LUCAS HIAN DA SILVA

Desenvolvimento do nanocompósito Y-TZP/MWCNT-COOH para uso odontológico

> São Paulo 2015

LUCAS HIAN DA SILVA

Desenvolvimento do nanocompósito Y-TZP/MWCNT-COOH para uso odontológico

Versão Original

Tese apresentada à Faculdade de Odontologia da Universidade de São Paulo, para obter o título de Doutor, pelo Programa de Pós-Graduação em Odontologia.

Área de Concentração: Biomateriais e Biologia Oral.

Orientador: Prof. Dr. Paulo Francisco Cesar. Co-orientador: Prof. Dr. Rubens Nisie Tango. Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Catalogação da Publicação

Serviço de Documentação Odontológica

Faculdade de Odontologia da Universidade de São Paulo

Silva, Lucas Hian da.

Desenvolvimento do nanocompósito Y-TZP/MWCNT-COOH para uso odontológico / Lucas Hian da Silva ; orientador Paulo Francisco Cesar; coorientador Rubens Nisie Tango. -- São Paulo, 2015. 93 p. : fig., tab., graf. ; 30 cm.

Tese (Doutorado) -- Programa de Pós-Graduação em Odontologia. Área de Concentração: Biomateriais e Biologia Oral. -- Faculdade de Odontologia da Universidade de São Paulo. Versão original.

1. Nanocompositos. 2. Zircônia. I. Cesar, Paulo Francisco. II. Tango, Rubens Nisie. III. Título.

Silva LH. Desenvolvimento do nanocompósito Y-TZP/MWCNT-COOH para uso odontológico. Tese apresentada à Faculdade de Odontologia da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Doutor em Odontologia.

Aprovado em: / /2015

Banca Examinadora

Prof(a). Dr(a)		
Instituição:	Julgamento:	
Prof(a). Dr(a)		
Instituição:	Julgamento:	
Prof(a). Dr(a)		
Instituição:	Julgamento:	

Dedico este trabalho primeiramente a **Deus**, por sempre iluminar meu caminho. Sua presença constante em minha vida me dá segurança para enfrentar cada novo desafio.

Aos meus pais, **Aparecida Saira Pereira da Silva** e **João Cândido da Silva**, pelo amor incondicional e constante apoio em minhas decisões. Por me ensinar o valor dos estudos, sempre me incentivando a optar pelo conhecimento, como o bem mais valoroso que podemos conquistar. Não existem palavras para descrever o amor que tenho por vocês, meus queridos pais. Obrigado pela ótima criação e por tudo que fizeram por mim.

A minha esposa **Erika Matsumura**, pelo amor e suporte constante. Você é a luz que me tira da escuridão nos momentos mais difíceis. Obrigado por acreditar em mim sempre, às vezes mais do que eu em mim mesmo. O dia em que você entrou em minha vida foi quando eu descobri o verdadeiro sentido da felicidade. Esta é mais uma conquista sua, pois sem você eu não iria tão longe. Eu te amo!!!

AGRADECIMENTO ESPECIAL

Ao meu orientador, Prof. Dr. Paulo Francisco Cesar, por ter me aceitado como seu aluno e proporcionado o melhor curso de doutorado que alguém pode desejar. Gostaria de começar dizendo que sou ciente da dificuldade que passou lidando com meus momentos de insegurança e insatisfação, sendo elas por causa de resultados de trabalhos realizados, por dificuldades de acesso e operação de equipamentos laboratoriais ou nas interação nos vários laboratórios que frequentei. Eu sou profundamente grato pela paciência e sabedoria com que lidou com estes meus problemas, me mostrando o melhor caminho a trilhar. Você é para mim, tanto na vida profissional quanto na pessoal, um modelo. Possui uma carreira exemplar; cheia de reconhecimentos, posições e títulos, e mesmo assim é modesto e humilde ao ouvir e dedicar seu tempo a seus alunos, reconhecendo em todos nós as evoluções que o estudo e esforço constante proporcionam. Agradeço muito por ter acreditado em mim, no nosso projeto de doutorado e por ter me dado a oportunidade de desenvolvê-lo. Obrigado pelo conforto nos momentos em que me deparei com uma dúvida de extrema complexidade e você conseguiu encontrar a solução com serenidade, pois durante meu doutorado eu pude ser prova viva de que seu reconhecimento internacional é fruto de seu constante estudo e esforço em pesquisa. Você já deve saber, mas vou deixar aqui registrado, que eu não pretendo parar de trabalhar com você, pois já diz o ditado: "se queres ser bom, junte-se aos bons". Foi um pouco providencial, mas no momento da redação desta tese eu ouvi uma música (Immortals - Fall Out Boys) que definiu perfeitamente a imagem que tenho de trabalhar ao seu lado, segue o trecho: - I'm still comparing your past to my future... 'Cause we could be immortals. Assim como você, eu também sou apaixonado pela pesquisa. Muito obrigado PC, por tudo que fez e proporcionou para minha carreira acadêmica. Poderá sempre contar comigo, seu sempre amigo e orientando!

AGRADECIMENTOS

Ao meu co-orientador, Prof. Dr. **Rubens Nisie Tango**, por estar comigo em mais este trabalho e por me ajudar a percorrer este difícil caminho da pesquisa. Obrigado pelo apoio e disposição em sempre me ajudar, pretendo sempre estar próximo e aprendendo com você. Continua sendo de longe a pessoa mais correta que já conheci, meu exemplo de caráter desde meu mestrado. Obrigado por continuar acreditando em mim.

À agência de fomento Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), pelo financiamento e suporte que permitiu a realização de meu mestrado, doutorado (2012/10955-5), estágio no exterior (Alemanha / 2013/00728-4) e participação em diversos eventos internacionais. Obrigado pelo apoio que garantiu com que minha formação tivesse o mais alto nível de qualidade. Pretendo sempre devolver ao meu país, em conhecimento e desenvolvimento cientifico, todo investimento feito em mim.

Ao Professores Doutores Alexandre Luiz Souto Borges, Estevão Tomomitsu Kimpara e Tarcísio José de Arruda Paes Junior do Instituto de Ciência e Tecnologia/UNESP pela amizade e por estarem sempre próximos a mim durante todos os estágios de minha formação profissional. Vocês são os principais responsáveis por eu estar seguindo esta carreira. Obrigado novamente por terem me dado a oportunidade.

À Faculdade de Odontologia da Universidade de São Paulo – FOUSP, uma faculdade de excelência e reconhecimento internacional, por me proporcionar espaço para realização deste e muitos outros trabalho.

Aos Professores Doutores do Departamento de Materiais Dentários da FOUSP, Rafael Yagüe Ballester, Walter Gomes Miranda Jr., Roberto Ruggiero Braga, Rosa Miranda Grande, Alyne Simões Gonçalves, Antônio Muench, Carlos Eduardo Francci, Fernando Neves Nogueira, Igor Studart Medeiros, Josete Barbosa Cruz Meira, Leonardo Elloy Rodrigues Filho, Paulo Eduardo Capel **Cardoso, e Victor Elias Arana-Chavez**, que contribuíram muito na minha formação pessoal, profissional e acadêmica.

Aos funcionários e amigos Rosa Cristina Nogueira (Rosinha), Antônio Carlos Lascala, Douglas, Elidamar Bastos (Eli) e Dona Fran obrigado pelo apoio, por toda ajuda, pelo carinho, amizade e pelas boas conversas. Muito obrigado por terem contribuído para tornar os meus dias ainda mais felizes.

Aos Professores Doutores Valter Ussui, Walter Kenji e, em especial, a Dolores Ribeiro Ricci Lazar, do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN, por ter me proporcionado espaço e orientação pra desenvolver este trabalho de doutorado. Muito obrigado pela paciência e pelos ensinamentos.

To Prof. Dr. **Ulrich Lohbauer**, thank you very much for receiving me in Erlangen, in your lab and for all your patience and kindness. I admire the researcher, professor and person that you are. It is admirable the way that you treat everybody around you. I am proud of having the privilege of saying that I was your student.

A minha querida tia, Prof^a. Dr^a. **Maria Naira Friggi**, por continuar sendo meu maior incentivo para seguir a carreira acadêmica. Obrigado por todo apoio e incentivo tia!

Ao Prof. Dr. **Fausto Mendes**, pela dedicação e tempo despendido em me ajudar e ensinar estatística. Muito obrigado pela sua disposição e paciência.

Aos meus "irmãos" de orientador (Filhos de Francisco ou Franciscanos): **Karen Fukushima** obrigado pela amizade, pela ajuda constante e momentos de descontração. Seu futuro será brilhante e sei que sempre seremos bons amigos, podendo contar um com o outro. Ao **Erick de Lima**, a pessoa mais bem educada que já conheci, obrigado por toda ajuda e boa disposição. Você é um ótimo amigo, excelente profissional e muito inteligente, sempre terá meu apoio quando precisar. À amiga **Susana Salazar Marocho**, obrigado pela nossa ótima amizade desde a UNESP e por toda ajuda que me deu, você é uma excelente pesquisadora e profissional. Sei que tudo que fizer terá sucesso. À amiga **Stephanie Favero** pelos momentos de descontração. Uma pessoa muito inteligente e esforçada que se precisar de minha ajuda é só chamar! À amiga **Kelli Nunes** obrigado pela amizade, por me ensinar os passos de prensagem do pó da Y-TZP, pelos momentos de descontração e risadas. Você é, sem dúvida, a pós-graduanda que mais entende de processamento de pó de zircônia.

Aos meus amigos que ingressaram comigo ou que estiveram mais próximos durante a Pós-Graduação, Fernando Maeda, Marcela Charantola Rodriges, Lucas Pabis, Flávio Umeda, Renata Medeiros, Vivian Bradaschia, Carina Tanaka, Tamara Tedesco, Marina Roscoe, Alice Natsuko, Thaty Xavier e Ranulfo Miranda, obrigado pela forte amizade, companhia e momentos de descontração. Amigos são para sempre amigos.

Aos meus amigos que conheci durante a Pós-Graduação, Flávia Ibuki, Danielle Carvalho, Bernar Benites, Pedro Albuquerque, Bruno Lopes, Ezequias Rodriques, Ana Carolina Romero, Lorraine Braga, Priscilla Coppo, Yvete Salazar, Lívia Natale, Ricardo Sgura, Fabrícia Araújo, André De Vito, Lidia Luri Arashiro e Carlota Villaça obrigado pela amizade e companheirismo.

Aos meus amigos Prof. Dr. **Renan Belli** e **Michael Wendler**, por toda ajuda e assistência durante meu estágio no exterior. Vocês foram muito importante durante esta fase de minha vida. A amizade de vocês amenizou o choque cultural durante minha adaptação. Obrigado pelos momentos de descontração e ótimas cervejas alemãs.

Aos grandes amigos, próximos a se tornarem ou já Professores Doutores, César Bergolli, Humberto Lago de Castro, Pedro Henrique Corazza, Priscilla Cristoforides Pereira, Sabrina Alves Feitosa, Marina Amaral, Flávia Zardo Trindade, Anelyse Arata, Fernanda Campos, Ana Karina Figueiredo Costa, Vanessa Cruz Macedo e Caroline Cotes Marinho, pela constante amizade e apoio durante minha vida pessoal e profissional.

Aos meus irmãos de pais diferentes, Rafael Sanches Pinotti, Felipe Teixeira Arantes, Ronaldo Magno Britto Filho, Luis Fernando Constantino Fernandes, André Mendes Carneiro Lyrio, André Arcas de Souza e Leandro Arantes de Melo por sempre estarem ao meu lado me apoiando e torcendo por mim. Crescemos juntos e formamos a nossa família. Sempre pude contar com vocês em todos os momentos. Obrigado irmãos!

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo apoio financeiro concedido.

E a todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho.

"Eu gosto do impossível, porque lá a concorrência é menor."

Walt Disney

RESUMO

Silva LH. Desenvolvimento do nanocompósito Y-TZP/MWCNT-COOH para uso odontológico. [tese]. São Paulo: Universidade de São Paulo, Faculdade de Odontologia; 2015. Versão Original.

Este estudo teve como objetivo principal desenvolver uma técnica para síntese de um nanocompósito de Y-TZP/MWCNT-COOH (Zircônia estabilizada por 3 mol% de ítria reforçada por nanotubos de carbono funcionalizado em -COOH) com propriedades mecânicas e ópticas que permitam a sua futura utilização como infraestrutura de próteses fixas dentárias e pilares protéticos para implantes. Assim, foram avaliados a microestrutura, resistência à flexão, tenacidade à fratura, limite de fadiga e propriedades ópticas do nanocompósito e comparada àquelas medidas para Y-TZP convencional (controle). O material Y-TZP/MWCNT-COOH foi desenvolvido pelo processo de co-precipitação de hidróxidos mistos associado ao tratamento hidrotérmico/solvotérmico e prensagem uniaxial em formato de blocos para sistemas CAD/CAM. O pó de MWCNT-COOH foi caracterizado por meio de MEV-FEG, TEM, TGA, DRX e FRX previamente a sua utilização para desenvolvimento do nanocompósito. Espécimes foram obtidos a partir do material Y-TZP/MWCNT-COOH para caracterização por meio de DRX, MEV-FEG e TEM, e comparação de suas propriedades estruturais (densidade e contração), ópticas, resistência à flexão, tenacidade à fratura e limite de fadiga com a Y-TZP convencional. O MWCNT-COOH apresentou-se em feixes de nanotubos de carbono recobertos por sílica tendo comprimento médio de 5,10 ± 1,34 µm, com 90% dos comprimentos medidos (D90) estando abaixo de 6,9 µm. Foi verificado a não possibilidade da utilização de líquidos orgânicos em nenhum passo da fabricação dos compósito Y-TZP/MWCNT-COOH por levar ao escurecimento do compósito, inviabilizando sua futura aplicação clínica. O tratamento hidrotérmico sem uso de líquidos orgânicos mostrou-se eficaz em proporcionar o revestimento do nanotubo de carbono por partículas de óxido de zircônio e ítrio. Entretanto, ocasionou a formação de aglomerados e partículas de Y-TZP com tamanho maiores que 5 µm. Uma densidade relativa de 97,4% foi alcançada para o compósito experimental de Y-TZP contendo MWCNT-COOH, tendo uma razão de contraste de 0.9929 ± 0.0012 e um valor de diferença de cor da Y-TZP

convencional de 6,1 ± 3,1 (Δ E). As propriedades mecânicas da Y-TZP/MWCNT-COOH, dureza Vickers (10,14 ± 1,27 GPa; p=0,25) e tenacidade à fratura (4,98 ± 0,30 MPa.m^{1/2}; p=0,39), não apresentaram diferença significativa da Y-TZP convencional (dureza: 8,87 ± 0,89; tenacidade à fratura: 4,98 ± 0,30 MPa.m^{1/2}). Entretanto, para a resistência à flexão (p=0,003) e limite de fadiga cíclica (LFC) foram obtidos valores inferiores para o material experimental Y-TZP/MWCNT-COOH (resistência à flexão: 299,4 ± 30,5 MPa; LFC: 179,4 ± 22,5 MPa) quando comparado à Y-TZP controle (resistência à flexão: 623,7 ± 108,8 MPa; LFC: 439,0 ± 56,4 MPa). Com base nos resultados apresentados, é possível concluir que a síntese de um nanocompósito de Y-TZP/MWCNT-COOH com propriedades ópticas adequadas para aplicação na odontologia restauradora foi possível por meio dos métodos descritos, entretanto algumas adequações nos métodos de síntese e processamento para criação do nanocompósito devem ser realizadas para se evitar a acentuada diminuição de importantes propriedades mecânicas do material.

Palavras-chave: Zircônia policristalina tetragonal estabilizada por ítria. Nanotubo de carbono multi-camadas. Tratamento hidrotérmico. Co-precipitação de hidróxidos mistos.

ABSTRACT

Silva LH. Y-TZP/MWCNT-COOH nanocomposite development for dentistry application. [thesis]. São Paulo: Universidade de São Paulo, Faculdade de Odontologia; 2015. Versão Original.

