



**INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES  
AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO**

**SÍNTESE E PROCESSAMENTO DE COMPÓSITOS À BASE DE ALUMINA E  
ZIRCÔNIA COM INFILTRAÇÃO DE FASE VÍTREA  
PARA APLICAÇÕES ODONTOLÓGICAS**

**DANIEL GOMES DUARTE**

**Dissertação apresentada como  
parte dos requisitos para  
obtenção do Grau de Mestre em  
Ciências na Área de Tecnologia  
Nuclear – Materiais.**

**Orientadora:**

**Dra. Dolores Ribeiro Ricci Lazar**

**SÃO PAULO**

**2009**

**INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES  
AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO**

**SÍNTESE E PROCESSAMENTO DE COMPÓSITOS À BASE DE ALUMINA E  
ZIRCÔNIA COM INFILTRAÇÃO DE FASE VÍTREA  
PARA APLICAÇÕES ODONTOLÓGICAS**

**DANIEL GOMES DUARTE**

**Dissertação apresentada como  
parte dos requisitos para  
obtenção do Grau de Mestre em  
Ciências na Área de Tecnologia  
Nuclear – Materiais.**

**Orientadora:**

**Dra. Dolores Ribeiro Ricci Lazar**

**SÃO PAULO**

**2009**

*Aqueles que mais amo,  
exemplos de vida, educadores e  
maiores incentivadores: meus  
Pais, Florentina e José Carlos.*

*Ao irmão e maior amigo,  
Samuel, de personalidade  
única e grande incentivador.*

## **AGRADECIMENTOS**

Ao *Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares*, pela oportunidade de desenvolver este trabalho.

À *Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES)*, pela bolsa de estudos concedida, imprescindível para a realização deste trabalho.

À *Dra. Dolores Ribeiro Ricci Lazar*, pelo voto de confiança e oportunidade de ampliação e complementação dos conhecimentos por mim adquiridos durante a graduação em Odontologia, em uma nova e tão fascinante área como a Ciência dos Materiais, aceitando a difícil tarefa de orientação neste trabalho e sempre prezando por uma sólida formação, com notória paciência, liberdade para trabalhar e compreensão, sem as quais este trabalho não seria possível.

Ao *Dr. Maximiliano Piero Neisser*, o bom amigo e “orientador” *Max*, dotado de tão jovial e experiente alma, pelos cafés e conversas agradabilíssimas que em muito me engrandecem academicamente e como pessoa.

Aos *Drs. Igor Studart Medeiros e Paulo Francisco Cesar*, exemplos acadêmicos e pessoais, pelo incentivo e acolhida.

Aos docentes com os quais cruzei desde a graduação, pelo exemplo a ser ou não seguido e conhecimentos que adquiri.

A todos os companheiros do CCTM, já mestres, doutores ou não, pela descontração, ajuda no desenvolvimento experimental, suporte e contribuição singular que cada um teve nessa etapa de minha vida acadêmica.

Ao companheiro de labuta, *Msc. Leonardo de Paulo Santana*, pela acolhida quando ainda engatinhava no deslumbrante mundo da Ciência dos Materiais e pelas constantes discussões e divertidíssimas conversas.

Ao *Bel Walter Kenji Yoshito*, pelos imprescindíveis ensinamentos e contribuições durante a realização do experimental, bem como pelo excelente convívio e divertidas conversas.

Ao recém colega e companheiro de mestrado, *Alexander Rodrigo Arakaki*, dono de um raciocínio e tranqüilidade invejáveis, pelo prazeroso convívio e pela mãozinha na parte experimental - literalmente falando – sem a qual este trabalho não seria finalizado.

Aos colegas *Celso V. de Moraes, Nildemar A. M. Ferreira e Glauson A. F. Machado*, pela caracterização microestrutural por microscopia eletrônica de varredura e de transmissão e pelo convívio bastante harmonioso.

Aos colegas *Dr. Nelson B. de Lima e Rene R. de Oliveira*, pela presteza e dedicação nas análises por Difrações de raios X, excelente acolhida e maravilhoso convívio.

Ao *Dr. José Roberto Martinelli*, pela realização das análises granulométricas.

À *Dra. Eliana Aricó* do Centro de Células a Combustível e Hidrogênio – CCCH, pela realização das análises termogravimétricas e de dilatométrica.

À *Dra. Vera Lucia Ribeiro Salvador e Dr. Marcos Scapin*, pela realização das análises de fluorescência de raios X.

