Engineering and Materials Processing). New York: Marcel Dekker Inc.

JANSSEN, R.; SCHEPPOKAT, S.; CLAUSSEN, N. (2008). Tailor-made ceramic-based components – Advantages by reactive processing and advanced shaping techniques. **Journal of the European Ceramic Society**, v.28, n.7, p.1369-1379.

JIANDONG, Y.; CHUNLIN, T.; CHANGXING, W. (2007). Nanometer lapping technology at high speed. **Science in China Series E: Technological Sciences**, v.50, n.1, p.27-38.

JILLAVENKATESA, A.; DAPKUNAS, S.J.; LUM, L.H. NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS AND TECHNOLOGY (2001). NIST Recommended Practice Guide Special Publication 960-1 Particle Size Characterization.

JUY, A.; ANGLADA, M. (2007). Surface phase transformation during grinding of Y-TZP. **Journal of the American Ceramic Society**, v.90, n.8, p.2618-2621.

KATAGIRI, G. *et al.* (1988). Direct determination by raman microprobe of the transformation zone size in Y_2O_3 containing tetragonal ZrO_2 polycrystals. In: Science and Technology of Zirconia III , 1988. **American Ceramic Society**, p.537-544.

KEEG, R.L. (1983). Industrial problems in grinding. In: CIRP, 32, 1983. **Annals of the CIRP**, p.559-561.

KIM, B.; HAHN, J.; HAN, K.R. (1997). Quantitative phase analysis in tetragonal-rich tetragonal/monoclinic two phase zirconia by Raman spectroscopy. **Journal of Materials Science Letters**, v.16, n.8, p.669-671.

KIM, W.; SAITO, F. (2000). Effect of grinding on synthesis of $MgAl_2O_4$ spinel from a powder mixture of $Mg(OH)_2$ and $Al(OH)_3$. **Powder Technology**, v.113, n.1-2, p.109-113.

KINGERY, W.D.; BOWEN, H.K.; UHLMANN, D.R. (1976). **Introduction to Ceramics**. 2.ed. John Wiley and Sons, Inc. 1976.

KITAYAMA, M.; PASK, J.A. (1996). Formation and Control of Agglomerates in Alumina Powder. **Journal of the American Ceramic Society**, v.79, n.8, p.2003-2011.

KITANO, Y. *et al.* (1988). Rhombohedral phase in Y_2O_3 partially stabilized ZrO_2 . **Journal of the American Ceramic Society**, v.71, n.1, p.C34-C36.

KLINK, A. (2009). **Funkenerosives und elektrochemisches Abrichten feinkörniger Schleifwerkzeuge**. PhD Thesis – Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen, Aachen, 2009.

LEE, D.E. *et al.* (2006). Precision manufacturing process monitoring with acoustic emission. **International Journal of Machine Tools and Manufacture**, v.46, n.2, p.176-188.

LI, J. *et al.* (2001). Degradation of yttria stabilized zirconia at 370 K under a low applied stress. **Materials Science and Engineering: A**, v.297, n.1-2, p.26-30.

LICHTENBERGER, H. (1954). **Die Spanmengenleistung beim Läppen ebener metallischer Werkstücke**. Dissertation – TH Hannover, Hannover, 1954.

LILLEY, E. (1990). Review of Low Temperature Degradation in Y-TZPs. **Corrosion and Corrosive Degradation of Ceramics**, v.10, p.387-407.

LIM, H.S. *et al.* (2002). A fundamental study on the mechanism of electrolytic in-process dressing (ELID) grinding. **International Journal of Machine Tools and Manufacture**, v.42, n.8, p.935-943.

LIM, C.S. *et al.* (1992). In-situ measurement of the stress-induced phase transformation in magnesia-partially-stabilized zirconia using raman spectroscopy. **Journal of the American Ceramic Society**, v.75, n.6, p.1570-1573.

LINKE, B. (2008). Dressing process model for vitrified bonded grinding wheels. In: CIRP, 57, 2008. **Annals of the CIRP - Manufacturing Technology**, p.345-348.

LIU, C. *et al.* (1999). Development and characteristics of fixed abrasive polishingutilizing small grinding tools with ELID for aspheric optical surfaces. **Abrasive Technology – Current Development and Applications I**, v.25, p.147-153.

MAIER, H.R.; MICHAELI, N. (1997). Green machining of alumina. **Key Engineering Materials**, v. 132-136, p.436-439.

MALKIN, S. (1989). **Grinding technology. Theory and applications of machining with abrasives**. 1.ed. Chichester: Ellis Norwood Ltd.

MALKIN, S.; GUO, C. (2008). **Grinding technology: theory and application of machining with abrasives**. 2.ed. New York: Industrial Press Inc.