This study aim was to develop a technique for synthetize nanocomposite of Y-TZP/MWCNT-COOH (3 mol% Yttria-Stabilized Tetragonal Zirconia reinforced with COOH functionalized carbon nanotubes) with mechanical and optical properties that allow their future use as fixed dental prosthesis infrastructure and implant abutments. Thus, the following properties of the nanocomposite were investigated and compared to those measured for conventional Y-TZP (control): microstructure, flexural strength, fracture toughness, fatigue limit and optical properties. Y-TZP/MWCNT-COOH material was developed by the co-precipitation of mixed hydroxides associated with the hydrothermal/solvothermal treatment and uniaxial pressing to form blocks for CAD/CAM systems. The MWCNT-COOH powder was characterized by SEM-FEG, TEM, TGA, XRD and XRF prior to its use for the development of nanocomposite. Specimens were obtained from the Y-TZP/MWCNT-COOH material and characterized by XRD, SEM-FEG and TEM. After characterization, the material had their structural properties (density and contraction), optical, flexural strength, fracture toughness and fatigue limit compared to a conventional Y-TZP. The MWCNT-COOH material was observed to be a bundle formation of carbon nanotube covered with silica with an average length of $5.10 \pm 1.34 \,\mu m$, with 90% of the measured lengths (D90) being below 6.9 µm. It has been found to be not possible to use organic liquids on any step of the Y-TZP/MWCNT-COOH manufacturing process due to darkening of the composite, making it unfeasible to future clinical application. The hydrothermal treatment without the use of organic liquids was effective in providing the carbon nanotube coating by zirconium and yttrium oxide particles. However, this treatment led to the formation of agglomerates and particles of Y-TZP with larger than 5 µm. A relative density of 97.4% was achieved for the Y-TZP/MWCNT-COOH composite, having a contrast ratio of 0.9929 ± 0.0012 , and a color difference value from the conventional Y-TZP of 6.1 ± 3.1 (ΔE). The mechanical properties of Y-TZP/MWCNT-COOH, Vickers hardness (10.14)

± 1.27 GPa; p = 0.25) and fracture toughness (4.98 ± 0.30 MPa.m^{1/2}; p = 0.39), showed no significant difference from the conventional Y-TZP (hardness: 8.87 ± 0.89; fracture toughness: 4.98 ± 0.30 MPa.m^{1/2}). However, flexural strength (p = 0.003) and cyclic fatigue limit (CFL) showed lower values for the experimental material Y-TZP/MWCNT-COOH (flexural strength: 299.4 ± 30.5 MPa; CFL: 179.4 ± 22.5 MPa) compared to Y-TZP control (flexural strength: 623.7 ± 108.8 MPa; CFL: 439.0 ± 56.4 MPa). Based on the results presented, it could be conclude that the synthesis of a nanocomposite of Y-TZP/MWCNT-COOH with optical properties suitable for application in restorative dentistry was made possible by the described methods, however some adjustments in synthesis and processing methods for the nanocomposite creation should be taken; to avoid the sharp decrease of important mechanical properties of the material.

Keywords: Yttria-stabilized polycrystalline tetragonal zirconia. Multi-wall carbon nanotube. Hydrothermal treatment. Co-precipitation of mixed hydroxides.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	19
2 REVISÃO DA LITERATURA	25
2.1 NANOTUBOS DE CARBONO	25
2.2 ZIRCÔNIA TETRAGONAL POLICRISTALINA ESTABILIZADA POR ÍTR	IA28
2.3 NANOTUBOS DE CARBONO COMO REFORÇO DE MATERIAIS CER	RÂMICOS
	31
3 PROPOSIÇÃO	35
4 MATERIAL E MÉTODOS	
4.1 MATERIAL	37
4.2 MÉTODOS	37
4.2.1 Caracterização do MWCNT-COOH	37
4.2.1.1 Microscopia eletrônica de varredura e microscopia eletrônica de tra	nsmissão
4.2.1.2 Análise termogravimétrica, difração de raio-X e fluorescência de raio	»-Х39
4.2.2 Síntese do nanocompósito Y-TZP/MWCNT-COOH	40
4.2.2.1 Revestimento do MWCNT-COOH por óxido de zircônio estabilizado	com ítria
	40
4.2.2.2 Avaliação do MWCNT-COOH revestido por zircônia estabilizada por	ítria 44
4.2.2.3 Confecção do nanocompósito Y-TZP/MWCNT-COOH	45
4.2.3 Avaliação do ciclo de sinterização proposto e densidade fin	al da Y-
TZP/MWCNT-COOH	46
4.2.4 Determinação das propriedades ópticas do Y-TZP/MWCNT-COOH	l49
4.2.5 Avaliação da tenacidade à fratura	51
4.2.6 Confecção e sinterização parcial de blocos para CAD-CAM do co	ompósito
Y-TZP/MWCNT-COOH e Y-TZP controle	52
4.2.7 Confecção e sinterização final de amostras em barras de Y-TZP	/MWCNT-
COOH e Y-TZP (controle)	53
4.2.8 Determinação da densidade das amostras em formato de ba	ra da Y-
TZP/MWCNT-COOH e Y-TZP controle	54
4.2.9 Avaliação da resistência à flexão	55
4.2.10 Ensaio de fadiga cíclica	56

5 RESULTADOS
5.1 CARACTERIZAÇÃO DO NANOTUBO DE CARBONO (MWCNT-COOH)59
5.1.1 Microscopia eletrônica de varredura e microscopia eletrônica de
transmissão
5.1.2 Análise termogravimétrica, difração de raio-X e fluorescência de raio-X .62
5.2 SÍNTESE DO NANOCOMPÓSITO Y-TZP/MWCNT-COOH65
5.2.1 Revestimento do MWCNT-COOH por óxido de zircônio estabilizado com
ítria65
5.2.2 Avaliação do MWCNT-COOH revestido por zircônia estabilizada por ítria
5.3 AVALIAÇÃO DO CICLO DE SINTERIZAÇÃO PROPOSTO E DENSIDADE FINAL
DA Y-TZP/MWCNT-COOH
5.4 DETERMINAÇÃO DAS PROPRIEDADES ÓPTICAS DO Y-TZP/MWCNT-COOH
5.5 AVALIAÇÃO DA TENACIDADE À FRATURA71
5.6 CONFECÇÃO E SINTERIZAÇÃO PARCIAL DE BLOCOS COMPÓSITO Y
TZP/MWCNT-COOH E Y-TZP CONTROLE
5.7 CONFECÇÃO E SINTERIZAÇÃO FINAL DE AMOSTRAS EM BARRAS DE Y
TZP/MWCNT-COOH E CONTROLE Y-TZP72
5.8 DETERMINAÇÃO DA DENSIDADE DAS AMOSTRAS EM FORMATO DE BARRA
DA Y-TZP/MWCNT-COOH E Y-TZP CONTROLE
5.9 AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA À FLEXÃO73
5.10 ENSAIO DE FADIGA CÍCLICA77
6 DISCUSSÃO
7 CONCLUSÕES
REFERÊNCIAS ¹

1 INTRODUÇÃO

Atualmente, a estética tem papel fundamental na satisfação de pacientes que necessitam de restaurações dentárias ¹. Dentre os materiais restauradores estéticos, as cerâmicas apresentam propriedades ópticas capazes de mimetizar as características de dentes naturais com sucesso ², o que levou ao desenvolvimento de vários estudos buscando aprimorar as propriedades mecânicas e obter maior longevidade das restaurações feitas com esses materiais ^{3, 4}. No passado, somente as ligas metálicas eram utilizadas para a confecção de infraestruturas de próteses fixas,⁵ entretanto essas estruturas tendem a causar um aspecto acinzentado da margem gengival livre nos elementos dentais da restauração ^{1, 6}, o que prejudica o resultado estético nas regiões mais críticas, como a de dentes anteriores. Além disso, os substratos metálicos são menos biocompatíveis do que os cerâmicos quando em contato com os tecidos vivos ⁷.

Dentre diversos tipos de cerâmicas utilizadas para a construção de próteses dentárias, destaca-se a zircônia tetragonal policristalina estabilizada por ítria (Y-TZP) por apresentar elevada tenacidade à fratura (7 a 10 MPa.m^{1/2}) em comparação com outras cerâmicas dentárias como porcelanas, vitro-cerâmicas, aluminas e compósitos infiltrados por vidro⁸. A Y-TZP é composta principalmente pelo óxido de zircônio (ZrO₂), ao qual é adicionado aproximadamente 3 mol% de óxido de ítrio (Y₂O₃) para estabilizar a fase tetragonal da zircônia em temperatura ambiente ⁹. Uma característica marcante da Y-TZP, e que responde pela sua alta tenacidade à fratura, é a transformação martensítica que pode ocorrer em seus grãos cristalinos. Quando uma carga é aplicada em uma estrutura de Y-TZP, as tensões geradas no material se concentram ao redor de defeitos pré-existentes, causando uma mudança de fase dos grãos ao seu redor, os quais passam da fase cristalina tetragonal para a monoclínica. A estrutura cristalina monoclínica apresenta maior volume do que a tetragonal e, como conseqüência desse aumento de volume, ocorre um mecanismo de tenacificação no material, pois são geradas tensões de compressão ao redor da trinca impedindo seu crescimento e propagação 8-11.

Devido às suas boas propriedades mecânicas, a Y-TZP tem sido indicada para usos estruturais de maior solicitação mecânica como no caso de próteses parciais fixas envolvendo até seis elementos dentais e pilares protéticos estéticos sobre implantes dentários ^{11, 12}. Antes do aparecimento deste material, os clínicos não se sentiam seguros para utilizar cerâmicas dentárias nestas situações devido às altas tensões geradas nessas estruturas ^{9, 13, 14}.

Um dos principais fatores relacionados à degradação da Y-TZP, que esteve associado à falha precoce de implantes de zircônia para prótese de quadril em 2001 e pode ocorrer quando este material é exposto ao ambiente oral ¹⁵, é a perda da estabilidade da fase tetragonal em situações indesejadas ¹⁶. Observou-se, em peças biomédicas, que a fase metaestável tetragonal da Y-TZP sofreu uma desestabilização e retornou para sua fase estável monoclínica quando este material foi submetido à esterelização pelo processo de calor úmido sob pressão em autoclave ¹⁵⁻¹⁷. Tal fenômeno é denominado degradação em baixas temperaturas (*low-temperature degradation* - LTD) e está associado à instabilidade hidrotérmica da Y-TZP. Este fenômeno foi primeiramente observado por Kobayashi et al. (1981) ¹⁸ que verificaram a presença de pequenas trincas superficiais após armazenagem de uma zircônia parcialmente estabilizada por ítria por 3.000 horas em temperatura de 200-300 °C.

A LTD consiste em uma deficiência apresentada pelos materiais cerâmicos policristalinos à base de zircônia. Esse processo consiste na transformação martensítica dos grãos de zircônia estabilizados na fase tetragonal para monoclínica na presença da água ou vapor de água, com grande influência da temperatura. Esta transformação ocorre inicialmente em grãos isolados da superfície em contato direto com a umidade e tende a se propagar para o interior do material ¹⁵. Lawson (1995)¹⁹ explicou que incialmente ocorre a adsorção da molécula H₂O na superfície do material, com subquente quebra das ligações primárias do óxido de zircônio (ZrO₂) e formação de ligações Zr-OH, o que resulta no aparecimento de tensões nesta região. Aos poucos, os íons OH⁻ migram para ocupar vacâncias no interior do material e, como consequência, surgem novas tensões na estrutura, levando à nucleação de fase monoclínica nos grãos tetragonais e com isso formam-se microtrincas que permitem a penetração da água. As microtrincas geradas podem levar a uma diminuição das propriedades mecânicas e da longevidade do material ¹⁶.

As trincas superficiais também podem ser geradas em peças protéticas por processos de jateamento empregados em procedimentos adesivos com o intuito de melhorar a resistência de união entre a Y-TZP e cimentos resinosos, como a silicatização (jateamento com partículas revestidas por sílica) de superfície, que é considerado o método mais eficaz para garantir uma resistência de união satisfatória

entre Y-TZP e um cimento resinoso ^{20, 21}. O jateamento é um tratamento de superfície que cria micro-retenções aumentando a área superficial tratada ao introduzir defeitos no material ²². Entretanto, quando este jateamento é realizado na Y-TZP, geram-se tensões residuais que se concentram ao redor dos defeitos formados. A associação dessas tensões ao calor liberado pelo impacto das partículas induz transformações dos grãos em fase tetragonal para a monoclínica ^{23, 24}. Dessa forma, peças de Y-TZP que foram jateadas apresentam um maior número de defeitos e consequentemente maior volume de material transformado em comparação com peças não jateadas. Os defeitos inseridos pelo jateamento podem causar prejuizos a longo prazo ²⁵, pois são suceptíveis ao crescimento subcrítico *(slow crack growth –* SCG), o que potencializa a LTD mesmo na presença de tensões compressivas do efeito tenacificador.

A Y-TZP, assim como as demais cerâmicas, é susceptível ao crescimento subcrítico de trincas (SCG), o qual é decorrente da reação química na ponta do defeito com a água sendo intensificada pela tensão presente nessa região, entretanto o SCG é reduzido neste material em decorrência do mecanismo de transformação de fase que acontece na ponta das trincas, o qual gera tensões compressivas contrárias às tensões que promovem o seu crescimento ¹⁶.

Com o avanço da nanotecnologia, novos materiais foram desenvolvidos, como os nanotubos de carbono (*carbon nanotubes* - CNT), que podem possuir uma única camada (*sigle wall* – SW) ou múltiplas camadas com formato tubular (*multi wall* – MW). O nanotubo é derivado do fulereno, uma estrutura alotrópica cristalina do carbono com alta estabilidade que pode ser usada para a síntese de diversos novos compostos químicos. Dentre os materiais conhecidos atualmente, considera-se que o nanotubo de carbono é o que tem maiores propriedades mecânicas, com resistência à tração de até 63 GPa e módulo de elasticidade em torno de 950 GPa ^{26, 27}. Um estudo desenvolvido por Popov et al. (2002) ²⁸ demonstrou que a dureza desses nanotubos varia de 62 a 150 GPa, sendo portanto próxima à dureza do diamante (150 GPa). A partir da descoberta dessas excelentes propriedades do CNT, surgiram estudos propondo a sua utilização para reforçar materiais cerâmicos e metálicos ²⁹.

A adição de nanotubos de carbono à Y-TZP para aplicações biomédicas foi aprimorada por Garmendia et al. em 2010 ³⁰ com o objetivo de aumentar sua longevidade e confiabilidade. Esses autores criaram um compósito Y-TZP/MWCNT (*multi-walled carbon nantotubes*) que apresentou altos valores de tenacidade à fratura e dureza. Neste estudo avaliou-se também o fator limite de intensidade de tensão

(K₁₀), abaixo do qual sabe-se que não ocorre crescimento subcrítico de trinca no material. Verificou-se que o compósito com nanotubo apresentou valor de K₁₀ 15% maior $(4,4 \pm 0,1 \text{ MPa.m}^{1/2})$ em comparação com a Y-TZP convencional $(3,8 \pm 0,1)$ MPa.m^{1/2}). Esse aumento foi atribuído à influência dos mecanismos tenacificadores relacionados ao CNT, como o ponteamento de trinca ("crack-bridging"). Este mecanismo ocorre quando se formam pontes entre as duas superfícies de uma trinca, que dificultam a sua propagação. Em estudos posteriores, verificou-se que com a incorporação de CNT à Y-TZP, houve um atraso da decomposição da fase monoclínica durante a sinterização, menor crescimento dos grãos na microestrutura e aumento da densidade do material ^{31, 32}. O atraso na decomposição (transformação) da fase monoclínica em tetragonal se deve ao aumento da temperatura na qual essa transformação ocorre, o que pode ter uma influência positiva sobre a LTD da Y-TZP. Embora o menor crescimento dos grãos da Y-TZP e aumento de sua densidade tenham sido constatados experimentalmente, os mecanismos microestruturais por meio dos quais o CNT atua ainda não são compreendidos e mais estudos são necessários para compreender esses fenômenos e suas influências sobre a LTD.

Apesar dos ótimos resultados obtidos nos estudos supracitados, é importante salientar que o compósito final obtido nesses experimentos possuía cor cinza escuro devido à coloração preta do CNT, inviabilizando portanto a sua utilização na clínica odontológica por não possibilitar a mimetização da cor dos elementos dentais. Uma possível solução para esse problema surgiu recentemente com o desenvolvimento de alguns tipos de nanotubos de carbono funcionalizados ³³, que possuem cor semelhante à da Y-TZP e portanto não prejudicam as características estéticas da restauração final.

O processo de funcionalização consiste na ligação de diferentes elementos químicos aos átomos da superfície do material (adsorção de grupos funcionais), que alteram a reologia das suspensões formadas a partir dos CNTs. Os mecanismos mais comuns de funcionalização ocorrem após a síntese dos CNT por meio do uso de surfactantes (tensoativos), agentes oxidantes, refluxos ácidos, dentre outros. A funcionalização pode ser feita por meio da adsorção de diversos grupamentos como os -COOH (carboxila), -OH (hidroxila) e -NH₂ (sais de amônio), que modificam a superfície inerte do nanotubo, aumentado assim as suas possibilidades de utilização em diferentes funções. Dentre as possíveis aplicações dos CNTs funcionalizados encontram-se a confecção de sensores eletrônicos, baterias de polímeros de íons de

lítio (Li-ion), sistema de liberação lenta de fármacos ("*drug delivery*") e reforço de materiais compostos. A funcionalização ainda promove uma melhor dispersão do nanotubo na matriz do material ³³.