À *Dra. Olga Zazuco Higa e Dra. Andréa Cecília Dóron Rodas*, pela realização dos ensaios de citotoxicidade.

À *Dra. Ana Helena Bressiani*, por disponibilizar a infraestrutura para a realização do ensaio de dureza.

À *Dra. Sonia Regina Homem de Mello Castanho e Dr. Antonio Carlos da Silva*, pelo imprescindível auxílio na preparação do vidro utilizado na infiltração, bem como pelo excelente e prazeroso convívio e valorosos aconselhamentos.

Ao *Dr. Luis Antonio Genova e Dr. Thomas Augusto Guisard Restivo*, pela ajuda na interpretação dos dados de dilatométrica, pelo prazeroso convívio e excelentes conversas.

À *Joana D. de Andrade e Sandra M. Cunha*, pelo bom convívio, auxílio laboratorial e manutenção do funcionamento da infraestrutura do laboratório de Insumos.

Aos familiares e amigos pelo apoio incondicional e pela compreensão dispensada quando de minhas ausências ou faltas.

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

A um novo olhar, sereno, que encontrei em meio à conturbada fase e que me traz conforto sem igual.

Às peculiaridades e inebriantes situações que vi, vivi e continuarei vivendo.

Ao que é maior do que tudo e me permite ser e estar aqui...

*"A água nunca discute com seus obstáculos, mas os contorna."*

*(Autor Desconhecido)*

*"Sabe-se muito pouco, quando se sabe só o indispensável."  
(Voun Lane)*

# SÍNTESE E PROCESSAMENTO DE COMPÓSITOS À BASE DE ALUMINA E ZIRCÔNIA COM INFILTRAÇÃO DE FASE VÍTREA PARA APLICAÇÕES ODONTOLÓGICAS

Daniel Gomes Duarte

## RESUMO

O interesse pelo emprego de materiais cerâmicos na odontologia surgiu, inicialmente, devido ao excelente resultado estético proporcionado pela similaridade aos dentes naturais. Entretanto, a fragilidade, inerente das cerâmicas tradicionais, era uma limitação que impossibilitava a utilização em condições em que o material fosse submetido à solicitação mecânica. Com o desenvolvimento de materiais à base de alumina e zircônia, os quais conciliam aspecto estético, biocompatibilidade e bom desempenho mecânico, o emprego de cerâmicas na fabricação de restaurações dentais começou a ser considerado. A incorporação de fase vítrea de reforço nestas cerâmicas tem como finalidade minimizar as taxas de retração e melhorar a adesão ao agente cimentante resinoso, necessário para união da infraestrutura cerâmica à estrutura dental remanescente. Comercialmente, esses materiais são conhecidos como sistemas In-Ceram®. Considerando-se que o aprimoramento dos métodos de síntese e de técnicas de processamento de pós cerâmicos é um dos fatores fundamentais para o bom desempenho desses materiais, o presente trabalho teve como objetivo o estudo de obtenção de cerâmicas à base de alumina e/ou zircônia estabilizada com 3 mol% de ítria com infiltração de fase vítrea de aluminoborossilicato de lantânio, partindo-se de insumos obtidos pela rota de coprecipitação de hidróxidos. Os pós sintetizados foram conformados por prensagem uniaxial e pré-sinterizados na faixa de temperatura entre 950 e 1650 °C, visando a obtenção de corpos cerâmicos porosos. A incorporação da fase vítrea foi realizada pela impregnação do pó de aluminoborossilicato de lantânio, também preparado neste trabalho, e posterior tratamento térmico entre 1200 e 1400°C. As técnicas empregadas para caracterização dos pós incluíram: termogravimetria, difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura e de transmissão, adsorção gasosa (BET) e espalhamento a laser. A sinterabilidade das amostras compactadas de alumina e/ou zircônia foi avaliada por dilatometria. As cerâmicas pré-sinterizadas foram avaliadas por medidas de densidade aparente pelo princípio de Arquimedes, difração de raios X e observação da microestrutura por microscopia eletrônica de varredura. Testes de impressão Vickers e de citotoxicidade foram realizados após incorporação da fase vítrea. Tendo em vista a integridade estrutural, homogeneidade da microestrutura, elevados valores de tenacidade à fratura (3,6 – 4,9 MPa.m<sup>1/2</sup>) e a não citotoxicidade dos materiais preparados, constatou-se, neste trabalho, que as cerâmicas à base de alumina preparadas a partir de pós coprecipitados, são adequadas para obtenção de infraestruturas dentais com infiltração com fase vítrea.