A criação de um compósito Y-TZP/MWCNT-COOH (funcionalizado) parece ser promissora, pois o material resultante pode apresentar propriedades mecânicas superiores às da Y-TZP por ação de mecanismos tenacificadores. Atualmente, estão disponíveis no mercado processos de funcionalização da superfície do CNT com grupamentos carboxila (–COOH) que lhes conferem uma cor próxima à branca, o que representa uma grande vantagem em termos de propriedades ópticas quando o compósito criado for um material restaurador dentário. Tais melhorias permitiriam a confecção de infraestruturas de próteses fixas e pilares protéticos sobre implantes com maior confiabilidade, uma vez que o compósito poderia apresentar menor degradação à baixa temperatura, consequentemente maior resistência ao envelhecimento e impedir ou dificultar a propagação de trincas causadas por tratamentos de superfície propostos para peças protéticas.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 NANOTUBOS DE CARBONO

Em 1985³⁴, foi descoberta uma nova forma alotrópica do carbono, denominada fulereno, que possui estabilidade estrutural tão alto quanto a do diamante. Os fulerenos descobertos continham em sua maioria 60 átomos de carbono (C₆₀) e formavam uma estrutura parecida com a de uma "bola de futebol", tendo 32 faces, 20 hexagonais e 12 pentagonais. A técnica utilizada para produzir a molécula de fulereno consiste em vaporizar o carbono da superfície de discos sólidos de grafite utilizando um laser de jato pulsado de hélio de alta densidade. Os aglomerados de carbono resultantes são então expandidos em um feixe molecular supersônico, fotoionizados utilizando um laser, e a detecção da molécula é confirmada por espectrometria de massa. Com a descoberta desta nova forma alotrópica do carbono e baseado em sua técnica de produção, lijima em 1991³⁵ desenvolveu o nanotubo de carbono utilizando um método de evaporação de arco-descarga fazendo com que as folhas grafíticas se arranjassem em tubos coaxiais com diâmetro de sua luz na escala nanométrica, variando o número de folhas (camadas) de 2 até 50. Logo após sua criação, os nanotubos de carbono (CNTs) começaram a ser estudados e apresentaram uma ampla variedade de propriedades interessantes como alta capilaridade em tubos abertos, ótimas propriedades eletrônicas e alta resistência mecânica 36-39.

Em 1993, com a evolução e melhor compreensão dos métodos de processamento para fabricação dos CNTs, surgiu a possibilidade de confeccioná-los com apenas uma camada ⁴⁰. Inicialmente, estes eram chamados de *single-shell carbon nanotubes* ⁴¹, em contraposição aos *multi-shell nanotubes* primeiramente desenvolvidos. Atualmente, a nomenclatura utilizada ainda faz referência ao número de camadas apresentadas pelos CNTs, entretanto o termo *shell* (concha ou casca) foi substituído por *wall* (parede). Os nanotubos são atualmente denominados, *single-wall carbon nanotubes* (SWCNT) ou *multi-wall carbon nanotubes* (MWCNT) ²⁶, ambos representados na figura 2.1 por meio de microscopia eletrônica de transmissão.



Figura 2.1 – Fotomicrografia de CNTs obtidas por microscopia eletrônica de transmissão; A) *single-wall* carbon nanotubes (SWCNT) e B) *multi-wall carbon nanotubes* (MWCNT) ^{26, 35}

Análises teóricas predizem que a resistência coesiva das folhas grafíticas (grafenos) poderiam atingir valores na ordem de ~300 GPa ⁴², porém na prática isso não acontece devido à presença de defeitos estruturais ⁴³. Entretanto, com o descobrimento dos CNTs surgiu também a possibilidade de se ter uma resistência mecânica que se aproxima da resistência teórica para estas estruturas, pois os CNTs apresentam dimensões muito pequenas e são gerados por meio de crescimento de cilindros concêntricos, o que lhes proporciona o benefício de serem quase livres de defeitos ⁴⁴. Contudo, existe uma grande dificuldade em se medir com precisão as propriedades mecânicas dos CNTs pelo fato de suas dimensões serem nanométricas. Poucos estudos são encontrados na literatura científica que realizaram testes com a intenção de medir estas propriedades mecânicas (Tabela 2.1).

Tipo de nanotubo de carbono	Módulo de elasticidade (TPa)	Dureza (GPa)	Resistência à tração (TPa)	Método utilizado para medida	Autores e referência
MWCNT	0,81	-	-	Grampeamento na porção final em microscopia de força atômica.	Saleta et al. 1999 ⁴⁵
MWCNT	1,28	-	-	Grampeamento na porção final em microscopia de força atômica.	Wong et al. 1997 ⁴⁶
MWCNT	0,1 – 1	-	-	Deflecção eletrostática em microscopia eletrônica de transmissão.	Poncharal et al. 1999 ⁴⁷
MWCNT	0,27 – 0,95	-	0,01 – 0,06	Cantilever dual em microscopia de força atômica.	Yu et al. 2000 ²⁷
MWCNT	0,91	-	0,15	Tração direta em microscopia eletrônica de transmissão.	DemczyK et al. 2002 ⁴⁴
SWCNT (superhard phase)	-	62 - 150	-	Nanoindentação	Popov et al. 2002 ²⁸

Tabela 2.1 – Medidas das propriedades mecânicas representativas para os CNTs

Devido à sua natureza inerte, os CNTs frequentemente passam por algum tipo de funcionalização de sua superfície para que apresentem um bom desempenho em diferentes tipos de aplicação, comona engenharia de materiais, tecidos vivos ou nanobiotecnologia. Aspropriedades de superfície tem papel importante no desempenho do CNT ³³. Devido à sua superfície inerte, os CNTs não se dispersam bem em seu estado puro, tendendo a formar aglomerados⁴⁸. A funcionalização dos CNTs consiste em um processo de modificação de sua superfície por meio de cadeias poliméricas que envolvem os nanotubos ou por meio do recobrimento com diversos tipos de moléculas surfactantes que são adsorvidas pela sua superfície ⁴⁹.

As dimensões em escala nanométrica garantem uma grande área de superfície para os CNTs, e por consequência os agregados apresentam altas forças de atração. Desta maneira, é comum acontecer o emaranhamento dos CNTs, o que resulta em baixa dispersão dos nanotubos em uma suspensão ou matriz em que se deseja utilizálo ^{50, 51}. A presença de grupos funcionais, como por exemplo COOH, OH, NH₂, dentre outros, sobre a superfície dos CNTs auxilia na dispersão e permite uma interação dos CNTs com os precursores da matriz circundante, produzindo materiais com propriedades melhoradas ^{48, 52, 53}. A funcionalização dos CNTs pode ocorrer de diversas maneiras, sendo as mais comuns a funcionalização covalente, funcionalização polimérica e funcionalização por surfactantes ⁵⁴. Estas duas últimas são caracterizadas como funcionalizações nãocovalentes ⁵⁵. A funcionalização covalente acontece por processos oxidativos agressivos, gerando defeitos nas paredes laterais e pontas dos tubos. Estes defeitos vão servir como grupos âncoras que serão sítios para ligações químicas ⁵⁴. As funcionalizações não-covalentes têm a vantagem de não destruir ou causar danos às paredes laterais dos CNTs, portanto não afetam as propriedades estruturais do material final. Neste tipo de funcionalizações hidrofóbicas em sua maior parte. Neste caso, os grupamentos presentes nos compostos tensoativos são adsorvidos pelas superfície dos CNTs ^{55, 56}. A figura 2.2 apresenta imagens representativas do mecanismo e tipos de funcionalizações para os CNTs.



Figura 2.2 – Possibilidades de funcionalizações para o SWCNT: A) funcionalização por defeito, B) funcionalização covalente, C) funcionalização por surfactantes, D) funcionalização por polímero e E) funcionalização endohedral ⁵⁷

2.2 ZIRCÔNIA TETRAGONAL POLICRISTALINA ESTABILIZADA POR ÍTRIA

Um grande interesse na zircônia, ou dióxido de zircônio, para aplicações como cerâmica estrutural em engenharia dos materiais deu-se por volta de 1975, quando

Garvie et al. ⁵⁸ apresentaram um estudo intitulado "Ceramic steel?" (Aço cerâmico?). Neste estudo foram descritas três formas alotrópicas do cristal: monoclínico, tetragonal e cúbico, e demonstrou-se que a transição entre as duas primeiras formas acontecia acompanhada de um aumento de volume que poderia dar origem a um poderoso mecanismo de tenacificação. Com isso, iniciou-se o interesse na estabilização da zircônia policristalina em sua fase tetragonal, que tornou-se possível por meio do uso de óxidos estabilizantes. Em 1977 ⁵⁹, a zircônia foi estabilizada em sua fase tetragonal por meio da utilização do óxido de ítrio, sendo então chamada de zircônia tetragonal policristalina estabilizada por ítria (Y-TZP). O dióxido de zircônio, que antes era somente estabilizado em sua fase estrutural cúbica havia sido apresentado em sua forma tetragonal abaixo da temperatura de equilíbrio desta fase (~1.200°C), e a transição martensítica que ocorria quando o material era submetido a tensões permitia que este apresentasse valores de resistência mecânica na ordem de 690 MPa. Deste momento em diante, inúmeros estudos foram realizados evidenciando as excelentes e já bem conhecidas propriedades mecânicas da zircônia tetragonal policristalina estabilizada por ítria 9, 11, 13, 18, 60. Atualmente, este material existe no mercado comercial e apresenta propriedades mecânicas consideravelmente altas para os grupos das cerâmicas, como resistência à flexão com valores na ordem de 900 MPa e tenacidade à fratura chegando a 11 MPa.m^{1/2 61}.

As propriedades mecânicas da Y-TZP estão diretamente relacionadas com a sua microestrutura e, por consequência, a qualidade do pó utilizado na fabricação da estrutura cerâmica é de extrema importância. Foi demonstrado que a utilização de microestruturas cristalinas em escala nanométrica melhora as propriedades mecânicas do material ⁶² e, por esta razão, rotas capazes de sintetizar partículas nanométricas de Y-TZP têm sido estudadas ⁶³. Entretanto, devido a este tamanho de escala para as partículas do material, o controle de aglomeração é crítico e, portanto, o método de processamento tem que ser cuidadosamente escolhido e executado.

A literatura científica mostra que existem diversas rotas possíveis para se sintetizar a Y-TZP com partículas em escala nanométrica. Dentre elas, temos a síntese por deposição química em fase vapor, co-precipitação química, síntese por sol-gel e síntese hidrotermal ⁶⁴⁻⁶⁷. Uma característica que deve ser comum para todas as rotas citadas é a de que a aglomeração das partículas deve ser minimizada o máximo possível com o intuito de se conseguir uma boa densidade com poucos ou

nenhum defeito estrutural e com o menor crescimento possível do grão durante a sinterização do material cerâmico.

Todas as rotas para a síntese do pó cerâmico de Y-TZP apresentam diversas variações e alternativas, devido ao constante descobrimento de novas evidências científicas. De maneira geral, serão apresentadas as rotas de síntese mais comumente utilizadas e sem enfoque nos detalhes e variações que ocorrem nos procedimentos experimentais que são constantemente estudados na literatura. O processo de produção da Y-TZP por deposição química em fase vapor consiste na evaporação do monóxido de zircônio em atmosfera de hélio sob pressão de 250 Pa variando até 1500 Pa, seguido por uma pós-oxidação das nanopartículas depositadas, que é realizada com o intuito de evitar aglomerados. O pó de zircônia é então calcinado a 300 °C em atmosfera de oxigênio para se obter o dióxido de zircônio (ZrO₂). Posteriormente, a dopagem com óxido de ítrio pode ser feita por um processo coloidal ⁶⁴. Já o processo de co-precipitação química, faz o uso de soluções de ZrCl₂•8H₂O e cloreto de ítrio (Y³⁺) que são precipitados em solução de água destilada com hidróxido de amônio. Após este procedimento, o precipitado é então filtrado, lavado, seco e calcinado para se obter o pó de Y-TZP ⁶⁸. Este processo é vantajoso por permitir a direta produção do pó de ZrO₂ já dopado por ítria, entretanto a literatura mostra que existe uma forte tendência de se formarem aglomerados durante os passos de secagem e calcinação ⁶⁹. A síntese por sol-gel da Y-TZP é realizado por meio da hidrólise e condensação dos precursores n-propóxido de zircônio IV e nitrato de ítrio em solução alcóolica. Uma solução com água deionizada e etanol é preparada juntamente com a adição de um defloculante, para evitar a formação de aglomerados. Os precursores são então adicionados para que a hidrólise aconteça sob vigorosa agitação. O resultado é a formação de um sol que é seco para remoção do solvente dando origem a pedaços de gel, que passarão por almofariz para desagregação e calcinação para formação do pó de Y-TZP 66, 70. Finalmente, temos o processo de produção dó pó da Y-TZP por meio da síntese hidrotermal. Nesta rota de processamento, o cloreto de zircônio (ZrCl₄) e cloreto de ítrio (YCl₃) são completamente solubilizados em água deionizada preparando o que será o precursor. Este precursor é então misturado a uma quantidade de hidróxido de sódio em solução de peróxido de hidrogênio para ser levado a um reator hidrotérmico ou autoclave, onde será realizado o processo de decomposição deste precursor. A decomposição acontece com controle de pressão e temperatura, que pode variar de 100 até 250 °C

por um tempo médio de 1 a 4 horas. O precipitado neste processo corresponde ao pó de Y-TZP e, este é então filtrado, lavado para remoção dos íons cloretos e seco em estufa ^{63, 67}.

2.3 NANOTUBOS DE CARBONO COMO REFORÇO DE MATERIAIS CERÂMICOS

A criação de compósitos, tanto metálicos quanto cerâmicos, com a utilização dos CNTs tem sido muito estudada devido às suas ótimas propriedades mecânicas anteriormente citadas.. Entretanto, o desafio de se conseguir uma dispersão uniforme dos CNTs na matriz dos materiais ainda é um obstáculo que precisa ser superado ²⁹. Em um estudo, o material cerâmico MgAl₂O₄ foi reforçado com SWCNT demonstrando que a dispersão é homogênea e eficaz até uma certa quantidade, em torno de 2,5 vol.%, porém acima desta concentração a formação de emaranhados passou a acontecer (Figura 2.3) ⁷¹. Outro problema relacionado ao uso dos CNTs para a produção de compósitos cerâmicos é a impossibilidade de sinterização do material em altas temperaturas, pois isto poderia causar danos à estrutura do carbono. Por este motivo, a sinterização dos compósitos cerâmicos com CNTs acontece por métodos alternativos, como sinterização por *spark-plasma* ou em fornos com atmosfera inerte ^{29, 72}.



Figura 2.3 – Fotomicrografia por meio de microscopia eletrônica de varredura de alta resolução do material MgAl₂O₄; a) 0,011 vol.% de SWCNTs, c) 2,54 vol.% de SWCNTs e e) 18,31 vol.% de SWCNTs ⁷¹

Um dos benefícios mais almejados com a adição dos CNTs a materiais cerâmicos seria o aumento da tenacidade à fratura. A incorporação dos nanotubos de carbono às cerâmicas resulta em alguns mecanismos de tenacificação, sendo eles a deflecção de trincas, o "*nanotube pull-out*" e o ponteamento de trinca (*crack-bridging*) ⁷³. Estes mecanismos encontram-se representados na Figura 2.4. Além do benefício de tenacificação, demonstrado em materiais cerâmicos reforçados com CNTs, a literatura relata que apresença dos nanotubos na matriz do material inibe o crescimento do grão cristalino da cerâmica durante a sinterização ⁷⁴. Tal fenômeno, mesmo que ainda carente de explicação na literatura, é apreciado no desenvolvimento de microestruturas cerâmicas em escala nanométrica.



Figura 2.4 – Fotomicrografia por meio de microscopia eletrônica de varredura evidenciando os mecanismos de tenacificação do CNTs em cerâmica de alumina; A) deflecção de trinca, B) "nanotube pull-out" e C) ponteamento de trinca ⁷³

Em 2005 foi realizada a primeira tentativa da criação de um compósito de Y-TZP com adição de CNTs ⁷⁵ e, neste estudo não foi relatada nenhuma melhora nas propriedades mecânicas avaliadas do compósito em comparação com a Y-TZP convencional. Foram adicionadas diferentes quantidades de MWCNTs na matriz da Y-TZP, com valores variando de 0,1 até 1% em massa e experimentos medindo dureza e tenacidade à fratura foram realizadas para todos os materiais produzidos. Os valores de dureza para os materiais que continham CNTs em sua microestrutura sofreram uma queda proeminente à medida em que se aumentava a concentração de nanotubos na microestrutura do compósito, indo de 13,24 ± 0,25 GPa (Y-TZP pura) para 9,71 ± 0,17 GPa (Y-TZP + 1 % MWCNTs). Para a tenacidade à fratura, nenhuma alteração foi observada até a concentração de 0,5 % em massa de MWCNT, entretanto quando a concentração de CNT atingiu 1%, os valores de tenacidade caíram de 5,36 para 4,47 ± 0,15 MPa.m^{1/2}. Os autores explicam que esta queda nas propriedades mecânicas da Y-TZP com a incorporação dos CNTs ocorreu devido à formação de aglomerados dos nanotubos nos espaços intergranulares da Y-TZP associada à fraca ligação dos CNTs com a matriz cerâmica.

Em 2008 Garmendia et al. ⁷⁶, pela primeira vez, utilizou os CNTs para reforçar o material cerâmico Y-TZP para aplicações biomédicas. A intenção inicial dos autores era conseguir que mecanismos de tenacificação dos CNTs diminuíssem ou impedissem que a Y-TZP sofresse o processo de degradação à baixa temperatura, fenômeno este que foi responsável pela falha precoce de implantes de zircônia para próteses de quadril em 2001 ¹⁵. Em estudos posteriores ^{30-32, 76}, os autores verificaram que a associação de MWCNTs à Y-TZP proporcionou uma série de benefícios ao material desenvolvido. Dentre estes benefícios estão o aumento da tenacidade à fratura, da dureza e da densidade final do material quando comparados à Y-TZP convencional. Além do aumento das propriedades mecânicas da Y-TZP, foi observado também o fenômeno de menor crescimento do grão cristalino, já relatado em 2002 para o material cerâmico à base de alumina ⁷⁴.
3 PROPOSIÇÃO

O objetivo geral desse trabalho foi desenvolver uma técnica para síntese de um nanocompósito de Y-TZP/MWCNT-COOH com propriedades mecânicas e ópticas que permitam a sua futura utilização como infraestrutura de próteses fixas dentárias e pilares protéticos para implantes processados por meio sistema CAD/CAM. O objetivo especifico do trabalho foi avaliar a microestrutura, resistência à flexão, tenacidade à fratura, limite de fadiga e propriedades ópticas do nanocompósito e comparar essas propriedades com aquelas medidas para blocos de Y-TZP (controle).

A hipótese do trabalho foi a de que o nanocompósito Y-TZP/MWCNT-COOH apresentaria propriedades ópticas aceitáveis para uso dentário, melhores propriedades mecânicas e maior resistência à fadiga do que uma Y-TZP convencional.

4.1 MATERIAL

Os materiais utilizados neste estudo e seus respectivos fabricantes estão apresentados na Tabela 4.1.

Material	Empresa
Nanotubo de carbono multi-camada funcionalizado (MWCNT-COOH)	Nanoshell LLC
Oxicloreto de zircônio grau cerâmico	Laboratório do IPEN (USP)
Cloreto de ítrio	Laboratório do IPEN (USP)
Hidróxido de Amônio PA	Merck Química do Brasil
Reagentes orgânicos (Etanol, Butanol)	Merck Química do Brasil
Pó de Zircônia estabilizada por 3 mol% de ítria TZ-3Y- E (Y-TZP)	Tosoh Corporation
Discos diamantados 15HC	Buehler

4.2 MÉTODOS

4.2.1 Caracterização do MWCNT-COOH

Previamente ao início da síntese do compósito, o material MWCNT-COOH (Figura 4.2) foi caracterizado quanto a sua morfologia, dimensão, estabilidade térmica e composição. Para esta caracterização, foram realizadas as seguintes análises: microscopia eletrônica de varredura de alta resolução com canhão de emissão por efeito de campo (MEV-FEG), microscopia eletrônica de transmissão (TEM), análise termogravimétrica (TGA), difração de raio-X (DRX) e fluorescência de raio-X (FRX).



Figura 4.2 – Pó do material MWCNT-COOH fornecido pela empresa Nanoshell LLC armazenado em eppendorf plástico

4.2.1.1 Microscopia eletrônica de varredura e microscopia eletrônica de transmissão

As análises por meio de microscopia MEV-FEG e TEM foram realizadas para caracterização da morfologia e dimensões do MWCNT-COOH. Para isso, o pó do material foi disperso em solução de álcool butílico com auxílio de ultrassom (Kondentech Indústria e Comércio Ltda. – EPP, São Carlos-SP, Brasil) para facilitar a obtenção das micrografias evitando a formação de aglomerados. Após aproximadamente 5 minutos da dispersão, a suspensão produzida foi aplicada com um pincel fino sobre o porta-amostra (stub) para o MEV-FEG JSM 6701S (JEOL, Tóquio, Japão) e sobre telas de cobre de 200 meshes recobertas com uma película de polivinil formol (Formvar, Shawinigan Resins Corp., Massachusetts, EUA) para o TEM JEM 1010 (JEOL, Tóquio, Japão). Ambas as microscopias foram realizadas em diversos aumentos visando a gerar imagens que melhor apresentassem a morfologia do material, tendo sido usadas as acelerações de 10 kV para o MEV-FEG e 80 kV para o TEM.

Para o cálculo do comprimento médio dos MWCNT-COOH, as fotomicrografias obtidas em MEV-FEG foram levadas ao *software* IMAGE J 1.32 no qual foram

binarizadas (os *pixels* assumiram apenas valores de preto ou branco) e receberam tratamento conforme ASTM E-1382 (1997) ⁷⁷ para as medições do comprimento (Figura 4.3). O comprimento médio e o D90 de 100 feixes de MWCNT-COOH foram calculados.



Figura 4.3 - Micrografia binarizada representativa de como foi realizada a medida de comprimento dos MWCNT-COOH

4.2.1.2 Análise termogravimétrica, difração de raio-X e fluorescência de raio-X

Realizou-se a análise termogravimétrica (TGA) em atmosfera de ar para o MWCNT-COOH com o intuito de verificar até qual temperatura este manteria sua estabilidade estrutural. O conhecimento da temperatura em que o material começa a sofrer degradação permite que a temperatura seja alterada com segurança durante os processos de síntese do compósito cerâmico Y-TZP/MWCNT-COOH sem causar prejuízos ao material final. Conjuntamente, foi realizada a difração de raio-X (DRX) do MWCNT-COOH antes e após o processo de calcinação que acontece durante a TGA. O objetivo desta análise foi tentar identificar os possíveis componentes existentes no material e quais perdas seriam observadas após a calcinação. A identificação dos picos observados no difratograma foi feita por meio das fichas ICDD (International Centre for Diffraction Data). Visando a confirmar e a reforçar a identificação dos picos observados nos difratogramas, também foi realizada uma análise fluorescência de raio-X (FRX) para o MWCNT-COOH e o resíduo após a realização da TGA.

4.2.2 Síntese do nanocompósito Y-TZP/MWCNT-COOH

4.2.2.1 Revestimento do MWCNT-COOH por óxido de zircônio estabilizado com ítria

De acordo com o método descrito por Garmendia et al. (2008)⁷⁶ visando a uma melhor união, molhabilidade e dispersão dos MWCNT-COOH na matriz da Y-TZP, estes foram revestidos por óxido de zircônio estabilizado com ítria por meio do método de síntese hidrotermal/solvotermal utilizando como precursores o hidróxido de zircônio co-precipitado com ítria em uma solução contendo MWCNT-COOH.

A co-precipitação dos hidróxidos mistos de zircônio e de ítrio foi realizada previamente com hidróxido de amônio 3 molar, fixando-se a concentração de óxidos (oxicloreto de zircônio e cloreto de ítrio) na solução de partida em 35 g.L⁻¹. Para garantir a máxima precipitação dos hidróxidos manteve-se em 10 o valor de pH. Os precipitados obtidos foram filtrados e lavados (Figura 4.4) com água destilada até a eliminação de íons cloreto, sendo verificado por meio de teste realizado com AgNO₃. Em seguida, os precipitados foram submetidos a tratamentos com líquidos orgânicos (etanol e butanol) visando a minimizar, após secagem, a formação de aglomerados grandes decorrentes de forças capilares, pontes de hidrogênio ou cargas eletrostáticas existentes entre as partículas hidratadas.



Figura 4.4 - Filtragem e lavagem dos hidróxidos mistos precipitados. Funil de Buchner preenchido com água destilada para lavagem e filtragem (A); aspecto do material precipitado após o processo (B)

A etapa de revestimento do MWCNT-COOH por óxido de zircônio estabilizado por óxido de ítrio foi realizada por tratamento hidrotérmico/solvotérmico (Figura 4.5), meio aquoso e alcoólico, sob pressão autógena de 100 psi (~ 6,8 atm) em reator de pressão 4566 MiniReactor (Parr Instrument, Moline – IL, EUA), com temperatura de 150 °C sob agitação a 150 rpm. Ambos os tratamentos, hidrotérmico e solvotérmico, foram testados variando-se o tempo do processo em 16 e 24 horas para se estabelecer qual propiciaria melhor recobrimento do MWCNT-COOH e cristalização da zircônia.



Figura 4.5 - Fluxograma esquemático do processo de síntese de pós relativos ao revestimendo do MWCNT-COOH por Y-TPZ pela rota de co-precipitação associada a tratamento hidrotérmico/solvotérmico

A suspensão continha uma quantidade de nanotubos com multicamada (MWCNT-COOH) de diâmetros que variavam de 20 a 30 nm e comprimento de ~10 a 30 μ m (± 1,5 μ m) (medida informada pelo fabricante). Macroscopicamente, o nanotubo se apresenta como um pó de coloração branca com pureza maior que 95%, como descrito pelo fabricante. Foram padronizadas as concentrações em massa dos hidróxidos mistos secos e desagregados em 4 g e do MWCNT-COOH em 75 mg.⁷⁶ Utilizando-se equipamento ultrassônico, os pós foram dispersados em uma solução contendo 50 ml de hidróxido de amônio P.A. e 50 ml de água deionizada para o tratamento hidrotérmico, ou substituiu-se a água por 50 ml de álcool etílico P.A. para o tratamento solvotérmico.

Os precipitados obtidos após o tratamento hidrotérmico e solvotérmico foram filtrados e lavados em água destilada para remoção dos sais formados e também em álcool etílico P.A. para redução de possíveis aglomerados. Após esta lavagem, os pós foram secos em estufa em temperatura de ~80 °C por 24 horas e em forno tipo mufla Série FC (EDG Equipamentos, São Paulo – SP, Brasil) a 120°C por 1 hora (Figura 4.6).



Figura 4.6 - MWCNT-COOH revestido por zircônia estabilizada por ítria após tratamento hidrotérmico e secagem

Uma terceira alternativa de processamento foi realizada após ser observada a influência negativa do uso de compostos orgânicos no material final produzido (Y-TZP/MWCNT-COOH). Os problemas assocados ao uso de líquidos orgânicos (i.e., alcoóis) no processamento do material estão descritos nos resultados. Esta terceira rota de processamento consiste nos mesmos métodos seguidos para co-precipitação de hidróxidos mistos e tratamento hidrotérmico, entretanto não foram utilizados líquidos orgânicos em nenhum momento, sendo os processos de lavagem e tratamento em reator apenas realizados com água deionizada e hidróxido de amônio P.A. Esta rota alternativa, chamada de tratamento hidrotérmico sem uso de líquidos orgânicos, foi realizada com o intuito de diminuir os prejuízos estéticos causados pela adsorção de moléculas orgânicas pelas partículas de zircônia e ítria.

Todos os pós secos obtidos nos processos descritos foram desagregados em almofariz de ágata manualmente (Figura 4.7) para então serem considerados prontos para as análises e utilização nas próximas etapas deste estudo.



Figura 4.7 - Desagregação do pó de MWCNT-COOH revestido por zircônia estabilizada por ítria após processo de secagem

4.2.2.2 Avaliação do MWCNT-COOH revestido por zircônia estabilizada por ítria

Depois de finalizadas as rotas de tratamento para revestir o MWCNT-COOH por zircônia estabilizada por ítria (tratamento hidrotérmico, tratamento solvotérmico e tratamento hidrotérmico sem uso de líquidos orgânicos) os pós foram submetidos à difratometria de raios-X, MEV e TEM.

Os pós obtidos a partir dos tratamentos foram avaliados por difração de raios-X (DRX) (XRD 7000, Shimadzu do Brasil, São Paulo – SP, Brasil) para verificação da sua cristalinidade relativa. Utilizando-se os parâmetros no DRX de variação de 10º a 100º para 20 em temperatura ambiente, com taxa de varredura de 0,005 º/s e passo de 0,02 º foram obtidos os difratogramas dos pós produzidos ⁷⁸.

Para o tratamento hidrotérmico sem uso de líquidos orgânicos, por ser o processamento escolhido como mais ideal baseado nos resultados obtidos, o pó correspondente ao MWCNT-COOH revestido por zircônia estabilizada com ítria foi

analisado por MEV-FEG e TEM para observação e confirmação do revestimento dos MWCNT-COOH pelas partículas cerâmicas.

4.2.2.3 Confecção do nanocompósito Y-TZP/MWCNT-COOH

Para a confecção do nanocompósito, foi utilizado o pó cerâmico de zircônia estabilizada com 3 mol% de ítria sem ligante TZ-3Y-E (Tosoh Corporation) tendo em sua composição (massa %) 5,15 de Y₂O₃, 0,252 de Al₂O₃, 0,025 de Na₂O, 0,004 de SiO₂, 0,003 de Fe₂O₃ e tamanho de partícula de 27 nm, conforme informou o fabricante. A escolha deste pó de Y-TZP foi feita visando a eliminar o ligante que é encontrado nos demais pós, o qual tem origem orgânica e portanto causaria o escurecimento do material após sinterização.

O pó de Y-TZP (TZ-3Y-E) foi acrescido de 1 vol% de MWCNT-COOH revestido por partículas de zircônia estabilizada por ítria obtidas pelo processo de tratamento hidrotérmico sem uso de líquidos orgânicos. A mistura foi realizada em moinho de bolas Pulverisette 5 (Fritsch, Idar-Oberstein, Alemanha) durante 16 horas utilizando esferas de zircônia e tendo como veículo água deionizada (Figura 4.8), sendo que aproximadamente 50 massa% da mistura foi de sólido. A escolha da utilização da quantidade de 1 vol% de MWCNT-COOH baseou-se na literatura que mostrou maior densidade final do compósito nessa concentração³⁰⁻³² e diminuição da interação e degradação entre o carbono e zircônia com o aumento temperatura.⁷⁹ Após a moagem, o pó foi seco em estufa FANEM 520 a 80 °C por 24 horas e em forno tipo mufla Série FC (EDG Equipamentos, São Paulo – SP, Brasil) a 120 °C por 1 hora para posterior desagregação em almofariz de ágata.



Figura 4.8 - Mistura em moinho de bolas do pó de Y-TZP (TZ-3Y-E) acrescido de 1 vol% de MWCNT-COOH revestido por partículas de zircônia estabilizada por ítria

4.2.3 Avaliação do ciclo de sinterização proposto e densidade final da Y-TZP/MWCNT-COOH

Em posse do pó do compósito cerâmico Y-TZP/MWCNT-COOH finalizado, amostras em formato de pastilhas (n=3) com diâmetro de 15 mm e espessura de ~2 mm foram prensadas por meio de prensagem uniaxial com 67 MPa (Figura 4.9) para serem submetidas ao ciclo de sinterização com a finalidade de se verificar a densidade final do compósito. Adicionamente, a densidade final do compósito foi comparada às densidades de pastilhas sinterizadas obtidas a partir dos pós dos seguintes materiais produzidos no presente estudo:

- a) Y-TZP convencional (TZ-3Y-E);
- b) zircônia estabilizada por ítria produzida a partir dos hidróxidos coprecipitados e tratada no processo hidrotérmico sem uso de líquidos orgânicos (ZH);
- c) MWCNT-COOH revestido por zircônia estabilizada por ítria no processo hidrotérmico sem uso de líquidos orgânicos (ZNH).



Figura 4.9 - Amostra em formato de pastilha do compósito cerâmico Y-TZP/COOH-MWCNT produzida por prensagem uniaxial

O ciclo de sinterização para todos os materiais descritos acima foi realizado em forno de atmosfera de argônio a 1.350 °C e taxa de aquecimento de 5 °C/min por 2 horas. A escolha desta temperatura se baseou na literatura que mostrou menor degradação do carbono em função da temperatura⁷⁹, e em informações do fabricante do pó TZ-3Y-E, que indica esta temperatura como sendo suficiente para sinterização do material. Foi realizado um grupo adicional, para determinar a densidade mais alta que seria possível obter para a Y-TZP convencional TZ-3Y-E, este novo grupo (TZ-3Y-E 1500) composto por 3 amostras do pó de TZ-3Y-E foi submetido ao ciclo de sinterização em 1.500°C por 2 horas com taxa de aquecimento de 5 °C/min sem controle de atmosfera (i.e., em ar).

Devido aos resultados não satisfatórios do primeiro ciclo de sinterização proposto (1.350 °C por 2 horas), um novo ciclo de sinterização foi realizado em forno de atmosfera de argônio a 1.400 °C por 4 horas com taxa de aquecimento de 5 °C/min, com a intenção de se conseguir maior densificação dos materiais. Novas amostras em formato de pastilha (n=3) dos pós da TZ-3Y-E e do nanocompósito cerâmico Y-

TZP/MWCNT-COOH foram produzidas conforme o procedimento previamente descrito e sinterizadas por meio do novo ciclo.

A densidade final foi calculada pelo método de Archimedes em água e (*dc*), no qual o peso aparente do corpo imerso em água é dado pelo peso do corpo imerso no ar menos o empuxo que este sofre na água, assim pela equação (1) calcula-se:

$$dc = \left(\frac{m_c}{m_c - p_{pap}}\right) \cdot d_L \tag{1}$$

Empregando-se uma balança analítica (Mettler-Toledo Ind. e Com. Ltda., Barueri – SP, Brasil) foi feita a pesagem da amostra seca (m_c) e o peso aparente (P_{pap}), que consiste na pesagem da amostra posicionada em um suporte imerso em água a 24,2 °C multiplicado pela gravidade local. Considerando que a massa específica da água (d_L) a 24,2 °C é 0,99721 g.cm⁻³.