# **SYNTHESIS AND CERAMIC PROCESSING OF ALUMINA AND ZIRCONIA BASED COMPOSITES INFILTRATED WITH GLASS PHASE FOR DENTAL APPLICATIONS**

**Daniel Gomes Duarte**

## **ABSTRACT**

The interest for the use of ceramic materials for dental applications started due to the good aesthetic appearance promoted by the similarity to natural teeth. However, the fragility of traditional ceramics was a limitation for their use in stress conditions. The development of alumina and zirconia based materials, that associate aesthetic results, biocompatibility and good mechanical behaviour, makes possible the employment of ceramics for fabrication of dental restorations. The incorporation of vitreous phase in these ceramics is an alternative to minimize the ceramic retraction and to improve the adhesion to resin-based cements, necessary for the union of ceramic frameworks to the remaining dental structure. In the dentistry field, alumina and zirconia ceramic infiltrated with glassy phase are represented commercially by the In-Ceram® systems. Considering that the improvement of powder's synthesis routes and of techniques of ceramic processing contributes for good performance of these materials, the goal of the present work is the study of processing conditions of alumina and/or 3 mol% yttria-stabilized zirconia ceramics infiltrated with aluminum borosilicate lanthanum glass. The powders, synthesized by hydroxide coprecipitation route, were pressed by uniaxial compaction and pre-sintered at temperature range between 950 and 1650°C in order to obtain porous ceramics bodies. Vitreous phase incorporation was performed by impregnation of aluminum borosilicate lanthanum powder, also prepared in this work, followed by heat treatment between 1200 and 1400°C. Ceramic powders were characterized by thermogravimetry, X-ray diffraction, scanning and transmission electron microscopy, gaseous adsorption (BET) and laser diffraction. Sinterability of alumina and /or stabilized zirconia green pellets was evaluated by dilatometry. Pre-sintered ceramics were characterized by apparent density measurements (Archimedes method), X-ray diffraction and scanning electron microscopy. Vickers impression tests and cytotoxicity essays were performed after glass phase incorporation. Considering the structural integrity of samples, homogeneity of microstructures, high fracture toughness values (3.6 – 4.9 MPa.m<sup>1/2</sup>) and no cytotoxicity effects, it was verified that alumina based ceramics, prepared from coprecipitated powders, are adequate for production of dental frameworks infiltrated by vitreous phase.

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
<b>2. OBJETIVOS .....</b>	<b>5</b>
<b>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>6</b>
3.1. Dentição e estruturas de suporte .....	6
3.2. Estrutura do dente natural .....	8
3.2.1. Esmalte .....	9
3.2.2. Dentina .....	10
3.2.3. Polpa dental .....	11
3.3. Prótese parcial fixa .....	12
3.3.1. Terminologia .....	12
3.3.1.1. Coroa .....	12
3.3.1.2. Restaurações intracoronárias fundidas .....	13
3.3.1.3. Faceta laminada de porcelana .....	14
3.3.1.4. Prótese parcial fixa .....	15
3.4. Histórico dos materiais aplicados em Odontologia .....	16
3.5. Cerâmicas odontológicas .....	20

---

3.5.1.	Cerâmicas odontológicas de cobertura .....	24
3.5.2.	Cerâmicas odontológicas para infraestrutura .....	28
3.5.2.1.	Cerâmicas à base de alumina .....	28
3.5.2.2.	Cerâmicas de zircônia tetragonal policristalina .....	31
3.5.2.3.	Cerâmicas infiltradas por vidro .....	40
3.6.	Tratamento de superfície da infraestrutura cerâmica .....	44
<b>4.</b>	<b>PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL .....</b>	<b>47</b>
4.1.	Síntese e processamento cerâmico .....	47
4.2.	Caracterização dos pós .....	52
4.3.	Processamento cerâmico .....	53
4.4.	Caracterização dos corpos cerâmicos pré sinterizados e infiltrados por vidro .....	53
<b>5.</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>58</b>
5.1.	Caracterização dos hidróxidos secos .....	58
5.2.	Caracterização dos pós cerâmicos calcinados .....	59
5.3.	Caracterização das cerâmicas sinterizadas .....	64
5.4.	Síntese do vidro de aluminoborosilicato de lantânio .....	71
<b>6.</b>	<b>CONCLUSÕES .....</b>	<b>90</b>