As densidades relativas foram calculadas com base nas densidades obtidas por picnometria a hélio (Figura 4.10). A densidade obtida por picnometria a hélio foi considerada a densidade teórica dos materiais neste estudo. Esta densidade teórica foi medida no picnômetro 3 vezes para cada material e considerada a média para o cálculo da densidade relativa. As densidades relativas finais obtidas foram comparadas por meio do teste estatístico ANOVA um fator e as possíveis diferenças encontradas foram identificadas pelo teste Tukey, tendo ambos os testes um nível de significância de 5% (α =0,05).



Figura 4.10 - Picnometria a hélio dos pós cerâmicos para obtenção das densidades teóricas

4.2.4 Determinação das propriedades ópticas do Y-TZP/MWCNT-COOH

As propriedades ópticas do compósito cerâmico deste estudo tem importância primordial, pois uma alteração de cor no sentido de escurecimento das amostras pode impossibilitar a futura aplicação em próteses dentárias estéticas. Portanto, o teste das propriedades ópticas apresentadas pela Y-TZP/MWCNT-COOH foi conduzido para comparação com o material comercial TZ-3Y-E utilizando amostras em formato de pastilha já previamente descritas.

Para avaliação do comportamento óptico dos materiais foi utilizado o espectrofotômetro CM 3700d (Konica Minolta Sensing, Inc., Osaka, Japão) que opera na faixa de comprimento de onda da luz visível (400 a 700 nm). As amostras polidas especularmente em politriz automática Automet (Buehler, Lake Bluff-IL, EUA) de

ambos os materiais (n₀=3) foram analisadas para obtenção dos valores de reflectância sobre fundo branco e outro preto (Figura 4.11), além da transmitância total. Em posse desses dados foi possível obter valores de razão de contraste e a diferença de cor (ΔE) entre os materiais.



Figura 4.11 - Amostras polidas especularmente posicionadas em fundo preto (A) e em fundo branco (B)

A razão de contraste (*RC*) é a propriedade óptica que mede a transparência ou opacidade de um material, sendo medida pela razão entre a reflectância da amostra sobre um fundo preto (Y_p) e um fundo branco (Y_b). Aplicando os valores obtidos no espectrofotômetro na equação (2), calcula-se:

$$RC = \frac{Y_p}{Y_b} \tag{2}$$

A diferença de cor entre o compósito Y-TZP/MWCNT-COOH e a TZ-3Y-E foi verificada por meio da medição do parâmetro de diferença de cor (Δ E). O Δ E foi obtido através da medição dos parâmetros L*, a* e b* do sistema CIELab em modo de transmitância para cada material, Y-TZP/MWCNT-COOH (\Box b) e TZ-3Y-E (\Box p), e seguindo a equação (3), de acordo com as recomendações da *Commission Internationale de l'Eclairage*,⁸⁰ calcula-se:

$$\Delta E = \left[\left(L_p^* - L_b^* \right)^2 + \left(a_p^* - a_b^* \right)^2 + \left(b_p^* - b_b^* \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}}$$
(3)

A *RC* de cada material foi comparada por meio do teste *t-Student* ($\alpha = 0,05$). Estabeleceu-se o valor limite da diferença de cor (ΔE) em 3,48 ⁸¹, sendo valores abaixo destes dificilmente detectáveis ao olho humano sem treinamento apropriado para uma situação clínica em ambiente oral.

4.2.5 Avaliação da tenacidade à fratura

Um dos objetivos do uso do nanotubo de carbono para o desenvolvimento do novo compósito cerâmico é promover aumento da tenacidade à fratura do material quando comparado à Y-TZP convencional. Para verificar se o tipo de nanotubo de carbono e o volume utilizado para confecção do compósito Y-TZP/MWCNT-COOH aumentou significativamente a tenacidade à fratura em relação à tenacidaden da Y-TZP convencional TZ-3Y-E, foi mensurada a tenacidade à fratura de ambos os materiais pela técnica da indentação Vickers.

Amostras em forma de pastilha para os dois materiais (n=3) foram utilizadas e, em cada amostra foi realizado um total de 4 indentações. Estabeleceu-se a carga da indentação em 20 kgf com tempo de aplicação por 20 segundos para ambos os materiais, desta forma garantindo a ocorrência de uma trinca do tipo mediana/radial com relação entre o tamanho da trinca (c) e a metade da diagonal da indentação Vickers (a) (relação c/a) próximo de 2. Este tipo de trinca permitiu a utilização da equação (4) de Niihara et al. (1982) ⁸² para cálculo da tenacidade à fratura (fator de intensidade de tensão em modo de abertura, ou modo *I*):

$$K_{Ic} = 0,067 \left(\frac{E}{H}\right)^{2/5} H a^{1/2} \left(\frac{c}{a}\right)^{-3/2}$$
(4)

onde, *a* é a metade da diagonal da indentação, *c* é o tamanho da trinca, *H* é a dureza Vickers, e *E* é o módulo de elasticidade. A dureza Vickers (GPa) e a tenacidade à fratura (MPa.m^{1/2}) de cada material foram calculadas por meio das médias das 4 indentações realizadas nas 3 amostras, as quais foram analisadas estatisticamente por meio do teste *t-Student* ($\alpha = 0,05$) para verificação de diferenças significativas.

4.2.6 Confecção e sinterização parcial de blocos para CAD-CAM do compósito Y-TZP/MWCNT-COOH e Y-TZP controle

Utilizando-se de uma prensa hidráulica uniaxial MPH-15 (Marcon Indústria Metalúrgica Ltda., Marília – SP, Brasil) e uma matriz de aço inoxidável com secção de 43 x 17 mm e altura que pode variar de acordo com a altura do punção inferior, foram obtidos blocos (n=3) do compósito em estado verde de Y-TZP/MWCNT-COOH e TZ-3Y-E nas dimensões aproximadas de 42,5 x 16,0 x 16,0 mm (Figura 4.12). Para a produção dos blocos foram utilizados 28 g de pó, aferidos em balança analítica, e submetidos à pressão de 67 MPa por 30 segundos, mantendo assim o mesmo padrão das amostras confeccionadas para os testes anteriores de caracterização.



Figura 4.12 - Blocos em estado verde formados após prensagem uniaxial

Os blocos em estado verde tiveram suas dimensões medidas por meio de paquímetro digital para cálculo da contração após o ciclo de sinterização parcial do material. A finalidade da sinterização parcial dos blocos foi proporcionar resistência mecânica suficiente para que estes pudessem ser seccionados em cortadeira de precisão sem sofrerem fraturas. A sinterização parcial dos blocos dos dois materiais (Y-TZP/MWCNT-COOH e TZ-3Y-E) foi realizada em forno tubular Lindberg com atmosfera de argônio (SPX Thermal Product Solutions, White Deer – PA, EUA) à temperatura de 1.100°C por 1 hora com taxa de aquecimento de 5 °C/s. Decorrida a sinterização parcial, os blocos foram novamente medidos e a porcentagem de contração foi calculada. Para o cálculo de contração assumiu-se que ambos os materiais estudados eram isotrópicos e lineares, o que é esperado para materiais cerâmicos policristalinos.

4.2.7 Confecção e sinterização final de amostras em barras de Y-TZP/MWCNT-COOH e Y-TZP (controle)

Os blocos parcialmente sinterizados de TZ-3Y-E e Y-TZP/MWCNT-COOH foram seccionados em cortadeira de precisão Isomet (Buehler, Lake Bluff-IL, EUA) por discos diamantados 15HC (Buehler, Lake Bluff-IL, EUA) com irrigação abundante para obter amostras em formato de barras com dimensões, após sinterização final, de 25 mm de comprimento, 4 mm de largura e 3 mm de espessura (Figura 4.13), tendo seus quatro cantos de maior comprimento chanfrandos deacordo com a norma ISO 6872:2008.⁸³



Figura 4.13 - Barras parcialmente sinterizadas obtidas a partir dos blocos dos materiais estudados

Com o intuito de saber o quanto cada um dos materiais iria contrair após sinterização final, um ensaio inicial para o cálculo da contração foi realizado com amostras em formato retangular (n=2), seccionadas a partir das extremidades dos blocos parcialmente sinterizados. Este ensaio foi realizado antes de se definir o tamanho no qual as amostras em formato de barra deveriam ser seccionadas para se obter as dimensões finais desejadas. O ciclo de sinterização final foi realizado em forno de atmosfera de argônio a 1.400 °C por 4 horas com taxa de aquecimento de 5 °C/min, conforme definido no experimento descrito anteriormente para determinação do ciclo de sinterização.

4.2.8 Determinação da densidade das amostras em formato de barra da Y-TZP/MWCNT-COOH e Y-TZP controle

A densidade final foi avaliada pelo método de Archimedes em água como já descrito anteriormente. Esta nova avaliação da densidade foi realizada com o intuito de verificar se a realização do ciclo intermediário de sinterização parcial influenciaria na densidade final do material após sinterização total. Um total de 6 barras de cada

material (n=6), Y-TZP/MWCNT-COOH e TZ-3Y-E, foram avaliadas. As densidades relativas foram calculadas com base nas densidades consideradas teóricas, previamente obtidas por picnometria a hélio. As densidades relativas finais obtidas foram comparadas por meio do teste estatístico *t-Student* com nível de significância de 5% (α =0,05).

4.2.9 Avaliação da resistência à flexão

As barras de Y-TZP/MWCNT-COOH e TZ-3Y-E (n=5) foram fraturadas imersas em água destilada a 37 °C em um ensaio de flexão de 4 pontos seguindo-se as recomendações da norma ISO 6872:2008⁸³, sendo a distância entre os apoios de 10 mm para os internos e 20 mm para os externos. As barras de ambos os materiais foram posicionadas em dispositivos criados para o teste, de maneira a garantir perfeito alinhamento e proporcionando contato uniforme dos apoios esféricos de diâmetro padronizado de 2,4 mm (Figura 4.14). O teste foi realizado em máquina DynaMess TP 5 kN HF (DynaMess, Aachen, Alemanha) com velocidade de carregamento de 0,5 mm/min.



Figura 4.14 - Amostra em forma de barra posicionada no dispositivo para teste de resistência à flexão de 4 pontos

Os dados obtidos foram submetidos a análise estatística por meio do teste *t*-Student com nível de significância de 5% (α=0,05). Após o ensaio mecânico uma análise fractográfica foi realizada e microscopias eletrônicas de varredura (MEV) foram realizadas nas superfícies de fratura das barras testadas com a intenção de observar possíveis defeitos da microestrutura e a provável região da origem da fratura.

4.2.10 Ensaio de fadiga cíclica

O ensaio de fadiga cíclica foi realizado por meio do teste de flexão de 4 pontos utilizando-se das amostras em formato de barra descritas previamente. Os limites de fadiga cíclica (LFC) para ambos os materiais foram obtidos por meio do método da escada (*staircase*) utilizando-se a máquina DynaMess TP 5 kN HF (DynaMess, Aachen, Alemanha) (Figura 4.15).⁸⁴ Este ensaio foi proposto com a intenção de verificar se a presença do MWCNT-COOH no material traria benefícios para a resistência à fadiga do compósito cerâmico.

O valor de carregamento inicial que foi utilizado no ensaio de fadiga cíclica foi baseado nos valores de resistência à flexão obtidos anterioremente para os materiais TZ-3Y-E e Y-TZP/MWCNT-COOH. Para o ensaio de fadiga cíclica, cada amostra dos materiais foi submetido a 10⁴ ciclos a uma frequência de 5 Hz. Durante cada ciclo, a tensão aplicada sobre a barra variou entre a tensão máxima e uma tensão de 50% da tensão máxima, com velocidade de carregamento de 10 mm/min. Para cada material, TZ-3Y-E (n=14) ou Y-TZP/MWCNT-COOH (n=26), a tensão máxima da primeira amostra correspondeu a aproximadamente 50% da média da resistência à flexão de 4 pontos obtida no ensaio anterior. Após completados 10⁴ ciclos se a amostra não fraturou, a tensão máxima nos ciclos da próxima amostra foi acrescida de 10 MPa, e se ocorreu a fratura o mesmo valor de tensão foi subtraído. O LFC e o desvio-padrão (DP) de cada material foi calculado aplicando-se as equações (5) e (6):

$$LFC = X_0 + d\left(\frac{\sum in_i}{\sum n_i} \pm 0,5\right)$$
(5)

$$DP = 1,62d \left[\frac{\sum n_i \sum i^2 n_i - (\sum i n_i)^2}{(\sum n_i)^2} + 0,029 \right]$$
(6)

onde X_0 é o valor de tensão máxima mais baixo que foi utilizado no teste, d o valor de tensão subtraído ou adicionado em cada ciclo (10 MPa) e n o número de falhas ou sobrevivência em cada nível de tensão. O nível de tensão mais baixo na análise foi considerado como i = 0, o próximo como i = 1 e assim por diante. A análise foi baseada no evento de maior frequência (falha ou sobrevivência), ou seja, se a ocorrência de fratura foi menos frequente, na equação (5) foi utilizado o sinal negativo e o n correspondeu ao número de amostras que fraturaram em cada nível.

Os dados de LFC serão apresentados juntamente com a %LFC, que indica a quantos por centos da resistência inicial encontra-se o valor do LFC.



Figura 4.15 - Ensaio de fadiga cíclica sendo realizado em máquina DynaMess TP 5 kN HF por meio do teste de flexão de 4 pontos utilizando-se das amostras em formato de barra

5 RESULTADOS

5.1 CARACTERIZAÇÃO DO NANOTUBO DE CARBONO (MWCNT-COOH)

5.1.1 Microscopia eletrônica de varredura e microscopia eletrônica de transmissão

Observando-se as fotomicrografias obtidas por MEV-FEG, o MWCNT-COOH se apresentou em feixes formados por um conjunto de nanotubos de carbono aparentemente com a superfície funcionalizada em –COOH (Figuras 5.1, 5.2 e 5.3).



Figura 5.1 – Fotomicrografia por meio de MEV-FEG de diversos MWCNT-COOH



Figura 5.2 - Fotomicrografia por meio de MEV-FEG de um único MWCNT-COOH



Figura 5.3 - Fotomicrografia por meio de MEV-FEG de um único MWCNT-COOH

As fotomicrografias obtidas por TEM também possibilitaram observar os aspectos morfológicos do MWCNT-COOH (Figura 5.4). Entretanto, conjuntamente com o MWCNT-COOH observou-se a presença de outro material particulado de menores dimensões que o nanotubo de carbono (Figura 5.5). Nas análises posteriores (TGA, DRX e FRX), estas partículas foram identificadas como sendo de sílica.



Figura 5.4 - Fotomicrografia por meio de TEM de dois MWCNT-COOH em diferentes aumentos. Setas vermelhas indicando o MWCNT-COOH e seta azul indicando presença de sílica



Figura 5.5 – Fotomicrografia do pó de MWCNT-COOH obtidas por TEM evidenciando a presença de sílica (SiO₂) particulada

O MWCNT-COOH apresentou comprimento médio de 5,10 ± 1,34 µm, para um total de 100 feixes medidos. O comprimento medido se apresentou abaixo do descrito pelo fabricante no formulário de especificações do material, relatado como sendo de ~10 a 30 µm (±1,5 µm). De todos os 100 feixes, 90% dos comprimentos medidos (D90) apresentaram-se abaixo de 6,9 µm (Figura 5.6).



Figura 5.6 - Fração acumulada do comprimento dos feixes dos MWCNT-COOH

5.1.2 Análise termogravimétrica, difração de raio-X e fluorescência de raio-X

A TGA mostrou que pouca perda de massa ocorreu até uma temperatura de 1.400 °C, resultando em perda de apenas 20% da massa inicial (Figura 5.7). Este resultado indica a presença de outros compostos desconhecidos no material, além de nanotubos de carbono (MWCNT) e sua funcionalização em –COOH.



Figura 5.7 – Gráfico da TGA realizado para MWCNT-COOH

Os difratogramas obtidos mostraram que o MWCNT-COOH antes da calcinação apresentou um pico longo em 22° de 20 (Figura 5.8). Após o processo de calcinação, observou-se a formação de picos de alta intensidade indicativos de que o material sofreu forte cristalização. A identificação dos picos feitas por meio das fichas ICDD (*International Centre for Diffraction Data*) mostrou que os picos coincidem com o composto dióxido de silício (SiO₂) na forma cristalina de cristobalita.



Figura 5.8 – Difratogramas do MWCNT-COOH antes e após calcinação realizada na TGA

A FRX para o MWCNT-COOH e para o resíduo após a realização da TGA confirmaram, a partir das concentrações e compostos observados, que grande parte que compõem o MWCNT-COOH seria o dióxido de silício (SiO₂), sendo que este sofre cristalização para cristobalita após o processo de calcinação. A tabela 5.1 apresenta os resultados obtidos para análise de FRX.

	MWCNT-COOH	MWCNT-COOH após calcinação na TGA					
SiO ₂	96,757	98,118					
AI_2O_3	2,498	1,753					
SO3	0,689	0,044					
Fe ₂ O ₃	0,056	0,081					
MoO ₃		0,002					

Tabela 5.1 - Resultados de análise química por FRX do MWCNT-COOHÓxidoConcentração (%)

* não é possível a detecção de carbono por meio de FRX.