<b>7.</b>	<b>SUGESTÃO DE TRABALHOS .....</b>	<b>92</b>
<b>8.</b>	<b>TRABALHOS PUBLICADOS .....</b>	<b>93</b>
<b>9.</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>94</b>

**LISTA DE TABELAS**

**TABELA 3.1.1** – Características das forças normais exercidas sobre os dentes .....7

**TABELA 3.5.1** – Características de sistemas totalmente cerâmicos para próteses fixas .....22

**TABELA 3.5.2** – Materiais cerâmicos, denominações comerciais e técnicas de manufatura de alguns sistemas totalmente cerâmicos .....23

**TABELA 3.5.2.2.1** – Valores dos raios iônicos (R) e diferença (D) entre o tamanho do cátion dopante e o do  $Zr^{4+}$  .....33

**TABELA 3.5.2.2.2** – Informações cristalográficas das estruturas polimórficas da zircônia .....33

**TABELA. 3.5.2.3.1** – Resumo das principais propriedades das cerâmicas odontológicas comerciais relativas ao sistema Vita In-Ceram .....42

**TABELA. 3.5.2.3.2** - Composição das fases vítreas relativas ao sistema Vita In-Ceram .....43

**TABELA 3.5.2.3.3** - Frações volumétricas das fases e porosidade que compõem as cerâmicas à base de alumina e zircônia com infiltração de fase vítrea conformadas por colagem de barbotinas e prensagem .....43

**TABELA 4.1.1** - Composição dos pós à base de alumina e zircônia, sintetizados pela rota de co-precipitação de hidróxidos .....47

**TABELA 4.1.2** - Composição da fase vítrea utilizada para infiltração no corpo poroso de alumina, zircônia estabilizada e compósito alumina-zircônia .....49

<b>TABELA 4.1.3</b> – Composição das amostras cerâmicas à base de alumina e zircônia contendo fase vítrea de aluminoborossilicato de lantânio, preparadas neste trabalho .....	50
<b>TABELA 5.2.1</b> – Área superficial específica dos pós sintetizados .....	60
<b>TABELA 5.3.1</b> – Temperatura de máxima taxa de retração linear das cerâmicas de allumina $\theta$ , de zircônia estabilizada e de compósitos de alumina-zircônia .....	66
<b>TABELA 5.3.2</b> – Densidade aparente das cerâmicas em função das condições de sinterização .....	67
<b>TABELA 5.3.3.</b> – Densidade aparente das cerâmicas em função das condições de sinterização .....	69
<b>TABELA 5.3.4</b> – Densidade aparente das cerâmicas em função das condições de sinterização .....	70
<b>TABELA 5.4.1.</b> – Densidade aparente das cerâmicas contendo fase vítrea preparadas por infiltração ou mistura de pós .....	72
<b>TABELA 5.4.2.</b> – Coeficientes de expansão térmica dos materiais constituintes das cerâmicas odontológicas preparadas neste trabalho .....	75
<b>TABELA 5.4.3.</b> - Valores de dureza e tenacidade à fratura das cerâmicas à base de alumina e zircônia contendo fase vítrea de aluminoborossilicato de lantânio, de procedência comercial e preparadas neste trabalho .....	87

**LISTA DE FIGURAS**

**FIGURA 3.1.1** – Desenho esquemático dos dentes naturais vistos lateralmente ..7

**FIGURA 3.2.1** – Ilustração de um dente molar em sua secção transversal .....8

**FIGURA 3.3.1.1** – Coroa total metalocerâmica .....13

**FIGURA 3.3.1.2** – Coroa parcial metálica .....13

**FIGURA 3.3.1.3** – (A) Inlay metálica e (B) inlay cerâmica .....14

**FIGURA 3.3.1.4** – Onlay metálica .....14

**FIGURA 3.3.1.5** – Faceta laminada em cerâmica .....15

**FIGURA 3.3.1.6** – Componentes de uma prótese parcial fixa .....16

**FIGURA 3.5.2.1.1** – Empacotamento do íons Al e O no plano basal. A camada superior de íons O não é mostrada. Vetores e direções da célula hexagonal estão indicados .....30

**FIGURA 3.5.2.1.2** – Infra-estruturas cerâmica para prótese unitária processada pela técnica *slip casting* .....31

**FIGURA 3.5.2.1.3** - Infra-estrutura prensada para prótese parcial fixa de três elementos .....31

**FIGURA 3.5.2.2.1** – Diagrama de fases para o sistema  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$  .....35

**FIGURA 3.5.2.2.2** - Representação esquemática da *formação de microtrincas* ao redor de uma partícula de zircônia transformada (a) e a absorção da energia de uma trinca em propagação (b) .....35

**FIGURA 3.5.2.2.3** - Representação esquemática do mecanismo de transformação induzida por tensão .....36

<b>FIGURA 3.5.2.2.4</b> – Modelo desenvolvido por Sato e colaboradores para explicar o comportamento de degradação da Y-TZP .....	39
<b>FIGURA 3.5.2.2.5</b> – Modelo de degradação a baixas temperaturas de cerâmicas do sistema zircônia-ítria, proposto por Yoshimura: (a) adsorção química da água na superfície; (b) formação de ligações Zr-OH e Y-OH na superfície, criando pontos de tensão; (c) acúmulo de tensões pela migração de íons OH <sup>-</sup> na superfície e no retículo; e (d) nucleação da fase monoclinica nos grãos tetragonais, devido à área de deformação nucleada, causando a transformação t→m e a formação de micro e macro trincas .....	40
<b>FIGURA 4.1.1</b> - Fluxograma esquemático da metodologia adotada para síntese, processamento e caracterização das cerâmicas à base de alumina e zircônia com infiltração de fase vítrea .....	51
<b>FIGURA 4.4.1</b> - Desenho esquemático das trincas tipo <i>Palmqvist</i> e <i>radial-mediana</i> .....	56
<b>FIGURA 5.1.1</b> – Curvas TG e DTA dos hidróxidos co-precipitados .....	59
<b>FIGURA 5.2.1</b> – Distribuição granulométrica dos pós sintetizados .....	60
<b>FIGURA 5.2.2.</b> – Micrografias, obtidas por MEV, de pós de alumina calcinados a diferentes temperaturas: (a) 800°C por 1 hora; (b) 1200°C por 1 hora .....	61
<b>FIGURA 5.2.3.</b> – Micrografias, obtidas por MEV, de pós de zircônia estabilizada com ítria (a) e apresentando 70% em massa de alumina na composição (b) .....	61
<b>FIGURA 5.2.4.</b> – Micrografias, obtidas por MET, de pós de alumina, zircônia estabilizada com ítria e compósito alumina-zircônia referentes às seguintes amostras: (a) AL; (b) AL- $\alpha$ ; (c) AL- $\alpha$ após moagem em moinho de alta energia; (d) Z3Y e (e) ALZ3Y .....	62
<b>FIGURA 5.2.5.</b> – Difractogramas de raios X dos pós sintetizados .....	63
<b>FIGURA 5.3.1.</b> – Difractogramas de raios X das cerâmicas sinterizadas a 1200°C por 1 hora .....	64
<b>FIGURA 5.3.2.</b> – Retração linear (a) e taxa de retração linear (b), em função da temperatura de sinterização das cerâmicas à base de alumina e zircônia .....	65