5.2 SÍNTESE DO NANOCOMPÓSITO Y-TZP/MWCNT-COOH

5.2.1 Revestimento do MWCNT-COOH por óxido de zircônio estabilizado com ítria

Após a realização das etapas de revestimento do MWCNT-COOH por óxido de zircônio estabilizado com ítria, verificou-se que os pós produzidos nos tratamentos hidrotérmico e solvotérmico não poderiam ser utilizados para o desenvolvimento do compósito cerâmico final, uma vez que foi observada a impossibilidade da utilização de líquidos orgânicos em qualquer passo dos processos de co-precipitação dos hidróxidos ou revestimento do MWCNT-COOH. Após a sinterização das amostras do experimento piloto, estas apresentaram alteração de cor decorrente da adsorção de moléculas orgânicas pelas partículas de zircônia e ítria, provenientes das lavagens com álcoois (Figura 5.9). Estas moléculas orgânicas adsorvidas não são eliminadas durante a sinterização, uma vez que este processo ocorre em atmosfera inerte (argônio).



Figura 5.9 – Amostra sinterizada obtida a partir do pó produzido no tratamento hidrotérmico (A e B); amostra sinterizada obtida a partir do pó produzido no tratamento solvotérmico (C)

Em decorrência destes resultados previamente citados, a co-precipitação dos hidróxidos foi realizada eliminando-se o uso de álcoois, sendo somente utilizada água deionizada durante os passos de filtragem e lavagem. Além disso, o revestimento dos MWCNT-COOH somente foi realizado pelo tratamento hidrotérmico sem uso de líquidos orgânicos. Amostras desta rota livre de líquidos orgânicos produziram resultados favoráveis no tocante a cor/estética do material (Figura 5.10).



Figura 5.10 – Amostras sinterizadas obtidas a partir do pó produzido no tratamento hidrotérmico sem uso de líquidos orgânicos

5.2.2 Avaliação do MWCNT-COOH revestido por zircônia estabilizada por ítria

Os difratogramas obtidos para os pós das diversas rotas realizadas indicaram que todos os tratamentos testados possibilitaram a cristalização dos hidróxidos mistos (Figura 5.11). A diminuição da largura à meia altura dos picos observados nos difratogramas são indicativos de que a estrutura do material está se organizando em cristais. Os tratamentos hidrotérmico e hidrotérmico sem uso de líquidos orgânicos foram mais efetivos em possibilitar a cristalização em fase tetragonal dos pós dos materiais. O aumento do tempo de processamento, de 16 para 24 horas, não teve efeito na cristalinidade relativa e, portanto, não foi observada vantagem no aumento do tempo de processamento.



Figura 5.11 – Difratogramas dos pós produzidos a partir dos tratamentos propostos para revestimento dos nanotubos de carbono MWCNT-COOH; com exceção do difratograma dos hidróxidos mistos (controle)

A análise por MEF-FEG e TEM do pó de MWWCNT-COOH após tratamento hidrotérmico sem uso de líquidos orgânicos revelou que esta rota de processamento foi eficaz em proporcionar o revestimento do nanotubo de carbono por partículas de óxido de zircônio e ítrio (Figura 5.12). Entretanto, o processamento desde a coprecipitação até a síntese hidrotérmica fazendo uso exclusivo de água ocasionou a formação de aglomerados e partículas de Y-TZP com tamanho maiores que 5 µm (Figura 5.13).



Figura 5.12 – Fotomicrografias por TEM do pó de MWWCNT-COOH após tratamento hidrotérmico sem uso de líquidos orgânicos evidenciando o revestimento do nanotubo de carbono por partículas de óxido de zircônio e ítrio (seta vermelha)



Figura 5.13 – Fotomicrografia por meio de MEV-FEG do pó de MWWCNT-COOH após tratamento hidrotérmico sem uso de líquidos orgânicos para revestimento dos nanotubos de carbono. Imagem evidenciando o tamanho das partículas de óxido de zircônio e ítrio

5.3 AVALIAÇÃO DO CICLO DE SINTERIZAÇÃO PROPOSTO E DENSIDADE FINAL DA Y-TZP/MWCNT-COOH

As densidades obtidas para os materiais testados estão apresentadas na tabela 5.2, juntamente com as densidades apresentadas pelos materiais quando utilizado o ciclo anterior. Embora a análise estatística não tenha mostrado diferença significativa entre as densidades relativas (p=0,210) dos materiais submetidos ao novo ciclo de sinterização (1.400 °C por 4 hora) quando comparadas ao ciclo anterior (1.350 °C por 2 horas), um aumento de 95,5% para 97,4% para o compósito Y-TZP/MWCNT-COOH foi observado. Este aumento pode ser interpretado como um material com menos porosidade e defeitos em sua microestrutura.

Material (n = 3)	Sigla	Ciclo de sinterização	Densidade (g.cm⁻³)	Densidade Relativa	Densidade Teórica (g.cm ⁻³)
Hidróxidos mistos processados pelo tratamento hidrotérmico	ZH	1.350 °C por 2 hora em argônio	5,78 ± 0,10	95,5% A	6,05
Nanotubos de carbono revestidos por zircônia e ítria pelo tratamento hidrotérmico	ZNH	1.350 °C por 2 hora em argônio	$5,32 \pm 0,04$	94,0% A	5,66
Pó de Y-TZP comercial	TZ-3Y-E	1.350 °C por 2 hora em argônio	5,76 ± 0,09	95,1% A	6,06
	TZ-3Y-E 1400	1.400 °C por 4 hora em argônio	5,77 ± 0,13	95,2% A	6,06
	TZ-3Y-E 1500	1.500 °C por 2 hora em ar	5,97 ± 0,01	98,5% A	6,06
Compósito cerâmico de Y- TZP com nanotubo de carbono	Y-TZP/MWCNT- COOH	1.350 °C por 2 hora em argônio	$5,74 \pm 0,29$	95,5% A	6,06
	Y-TZP/MWCNT- COOH 1400	1.400 °C por 4 hora em argônio	$5,90 \pm 0,06$	97,4% A	6,06

Tabela 5.2 – Densidades obtidas para as amostras confeccionadas a partir dos pós estudados

Letras iguais representam semelhança estatística com nível de significância de 5% por meio do teste de Tukey.
5.4 DETERMINAÇÃO DAS PROPRIEDADES ÓPTICAS DO Y-TZP/MWCNT-COOH

Foi verificada significativa diferença de cor entre os materiais Y-TZP/MWCNT-COOH e TZ-3Y-E, tendo um ΔE de 6,1 ± 3,1 (Figura 5.14). Ambos os materiais apresentaram-se com alta opacidade de acordo com os resultados medidos para RC (Tabela 5.3), entretanto não foi verificada diferença estatística entre os valores obtidos (p=0,000). As medidas dos parâmetros L*, a* e b* do compósito Y-TZP/MWCNT-COOH e TZ-3Y-E estão apresentados na figura 5.15. O aumento no parâmetro L* para o compósito Y-TZP/MWCNT-COOH em comparação com a Y-TZP convencional (TZ-3Y-E) indica maior luminosidade, caracterizando-se como um material mais claro. Já o aumento do parâmetro a* no compósito mostra que este sofreu um avermelhamento em comparação a TZ-3Y-E, entretanto mantendo ainda a maior presença do verde, uma vez que o valor é negativo. Para o parâmetro b*, observou-se uma diminuição nos valores do compósito quando comparado ao da Y-TZP convencional, correspondendo a um menor amarelamento do material.



Figura 5.14 - Amostras polidas utilizadas para medida da diferença de cor (ΔE) de Y-TZP/MWCNT-COOH (A) e de TZ-3Y-E (B)

Tabela 5.3 – Razão de contraste para os materiais cerâmicos

Material (n = 3)	Razão de Contraste		
TZ-3Y-E	0.9967 ± 0.0024 A		
Y-TZP/MWCNT-COOH	0.9929 ± 0.0012 A		

Letras iguais representam semelhança estatística com nível de significância de 5% por meio do teste *t-Student.*



Figura 5.15 – Parâmetros L*, a* e b* medidos para ambos os materiais cerâmicos

5.5 AVALIAÇÃO DA TENACIDADE À FRATURA

A tabela 5.4 apresenta os valores de tenacidade à fratura e dureza Vickers obtidos para ambos os materiais. Apesar de não ter sido verificada diferença estatística entre a dureza Vickers (p=0,25) e tenacidade à fratura (p=0,39) da Y-TZP/MWCNT-COOH e da TZ-3Y-E pelo teste de indentação Vickers, indícios da presença de um mecanismo de tenacificação foi verificado para o compósito cerâmico desenvolvido, uma vez que grande parte das indentações realizadas neste material não apresentaram formação de trinca, entretanto estas não foram consideradas para o cálculo da tenacidade.

Tabela 5.4 - Tenacidade à fratura e dureza Vickers obtidos para os materiais

Material (n = 3)	Tenacidade à Fratura (MPa.m ^{1/2})	Dureza Vickers (GPa)
Y-TZP/MWCNT-COOH	4,98 ± 0,30 A	10,14 ± 1,27 A
TZ-3Y-E	4,63 ± 0,52 A	8,87 ± 0,89 A

Letras iguais na mesma coluna representam semelhança estatística com nível de significância de 5% por meio do teste *t-Student*.

5.6 CONFECÇÃO E SINTERIZAÇÃO PARCIAL DE BLOCOS COMPÓSITO Y-TZP/MWCNT-COOH E Y-TZP CONTROLE

O valores obtidos para contração dos materiais Y-TZP/MWCNT-COOH e TZ-3Y-E após sinterização parcial dos blocos estão apresentados na Tabela 5.5. A diferença de contração para ambos os materiais foi baixa. O pó da Y-TZP comercial TZ-3Y-E sofreu uma contração ligeiramente maior que o compósito desenvolvido.

	Estado verde		Parcialmente sinterizado				
Blocos (n = 3)	Comprimento (mm)	Largura (mm)	Espessura (mm)	Comprimento (mm)	Largura (mm)	Espessura (mm)	Contração (%)
Y-TZP/MWCNT- COOH	42,40 ± 0,04	15,98 ± 0,07	15,22 ± 0,19	40,07 ± 0,18	15,06 ± 0,09	14,48 ± 0,22	5,4
TZ-3Y-E	42,38 ± 0,04	15,97 ± 0,03	16,22 ± 0,02	39,94 ± 0,03	14,96 ± 0,02	15,34 ± 0,06	5,8

Tabela 5.5 – Porcentagem de contração após sinterização parcial para os materiais estudados

5.7 CONFECÇÃO E SINTERIZAÇÃO FINAL DE AMOSTRAS EM BARRAS DE Y-TZP/MWCNT-COOH E CONTROLE Y-TZP

O valores obtidos de contração dos materiais Y-TZP/MWCNT-COOH e TZ-3Y-E após sinterização total das barras produzidas estão apresentados na Tabela 5.6. Foi observado uma menor contração para as barras confeccionadas a partir do compósito experimental quando comparadas as de TZ-3Y-E.

	Parcialmente sinterizado			Totalmente sinterizado			
Amostras dos materiais (n = 2)	Comprimento (mm)	Largura (mm)	Espessura (mm)	Comprimento (mm)	Largura (mm)	Espessura (mm)	Contração (%)
Y-TZP/MWCNT- COOH	14,94	15,30	3,00	11,95	12,16	2,38	20,4
TZ-3Y-E	15,40	15,05	2,90	12,16	11,82	2,25	21,6

Tabela 5.6 - Porcentagem de contração após sinterização final para os materiais estudados

5.8 DETERMINAÇÃO DA DENSIDADE DAS AMOSTRAS EM FORMATO DE BARRA DA Y-TZP/MWCNT-COOH E Y-TZP CONTROLE

As densidades relativas foram diferentes estatisticamente (p=0,009) para os dois materiais estudados (Tabela 5.7). Um valor de densidade relativa de 98,6% foi observado para o material TZ-3Y-E. Este valor de densidade relativa superou o valor observado anterioremente para o mesmo material em formato de pastilha (95,2%).

Tabela 5.7 - Densidades obtidas para as amostras em barras confeccionadas a partir dos blocos dos materiais estudados

Material (n = 6)	Densidade (g.cm⁻³)	Densidade Relativa	Densidade Teórica (g.cm ⁻³)
Y-TZP/MWCNT-COOH	5,90 ± 0,03	97,4 % B	6,06
TZ-3Y-E	5,98 ± 0,05	98,6 % A	6,06

Letras distintas na mesma coluna representam diferença estatística significativa ao nível de 5% por meio do teste *t-Student*.

5.9 AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA À FLEXÃO

No ensaio de resistência à flexão foram obtidos valores inferiores estatisticamente (p=0,003) para o material experimental Y-TZP/MWCNT-COOH quando comparado ao controle TZ-3Y-E (Tabela 5.8). Entretanto, uma menor dispersão dos valores de resistência à flexão foi observada para o compósito

experimental, uma vez que este apresentou um menor coeficiente de variação (10%) quando comparado ao da TZ-3Y-E (17%).

Tabela 5.8 – Resistência à flexão de 4 pontos para os materiais estudados

Material (n = 5)	Resistência à flexão (MPa)
Y-TZP/MWCNT-COOH	299,4 ± 30,5 B
TZ-3Y-E	623,7 ±108,8 A

Letras distintas representam diferença estatística significativa ao nível de 5% por meio do teste *t*-*Student*.

A análise fractográfica das barras fraturadas por meio de MEV mostrou que, para ambos os materiais, a origem da fratura ocorreu na extremidade que estava sendo submetida às tensões de tração, como seria esperado para os materiais estudados (Figura 5.16 e 5.17). As origens foram identificadas como defeitos de superfície provavelmente criados durante o seccionamento das amostras em cortadeira de precisão.



Figura 5.16 – Fotomicrografia por meio de MEV da barra fraturada de Y-TZP/MWCNT-COOH; A) seta branca indicando a origem da fratura; B) região de origem da fratura



Figura 5.17 – Fotomicrografia por meio de MEV da barra fraturada de TZ-3Y-E; A) seta branca indicando a origem da fratura; B) região de origem da fratura

Fotomicrografias da superfície de fratura da barra de Y-TZP/MWCNT-COOH em maiores aumentos revelaram que o MWCNT-COOH não se apresentou eficientemente disperso na matriz de Y-TZP (Figura 5.18). Ademais, porosidades também foram observadas na microestrutura do compósito experimental Y-TZP/MWCNT-COOH, o que pode ser decorrente de problemas de processamento durante a produção do pó da Y-TZP (Figura 5.19). Esta alta concentração de porosidade não foi observada nas barras do material controle TZ-3Y-E.



Figura 5.18 – Fotomicrografia por meio de MEV da superfície de fratura da barra de Y-TZP/MWCNT-COOH; elipses brancas indicando regiões de aglomeração de MWCNT-COOH.



Figura 5.19 – Fotomicrografia por meio de MEV da superfície de fratura da barra de Y-TZP/MWCNT-COOH; região com alta concentração de porosidade.

5.10 ENSAIO DE FADIGA CÍCLICA

Os dados de LFC estão apresentados na tabela 5.9, juntamente com a %LFC. O limite de fadiga cíclica para o material controle TZ-3Y-E foi aproximadamente 2,5 vezes maior que o LFC do compósito Y-TZP/MWCNT-COOH. As Figuras 5.20 e 5.21 mostram os gráficos tipo *staircase* obtidos para as amostras ensaiadas em fadiga cíclica dos materiais TZ-3Y-E e Y-TZP/MWCNT-COOH respectivamente.

Tabela 5.9 – Valores obtidos de LFC para os materiais estudados.

Material	LFC (MPa)	%LFC
TZ-3Y-E (n=14)	439,0 ± 56,4	70 %
Y-TZP/MWCNT-COOH (n= 27)	179,4 ±22,5	60 %



Figura 5.20 - Gráfico staircase para as amostras ensaiadas em fadiga cíclica do material TZ-3Y-E



Figura 5.21 - Gráfico staircase para as amostras ensaiadas em fadiga cíclica do material Y- TZP/MWCNT-COOH

6 DISCUSSÃO

Os resultados deste estudo mostraram a concreta possibilidade da criação de um nanocompósito de Y-TZP com adição de nanotubos de carbono (*multi-wall*) para aplicações odontológicas, visto que o compósito desenvolvido (Y-TZP/MWCNT-COOH) apresentou propriedades ópticas apropriadas para uso como restaurações dentárias. No entanto, os problemas observados em algumas propriedades mecânicas avaliadas e, principalmente, na resistência à fadiga do material ainda necessitam ser melhor compreendidos para que se busquem soluções para o desenvolvimento do compósito com propriedades totalmente aceitáveis para o uso clínico. Dessa forma, a hipótese experimental deste estudo foi parcialmente aceita, uma vez que apenas as propriedades ópticas para uso dentário foram apropriadas para o compósito Y-TPZ/MWCNT-COOH.

Os nanotubos de carbono *multi-wall* (MWCNT) utilizados neste estudo apresentaram características morfológicas diferentes do que a literatura relata para estes materiais. Convencionalmente, os MWCNT apresentam-se como cilindros coaxiais com diversas camadas e de diâmetro interno em escala nanométrica, sendo que as camadas externas do nanotubo podem variar em números de 2 até 50 ^{26, 35}. Além disso, a literatura mostra fotomicrografias destes MWCNT onde é possível identificar cada nanotubo individualmente (Figura 2.1) e, em muitas vezes, agrupamentos emaranhados dos mesmos ^{26, 85}. Neste estudo, os MWCNTs utilizados apresentaram-se em formato de feixe, descrito pelo fabricante como "*bundles*" (Figura 5.2), que corresponde a um grupo de MWCNT empacotados juntos. Acredita-se que este empacotamento dos nanotubos de carbono ocorreu devido ao processo de funcionalização utilizado pela empresa para a produção de MWCNTs que apresentassem coloração branca.

O processo de funcionalização utilizado para produção do MWCNT-COOH utilizado neste estudo é mantido como segredo industrial pela empresa, no entanto a grande quantidade de sílica identificada neste material (Tabela 5.1) indica que a funcionalização pode ter sido realizada por meio do recobrimento do MWCNT-COOH por algum produto rico em SiO₂, o que resultou no aspecto peculiar de um feixe com formato de "grão de arroz" e cor branca. Tal formato de feixe já foi descrito na literatura como resultado da funcionalização do MWCNT por TiO₂ (titânia) ⁸⁶. Neste processo de funcionalização, o MWCNT se integrou completamente com a titânia e por este motivo, tornou-se difícil a visualização de suas características morfológicas originais por meio de microscopia eletrônica, como nos MWCNTs utilizados no presente estudo. Um problema importante relacionado com o formato do material em feixe tipo "grão de arroz" é o seu comprimento reduzido quando comparado ao do MWCNT convencional. O feixe de MWCNT utilizado neste estudo apresentou comprimento médio de 5,10 ± 1,34 µm, porém a literatura mostra que os MWCNTs apresentam comprimentos maiores (10 a 140 µm) quando a finalidade é aplicar este material para melhorar os mecanismos de tenacificação de cerâmicas ^{30, 87}.

O material comercial adquirido (MWCNT-COOH) após ser submetido à análise termogravimétrica apresentou uma perda de massa de apenas 20% em relação à massa inicial ao atingir uma temperatura de 1.400 °C. Este resultado pode ser explicado de duas maneiras, a primeira delas está relacionada ao fato que este material pode ser composto em sua maior parte por sílica e apenas 20% do pó corresponder a nanotubos de carbono. Considerando-se que o MWCNT começa a perder sua estabilidade térmica na temperatura de 727 °C, é possível que a totalidade dos nanotubos tenha se degradado a 1.400 °C ⁸⁸. A segunda e menos provável possibilidade para esta perda de massa de apenas 20% após calcinação no ensaio TGA, seria a de que o MWCNT, após sofrer funcionalização, teria se integrado fortemente à sílica formando um composto com maior resistência térmica que o MWCNT convencional ^{79, 86} e, portanto não se degradando totalmente à temperatura de 1.400 °C, tendo se degradado portanto apenas a parte que não formou ligações C-SO₂ (20%).

O presente estudo demonstrou que não é possível utilizar álcoois nos processos de co-precipitação dos hidróxidos precursores e síntese térmica da Y-TZP durante o revestimento do MWCNT-COOH. Este problema ocorre por causa de uma característica peculiar apresentada pelo o óxido de zircônio que é a sua capacidade de adsorver moléculas de álcoois, água, acetatos e ácidos devido às ligações químicas primárias e secundárias presentes no cristal que atraem as moléculas dos compostos descritos ⁸⁹. A impossibilidade da utilização dos álcoois ocorre porque após as suas moléculas serem adsorvidas pelo material tanto na fase da co-precipitação quanto na síntese térmica, as mesmas não conseguem ser eliminadas durante a sinterização da cerâmica em atmosfera inerte. A sinterização aconteceu em uma atmosfera de argônio para evitar que os MWCNTs sofressem degradação durante

este processo ²⁹, entretanto as moléculas dos álcoois adsorvidas pelo material cerâmico também não foram eliminadas no processo de sinterização, visto que estas são moléculas orgânicas e apresentam carbono em sua estrutura química. A não eliminação destas moléculas adsorvidas pela cerâmica acabou por ocasionar o seu escurecimento (Figura 5.9), o que inviabilizou a utilização do material neste estado para futuras aplicações na Odontologia Restauradora.

Atualmente, sabe-se que materiais cerâmicos que possuem microestrutura cristalina com grãos em escala nanométrica e de tamanhos homogêneos possuem melhores propriedades mecânicas e maior longevidade clínica ^{62, 63}. Contudo, neste estudo, a não utilização de álcoois nos processos de síntese da Y-TZP causou forte aglomeração das partículas do pó e aumento no tamanho das partículas de Y-TZP para escala micrométrica. Lazar et al. (2008) ⁹⁰ mostraram que o uso de álcoois nos passos da síntese da Y-TZP é essencial para se obter um pó de boa qualidade, pois o álcool proporciona a quebra de aglomerados fortes, diminuindo o crescimento do grão ⁹⁰. Acredita-se que um equilíbrio entre o uso do álcool e da água no processo de tratamento térmico (hidro/solvo) deva ser buscado, uma vez que o atual estudo mostrou, por meio dos difratogramas apresentados na figura 5.11, maior cristalização da zircônia quando apenas o meio aquoso foi utilizado. Assim, um processamento do material Y-TZP/MWCNT-COOH que proporcione o revestimento do MWCNTs por partículas de Y-TZP de boa qualidade e sem afetar negativamente a futura cor do compósito ainda deve ser objeto de futuros estudos.

Os espécimes de Y-TZP/MWCNT-COOH produzidos neste estudo atingiram valores de densidade relativa de 97,4%. Apesar deste valor ser aceitável para a realização dos ensaios mecânicos para o compósito, uma série de poros e defeitos foram observadas no interior do material após inspeção das superfícies de fratura das amostras em formato de barra. Sabe-se que conjuntamente com a uniformidade da microestrutura do material, a densidade é outro fator importante para se obter melhores propriedades mecânicas ⁹¹, por isso diversos estudos têm-se voltado para melhorar esta propriedade em compósitos de Y-TZP com nanotubos de carbono. A melhora da densidade tem sido alcançada por meio de técnicas de sinterização que resultam em densidades relativas maiores ou iguais a 99% ²⁹⁻³². Garmendia et al. (2010) ³⁰, realizando a sinterização em atmosfera inerte (argônio) com os mesmos parâmetros deste estudo relataram densidade relativa de 98% para um compósito de Y-TZP com MWCNT, entretanto os nanotubos de carbono utilizados foram os

tradicionais sem funcionalização. A sinterização do compósito de Y-TZP contendo nanotubos de carbono apresenta-se como um processo complexo, visto que materiais cerâmicos são sinterizados (densificados) em altas temperaturas e o carbono é um elemento químico com baixa estabilidade térmica que interage facilmente com outros compostos formando ligações que levam à degradação da sua estrutura inicial ^{32, 79}.

Com base nos resultados do presente estudo, não é possível afirmar com certeza se durante o processo de sinterização a uma temperatura ligeiramente abaixo do usual para a Y-TZP (1.400 °C) associado a uma atmosfera de argônio ocorreu uma reação entre carbono e zircônia, resultando em desestabilização das superfícies de ambos os materiais com posterior formação de carbonetos e CO2^{32, 79}. Esta degradação dos MWCNT-COOH presentes na microestrutura do material pode ter originado as porosidades observadas na figura 5.19. Com o intuito de se evitar essa degradação, a literatura tem relatado a utilização de processos de sinterização por spark-plasma para estes tipos de compósitos, a qual ocorre em menores temperaturas e menores tempos de sinterização, mantendo intactos os nanotubos de carbono na estrutura do material ⁷². Contudo, o fato de que o MWCNT-COOH sofreu degradação na matriz de Y-TZP ainda precisa ser confirmado em estudos futuros, pois o presente estudo também mostrou uma gueda significativa da densidade relativa do material Y-TZP convencional (TZ-3Y-E) quando sinterizado seguindo-se os mesmos parâmetros utilizados para o compósito experimental (1.400 °C em argônio: 95,2%) em comparação com a técnica tradicional (1.500 °C em ar: 98,5%) (Tabela 5.2).

O principal objetivo deste estudo foi desenvolver um compósito de Y-TZP contendo MWCNTs que pudesse ser utilizado futuramente para confecção de restaurações dentárias. Dessa forma, um dos fatores mais importantes a ser analisado no novo material são as suas propriedades ópticas. De maneira geral, a cor obtida para o compósito experimental Y-TZP/MWCNT-COOH foi considerada totalmente aceitável para que possa ser indicado para a produção de restaurações dentárias. Mesmo considerando-se que a diferença de cor (Δ E) entre o compósito e a Y-TZP tenha sido significativa, ou seja, passível de percepção pelo olho humano em uma situação clínica ⁸¹, a cor final do compósito está totalmente dentro do que é aceitável para um material restaurador (L* 16,16; a* -0,102; b* 5,86). Acredita-se ainda que este compósito de Y-TZP com MWCNT-COOH, possa ter sua alta opacidade (RC = 0.9929 ± 0.0012) diminuída por meio do controle do crescimento dos grãos no processo de sinterização o que permitirá que o material seja futuramente indicado para a confecção

de restaurações monolíticas (*Full-contour*) ^{92, 93} associando o uso de corantes para obtenção da estética desejada ⁹⁴.

O presente estudo também mostrou que a adição de nanotubos na Y-TZP não foi capaz de aumentar a sua tenacidade à fratura e a sua dureza. De fato, estudos anteriores já haviam demonstrado que a incorporação de MWCNT na matriz da Y-TZP não leva ao aumento da dureza do material ^{30, 72, 95}, o que pode ser considerado um fato vantajoso para aplicações em restaurações dentárias monolíticas, já que um aumento na dureza do material, pode estar associado a um desgaste da dentição natural antagonista ainda maior do que aquele provocado por uma Y-TZP convencional ⁹⁶. Com relação à tenacidade à fratura, esperava-se que a adição de nanotubos à Y-TZP iria causar o aparecimento de mecanismos de tenacificação neste material, aumentando assim a sua resistência à propagação de trincas ^{29, 30, 73}. Entretanto, para o compósito desenvolvido Y-TZP/MWCNT-COOH este aumento da tenacidade não foi verificado, o que pode ser atribuído à limitação do teste utilizado. O teste de tenacidade à fratura por meio de indentação tem sido muito criticado na literatura, como atesta a revisão de Quinn e Bradt em 2007 97, por ser um método empírico que não fornece valores verdadeiros da tenacidade à fratura do material. Adicionalmente, o teste apresenta várias dificuldades técnicas como a correta identificação do tipo de trinca que está se formando no material após a indentação. Por estes motivos, torna-se difícil a comparação dos valores de tenacidade à fratura obtidos para os materiais deste estudo, visto que houve situações em que não foi observada a formação de trinca após indentação no compósito Y-TZP/MWCNT-COOH e, por consequência, a tenacidade não foi medida nestes casos. Especula-se que a não formação de trincas em algumas indentações pode ser decorrente da tenacificação por meio do ponteamento de trinca promovido pela presença dos MWCNT-COOH ^{29, 73}. Como observado na figura 5.18, o compósito apresentou regiões de aglomeração dos MWCNT-COOH e, em alguns casos a indentação pode ter ocorrido próximo a essas regiões, que impediram a propagação das trincas por ação dos mecanismos tenacificadores do nanotubos de carbono. Essa heterogeneidade no comportamento mecânico decorrente de aglomerados de fases ou compostos mais resistentes já foi relatada para porcelana feldspática ⁹⁸, onde regiões com maior concentração da fase cristalina (leucita) apresentaram maiores valores de tenacidade à fratura pelo teste de indentação que regiões predominantemente vítreas. Não obstante, estes valores medidos não refletem a resistência mecânica global do material, pois como testes de tenacidade à fratura são realiza produzindo-se um defeito controlado no material e, portanto, não levam em consideração a população de defeitos presentes no interior do espécime para a iniciação e propagação da fratura catastrófica.

As outras propriedades mecânicas avaliadas (resistência à flexão e limite de fadiga cíclica), mostraram-se coerentes com o que se esperava apenas para a Y-TZP convencional ^{61, 99}. Entretanto, para o compósito Y-TZP/MWCNT-COOH, esperavamse propriedades mecânicas semelhantes ou maiores do que as da Y-TZP e os resultados mostraram que os valores encontrados foram significativamente mais baixos pra o compósito. Esse baixo desempenho mecânico está diretamente relacionado aos aglomerados de MWCNT-COOH (Figura 5.18) e ao alto nível de porosidade observado na microestrutura do compósito (Figura 5.19). Processamentos alternativos para o compósito experimental devem ser propostos para que se evite a defeitos microestruturais. A utilização formação desses de métodos de processamento envolvendo a utilização de álcoois na co-precipitação dos hidróxidos mistos e a utilização de defloculantes para auxiliar na dispersão do MWCNT-COOH revestido por óxidos mistos na matriz de Y-TZP parecem ser as soluções mais viável. Acredita-se que essas rotas de processamento, mesmo fazendo uso de líquidos orgânicos, poderão não afetar as propriedades ópticas finais do compósito, pois uma calcinação posterior será proposta com controle preciso de temperatura para que ocorra somente a eliminação de grupamentos orgânicos adsorvidos pelas partículas de zircônia, sem ocasionar a degradação da estrutura do MWCNT-COOH. Contudo, a eficácia deste processo de calcinação controlado ainda precisa ser melhor investigado.

7 CONCLUSÕES

Com base nos resultados apresentados, é possível concluir que:

- A síntese de um nanocompósito cerâmico contendo nanotubos de carbono (Y-TZP/MWCNT-COOH) com propriedades ópticas apropriadas para confecção de infraestrutura de próteses fixas dentárias e pilares protéticos para implantes foi possível por meio dos métodos de co-precipitação de hidróxidos precursores, tratamento hidrotérmico para revestimento do nanotubos de carbono e dispersão do material obtido no pó de Y-TZP comercial.
- Os métodos de co-precipitação e tratamento hidrotérmico utilizados, apesar de mostrarem-se viáveis para a confecção do compósito Y-TZP/MWCNT-COOH, precisam ser otimizados para que se evite a formação de porosidades e fortes aglomerados, tanto das partículas de Y-TZP quanto dos MWCNT-COOH, que levam à significativa diminuição das propriedades mecânicas do material, como a resistência à flexão e limite de fadiga cíclica.

REFERÊNCIAS¹

1. Toksavul S, Turkun M, Toman M. Esthetic enhancement of ceramic crowns with zirconia dowels and cores: A clinical report. Journal of Prosthetic Dentistry. 2004;92(2):116-19.

2. Webber B, McDonald A, Knowles J. An in vitro study of the compressive load at fracture of Procera AllCeram crowns with varying thickness of veneer porcelain. Journal of Prosthetic Dentistry. 2003;89(2):154-60.

3. Blatz MB. Long-term clinical success of all-ceramic posterior restorations. Quintessence International. 2002;33(6):415-26.

4. McLaren EA. Ceramics in Dentistry - Part I: Classes of Materials. In Practice Materials. 2009;5(9):94-104.

5. Wall JG, Cipra DL. Alternative crown systems. Is the metal-ceramic crown always the restoration of choice? Dental Clinics of North America. 1992;36(3):165-82.

6. Ristic L, Ilic S, Zivanovic A. [Influence of metal-ceramic fixed dental restorations on the occurrence of discoloration of gingiva]. Vojnosanitetski Pregled. 2006;63(4):409-13.

7. Elshahawy WM, Watanabe I, Kramer P. In vitro cytotoxicity evaluation of elemental ions released from different prosthodontic materials. Dental Materials. 2009;25(12):1551-55.

8. Larsson C, Holm L, Lovgren N, Kokubo Y, von Steyern PV. Fracture strength of fourunit Y-TZP FPD cores designed with varying connector diameter. An in-vitro study. Journal of Oral Rehabilitation. 2007;34(9):702-09.

9. Manicone PF, Iommetti PR, Raffaelli L. An overview of zirconia ceramics: Basic properties and clinical applications. Journal of Dentistry. 2007;35(11):819-26.

10. White SN, Miklus VG, McLaren EA, Lang LA, Caputo AA. Flexural strength of a layered zirconia and porcelain dental all-ceramic system. Journal of Prosthetic Dentistry. 2005;94(2):125-31.

11. Pittayachawan P, McDonald A, Young A, Knowles JC. Flexural Strength, Fatigue Life, and Stress-Induced Phase Transformation Study of Y-TZP Dental Ceramic. Journal of Biomedical Materials Research Part B-Applied Biomaterials. 2009;88B(2):366-77.

12. Tinschert J, Natt G, Mautsch W, Augthun M, Spiekermann H. Fracture resistance of lithium disilicate-, alumina-, and zirconia-based three-unit fixed partial dentures: A laboratory study. International Journal of Prosthodontics. 2001;14(3):231-38.

¹ De acordo com Estilo Vancouver.

13. McLaren EA, Giordano RA. Zirconia-based ceramics: material properties, esthetics and layering techniques of a new veneering porcelain, VM9. Quintessence of Dental Technology. 2005;28:99-111.

14. Mitsias ME, Silva NRFA, Pines M, Stappert C, Thompson VP. Reliability and Fatigue Damage Modes of Zirconia and Titanium Abutments. International Journal of Prosthodontics. 2010;23(1):56-59.

15. Chevalier J. What future for zirconia as a biomaterial? Biomaterials. 2006;27(4):535-43.

16. De Aza AH, Chevalier J, Fantozzi G, Schehl M, Torrecillas R. Crack growth resistance of alumina, zirconia and zirconia toughened alumina ceramics for joint prostheses. Biomaterials. 2002;23(3):937-45.

17. Piconi C, Maccauro G. Zirconia as a ceramic biomaterial. Biomaterials. 1999;20(1):1-25.

18. Kobayashi K, Kuwajima H, Masaki T. Phase Change and Mechanical Properties of ZrO2–Y2O3 Solid Electrolyte After Ageing. Solid State Ionics. 1981;3(4):489-93.

19. Lawson S. Environmental Degradation of Zirconia Ceramics. Journal of the European Ceramic Society. 1995;15(6):485-502.

20. Amaral R, Ozcan M, Valandro LF, Balducci I, Bottino MA. Effect of conditioning methods on the microtensile bond strength of phosphate monomer-based cement on zirconia ceramic in dry and aged conditions. Journal of Biomedical Materials Research Part B-Applied Biomaterials. 2008;85B(1):1-9.

21. Cavalcanti AN, Foxton RM, Watson TF, Oliveira MT, Giannini M, Marchi GM. Bond Strength of Resin Cements to a Zirconia Ceramic with Different Surface Treatments. Operative Dentistry. 2009;34(3):280-87.

22. Kosmac T, Oblak C, Jevnikar P, Funduk N, Marion L. Strength and reliability of surface treated Y-TZP dental ceramics. Journal of Biomedical Materials Research. 2000;53(4):304-13.

23. Curtis AR, Wright AJ, Fleming GJ. The influence of surface modification techniques on the performance of a Y-TZP dental ceramic. Journal of Dentistry. 2006;34(3):195-206.

24. Sato H, Yamada K, Pezzotti G, Nawa M, Ban S. Mechanical properties of dental zirconia ceramics changed with sandblasting and heat treatment. Dental Materials Journal. 2008;27(3):408-14.

25. Guess PC, Zhang Y, Kim JW, Rekow ED, Thompson VP. Damage and Reliability of Y-TZP after Cementation Surface Treatment. Journal of Dental Research. 2010;89(6):592-96.

26. Ando Y. Carbon Nanotube: The Inside Story. Journal of Nanoscience and Nanotechnology. 2010;10(6):3726-38.

27. Yu MF, Lourie O, Dyer MJ, Moloni K, Kelly TF, Ruoff RS. Strength and breaking mechanism of multiwalled carbon nanotubes under tensile load. Science. 2000;287(5453):637-40.

28. Popov M, Kyotani M, Nemanich RJ, Koga Y. Superhard phase composed of singlewall carbon nanotubes. Physical Review B. 2002;65(3):1-4.

29. Curtin WAS, B.W. CNT-reinforced ceramics and metals. Materialstoday. 2004;7(11):44-49.

30. Garmendia N, Santacruz I, Moreno R, Obieta I. Zirconia-MWCNT nanocomposites for biomedical applications obtained by colloidal processing. Journal of Materials Science-Materials in Medicine. 2010;21(5):1445-51.

31. Garmendia N, Arteche A, Garcia A, Bustero I, Obieta I. The Effect of the Addition of Carbon Nanotubes in the Hydrothermal Synthesis and in the Thermal Phase Stability of Nanozirconia. Journal of Nanoscience and Nanotechnology. 2010;10(4):2759-63.

32. Garmendia N, Santacruz I, Moreno R, Obieta I. Influence of the Addition of Multiwall Carbon Nanotubes in the Sintering of Nanostructured Yttria-Stabilized Tetragonal Zirconia Polycrystalline. Int J Appl Ceram Technol. 2012;9(1):193-98.

33. Jagadeesan D, Eswaramoorthy M. Functionalized Carbon Nanomaterials Derived from Carbohydrates. Chemistry-an Asian Journal. 2010;5(2):232-43.

34. Kroto HW, Heath JR, O'Brien SC, Curl RF, Smalley RE. C60: Buckminsterfullerene. Nature. 1985;318(6042):162-63.

35. lijima S. Helical microtubules of graphitic carbon. Nature. 1991;354(6348):56-58.

36. Robertson DH, Brenner DW, Mintmire JW. Energetics of nanoscale graphitic tubules. Physical Review B. 1992;45(21):12592-95.

37. Ajayan PM, Ebbesen TW, Ichihashi T, Iijima S, Tanigaki K, Hiura H. Opening carbon nanotubes with oxygen and implications for filling. Nature. 1993;362(6420):522-25.

38. Ajayan PM, lijima S. Capillarity-induced filling of carbon nanotubes. Nature. 1993;361(6410):333-34.

39. Hamada N, Sawada S-i, Oshiyama A. New one-dimensional conductors: Graphitic microtubules. Phys Rev Lett. 1992;68(10):1579-81.

40. Bethune DS, Klang CH, de Vries MS, Gorman G, Savoy R, Vazquez J, et al. Cobaltcatalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls. Nature. 1993;363(6430):605-07.

41. lijima S, Ichihashi T. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. Nature. 1993;363(6430):603-05.

42. Kelly BT. Physics of graphite / B.T. Kelly. London: Applied Science; 1981.

43. Bacon R. Growth, Structure, and Properties of Graphite Whiskers. Journal of Applied Physics. 1960;31(2):283-90.

44. Demczyk BG, Wang YM, Cumings J, Hetman M, Han W, Zettl A, et al. Direct mechanical measurement of the tensile strength and elastic modulus of multiwalled carbon nanotubes. Materials Science and Engineering: A. 2002;334(1–2):173-78.

45. Salvetat JP, Bonard JM, Thomson NH, Kulik AJ, Forró L, Benoit W, et al. Mechanical properties of carbon nanotubes. Applied Physics A. 1999;69(3):255-60.

46. Wong EW, Sheehan PE, Lieber CM. Nanobeam Mechanics: Elasticity, Strength, and Toughness of Nanorods and Nanotubes. Science. 1997;277(5334):1971-75.

47. Poncharal P, Wang ZL, Ugarte D, de Heer WA. Electrostatic Deflections and Electromechanical Resonances of Carbon Nanotubes. Science. 1999;283(5407):1513-16.

48. Vaisman L, Wagner HD, Marom G. The role of surfactants in dispersion of carbon nanotubes. Advances in Colloid and Interface Science. 2006;128–130(0):37-46.

49. Dyke CA, Tour JM. Unbundled and Highly Functionalized Carbon Nanotubes from Aqueous Reactions. Nano Letters. 2003;3(9):1215-18.

50. Lourie O, Cox DM, Wagner HD. Buckling and Collapse of Embedded Carbon Nanotubes. Phys Rev Lett. 1998;81(8):1638-41.

51. Thess A, Lee R, Nikolaev P, Dai H, Petit P, Robert J, et al. Crystalline ropes of metallic carbon nanotubes. Science. 1996;273(5274):483-87.

52. Ramanathan T, Fisher FT, Ruoff RS, Brinson LC. Amino-Functionalized Carbon Nanotubes for Binding to Polymers and Biological Systems. Chemistry of Materials. 2005;17(6):1290-95.

53. Zhu J, Kim J, Peng H, Margrave JL, Khabashesku VN, Barrera EV. Improving the Dispersion and Integration of Single-Walled Carbon Nanotubes in Epoxy Composites through Functionalization. Nano Letters. 2003;3(8):1107-13.

54. Li L, Xing Y. Pt-Ru Nanoparticles Supported on Carbon Nanotubes as Methanol Fuel Cell Catalysts. The Journal of Physical Chemistry C. 2007;111(6):2803-08.

55. Di Crescenzo A, Ettorre V, Fontana A. Non-covalent and reversible functionalization of carbon nanotubes. Beilstein Journal of Nanotechnology. 2014;5:1675-90.

56. Ma P-C, Siddiqui NA, Marom G, Kim J-K. Dispersion and functionalization of carbon nanotubes for polymer-based nanocomposites: A review. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. 2010;41(10):1345-67.

57. Hirsch A. Functionalization of Single-Walled Carbon Nanotubes. Angewandte Chemie International Edition. 2002;41(11):1853-59.

58. Garvie RC, Hannink RH, Pascoe RT. Ceramic steel? Nature. 1975;258(5537):703-04.

59. Gupta TK, Bechtold JH, Kuznicki RC, Cadoff LH, Rossing BR. Stabilization of tetragonal phase in polycrystalline zirconia. Journal of Materials Science. 1977;12(12):2421-26.

60. Kelly JR. Dental ceramics: current thinking and trends. Dental Clinics of North America. 2004;48(2):513-30.

61. Ban S, Suzuki T, Yoshihara K, Sasaki K, Kawai T, Kono H. Effect of Coloring on Mechanical Properties of Dental Zirconia. Journal of Medical and Biological Engineering. 2014;34(1):24-29.

62. Chen IW, Xue LA. Development of Superplastic Structural Ceramics. Journal of the American Ceramic Society. 1990;73(9):2585-609.

63. Szepesi CJ, Adair JH. High Yield Hydrothermal Synthesis of Nano-Scale Zirconia and YTZP. Journal of the American Ceramic Society. 2011;94(12):4239-46.

64. Xia B, Duan L, Xie Y. ZrO2 Nanopowders Prepared by Low-Temperature Vapor-Phase Hydrolysis. Journal of the American Ceramic Society. 2000;83(5):1077-80.

65. Tartaj J, Lachowski E, Fernández JF, Moure C, Durán P. Microstructure development and densification of ultrafine Y-TZP monoliths obtained by seeding-assisted chemical coprecipitation. Journal of the European Ceramic Society. 2000;20(2):169-76.

66. Shukla S, Seal S, Vij R, Bandyopadhyay S. Effect of HPC and Water Concentration on the Evolution of Size, Aggregation and Crystallization of Sol-gel Nano Zirconia. Journal of Nanoparticle Research. 2002;4(6):553-59.

67. Piticescu RR, Monty C, Taloi D, Motoc A, Axinte S. Hydrothermal synthesis of zirconia nanomaterials. Journal of the European Ceramic Society. 2001;21(10–11):2057-60.

68. Li W, Gao L. Nano ZrO2 (Y2O3) particles processing by heating of ethanolaqueous salt solutions. Ceramics International. 2001;27(5):543-46.

69. Lange FF. Sinterability of Agglomerated Powders. Journal of the American Ceramic Society. 1984;67(2):83-89.

70. Viazzi C, Deboni A, Zoppas Ferreira J, Bonino J-P, Ansart F. Synthesis of Yttria Stabilized Zirconia by sol–gel route: Influence of experimental parameters and large scale production. Solid State Sciences. 2006;8(9):1023-28.

71. Rul S, Lefèvre-schlick F, Capria E, Laurent C, Peigney A. Percolation of singlewalled carbon nanotubes in ceramic matrix nanocomposites. Acta Materialia. 2004;52(4):1061-67. 72. Zhan GD, Kuntz JD, Wan J, Mukherjee AK. Single-wall carbon nanotubes as attractive toughening agents in alumina-based nanocomposites. Nat Mater. 2003;2(1):38-42.

73. Xia Z, Riester L, Curtin WA, Li H, Sheldon BW, Liang J, et al. Direct observation of toughening mechanisms in carbon nanotube ceramic matrix composites. Acta Materialia. 2004;52(4):931-44.

74. An JW, Lim DS. Effect of carbon nanotube additions on the microstructure of hotpressed alumina. Journal of Ceramic Processing Research. 2002;3(3):201-04.

75. Sun J, Gao L, Iwasa M, Nakayama T, Niihara K. Failure investigation of carbon nanotube/3Y-TZP nanocomposites. Ceramics International. 2005;31(8):1131-34.

76. Garmendia N, Bilbao L, Munoz R, Imbuluqueta G, Garcia A, Bustero I, et al. Zirconia Coating of Carbon Nanotubes by a Hydrothermal Method. Journal of Nanoscience and Nanotechnology. 2008;8(11):5678-83.

77. Standard Test Methods for Determining Average Grain Size Using Semiautomatic and Automatic Image Analysis. ASTM E 1382 - 1997: American Society for Testing Material Standard; 2002.

78. Valot C, Ciosmak D, Mesnier MT, Lallemant M. Phase analysis by variableincidence X-ray diffraction: Application to zirconium oxidation. Oxidation of Metals. 1997;48(3-4):329-45.

79. Johnson PD. Behavior of Refractory Oxides and Metals, Alone and in Combination, in Vacuo at High Temperatures. J Am Ceram Soc. 1950;33(5):168-71.

80. Colorimetry - Technical report. CIE 15 - 2004. Vienna: Commission Internationale de l'Eclairage; 2004.

81. Ghinea R, Perez MM, Herrera LJ, Rivas MJ, Yebra A, Paravina RD. Color difference thresholds in dental ceramics. Journal of Dentistry. 2010;38 Suppl 2:e57-64.

82. Niihara K, Morena R, Hasselman DPH. Evaluation of K_{lc} of brittle solids by the indentation method with low crack - to - indent ratios Journal of Materials Science Letters. 1982;1(1):13-16.

83. Dentistry - Ceramic materials. ISO 6872 - 2008: International Organization for Standardization; 2008.

84. Lohbauer U, Rahiotis C, Kramer N, Petschelt A, Eliades G. The effect of different light-curing units on fatigue behavior and degree of conversion of a resin composite. Dental Materials. 2005;21(7):608-15.

85. Yoshinori A, Xinluo Z, Masato O. Sponge of Purified Carbon Nanotubes. Japanese Journal of Applied Physics. 1998;37(1A):L61.

86. Peining Z, Nair AS, Shengyuan Y, Ramakrishna S. TiO2–MWCNT rice grainshaped nanocomposites—Synthesis, characterization and photocatalysis. Materials Research Bulletin. 2011;46(4):588-95.

87. Hsieh TH, Kinloch AJ, Taylor AC, Kinloch IA. The effect of carbon nanotubes on the fracture toughness and fatigue performance of a thermosetting epoxy polymer. Journal of Materials Science. 2011;46(23):7525-35.

88. Liew KM, Wong CH, He XQ, Tan MJ. Thermal stability of single and multi-walled carbon nanotubes. Physical Review B. 2005;71(7):075424.

89. Pearce JN, Rice MJ. The Adsorption of Water, Ethyl Alcohol, Ethyl Acetate, and Acetic Acid Vapors by Tungstic and Zirconium Oxides. Its Bearing on Heterogeneous Catalysis. The Journal of Physical Chemistry. 1928;33(5):692-704.

90. Lazar DRR, Bottino MC, Özcan M, Valandro LF, Amaral R, Ussui V, et al. Y-TZP ceramic processing from coprecipitated powders: A comparative study with three commercial dental ceramics. Dental Materials. 2008;24(12):1676-85.

91. Moraes MCCdSeBd, Elias CN, Duailibi Filho J, Oliveira LGd. Mechanical properties of alumina-zirconia composites for ceramic abutments. Materials Research. 2004;7:643-49.

92. Zhang Y, Kim J-W. Graded structures for damage resistant and aesthetic allceramic restorations. Dental materials : official publication of the Academy of Dental Materials. 2009;25(6):781-90.

93. Kim M-J, Ahn J-S, Kim J-H, Kim H-Y, Kim W-C. Effects of the sintering conditions of dental zirconia ceramics on the grain size and translucency. J Adv Prosthodont. 2013;5(2):161-66.

94. Zhao J, Shen Z, Si W, Wang X. Bi-colored zirconia as dental restoration ceramics. Ceramics International. 2013;39(8):9277-83.

95. Streicher RM, Schmidt M, Fiorito S. Nanosurfaces and nanostructures for artificial orthopedic implants. Nanomedicine (Lond). 2007;2(6):861-74.

96. Sabrah AHA, Cook NB, Luangruangrong P, Hara AT, Bottino MC. Full-contour Y-TZP ceramic surface roughness effect on synthetic hydroxyapatite wear. Dental Materials. 2013;29(6):666-73.

97. Quinn GD, Bradt RC. On the Vickers Indentation Fracture Toughness Test. Journal of the American Ceramic Society. 2007;90(3):673-80.

98. Yoshimura HN, Cesar PF, Miranda WG, Gonzaga CC, Okada CY, Goldenstein H. Fracture Toughness of Dental Porcelains Evaluated by IF, SCF, and SEPB Methods. Journal of the American Ceramic Society. 2005;88(6):1680-83.

99. Zhang Y, Pajares A, Lawn BR. Fatigue and damage tolerance of Y-TZP ceramics in layered biomechanical systems. Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials. 2004;71B(1):166-71.