<b>FIGURA 5.3.3</b> – Porcentagem da densidade teórica (%DT), em função da temperatura de sinterização das cerâmicas de alumina $\theta$ , de zircônia estabilizada e compósito alumina-zircônia .....	66
<b>FIGURA 5.3.4.</b> – Micrografias, obtidas por MEV, de superfícies fraturadas de cerâmicas de alumina, sinterizadas a 1200 e 1300°C por 1 hora: (a) AL; (b) AL- $\alpha$ ; do compósito cerâmico de alumina e zircônia estabilizada com ítria, sinterizada a 1200°C por 1 hora: (c) ALZ3Y; e, de zircônia estabilizada com ítria, sinterizada a 1200°C por 1 hora: (d) Z3Y .....	68
<b>FIGURA 5.4.1.</b> – Micrografia, obtida por MEV, do vidro de aluminoborosilicato de lantânio após moagem em moinho de bolas, por 5 horas, e desagregação em almofariz de ágata .....	71
<b>FIGURA 5.4.2.</b> - Micrografias, obtidas por MEV, de cerâmicas de zircônia estabilizada com 3mol% de ítria, calcinadas a 950°C, pré sinterizadas a 1100°C por 1 hora e infiltradas com vidro a 1300°C por 2 horas: (a) uma infiltração, (b) duas infiltrações e (c) três infiltrações .....	73
<b>FIGURA 5.4.3</b> – Fotografias das amostras de alumina infiltrada à 1100°C por 4 horas (a) e zircônia estabilizada com 3 mol% de ítria infiltrada à 1300°C por 2 horas (b), submetidas à três infiltrações com fase vítrea de aluminoborossilicato de lantânio.....	74
<b>FIGURA 5.4.4</b> – Micrografias, obtidas por MEV, das cerâmicas de alumina contendo fase vítrea de alumínioborossilicato de lantânio, mostrando a formação de porosidade durante o processamento: (a – b) amostra AL(i) e (c-d) amostra AL(m) .....	77
<b>FIGURA 5.4.5</b> – Micrografia, obtida por MEV, e EDS da cerâmica de alumina infiltrada com fase vítrea de alumínioborossilicato de lantânio (amostra AL(i) ) ...	78
<b>FIGURA 5.4.6</b> - Micrografia, obtida por MEV, e EDS da cerâmica de zircônia estabilizada infiltrada com fase vítrea de alumínioborossilicato de lantânio (amostra Z3Y (i)) .....	79
<b>FIGURA 5.4.7</b> - Micrografia, obtida por MEV, e EDS do compósito de alumina-zircônia infiltrada com fase vítrea de alumínioborossilicato de lantânio (amostra ALZ3Y (i)).....	80

<b>Figura 5.4.8</b> - Micrografia, obtida por MEV, e EDS da cerâmica de alumina impregnada com fase vítrea de alumínioborossilicato de lantânio, por mistura de pós (amostra AL(m)) .....	81
<b>FIGURA 5.4.9</b> - Micrografia, obtida por MEV, e EDS da cerâmica de zircônia estabilizada impregnada com fase vítrea de alumínioborossilicato de lantânio, por mistura de pós (amostra Z3Y (m)) .....	82
<b>Figura 5.4.10</b> – Micrografia, obtida por MEV, e EDS do compósito de zircônia-alumina impregnado com fase vítrea de alumínioborossilicato de lantânio, por mistura de pós (amostra ALZ3Y (m)) .....	83
<b>Figura 5.4.11</b> – Difrátogramas de raios X das cerâmicas à base de alumina e zircônia após incorporação da fase vítrea (a) por impregnação e (b) por mistura de pós .....	84
<b>Figura 5.4.12</b> –Micrografias, obtidas por microscopia ótica, de impressão Vickers em cerâmicas de alumina (a), alumina-zircônia (b) e zircônia estabilizada com 3 mol% de ítria (c), submetidas à infiltração com fase vítrea de alumino borossilicato de lantânio .....	85
<b>Figura 5.4.13</b> – Micrografias, obtidas por microscopia eletrônica de varredura, mostrando detalhes das indentações e trincas formadas nas cerâmicas infiltradas com fase vítrea, após ensaios de impressão Vickers: (a – b) amostra AL i; (c – d) amostra Z3Y i; (e – f) amostra ALZ3Y i .....	86
<b>Figura 5.4.14</b> – Curvas de viabilidade celular obtidas no teste de citotoxicidade dos extratos das cerâmicas à base de alumina e zircônia infiltradas com fase vítrea de aluminoborossilicato de lantânio V-AL(m), V-ALZ3Y (m) e V-Z3Y (m), e controles positivos e negativos.....	89

## 1. INTRODUÇÃO

Cerâmicas geralmente são definidas como materiais sólidos constituídos por compostos formados entre elementos metálicos e não metálicos, frequentemente óxidos, carbeto e nitreto, cujas ligações interatômicas são de natureza iônica e/ou covalente. Dentre esta classe de materiais situam-se as biocerâmicas que podem ser descritas como materiais naturais ou sintéticos passíveis de serem introduzidos harmonicamente em tecidos vivos, especialmente como parte de dispositivos médicos–odontológicos <sup>1</sup>.

O uso de biocerâmicas como material substituto dos dentes naturais, apresenta 4000 anos de história, sendo verificada já na civilização Maia, em crânios apresentando a substituição de dentes perdidos por substitutos esculpidos em madrepérola. A sua prática clínica em odontologia, no entanto, só iniciou-se no século XVIII com o uso de porcelanas em coroas dentais e, mais tarde, já no século XIX, na ortopedia com o uso do gesso de Paris como material de preenchimento ósseo <sup>1</sup>. Com os avanços ocorridos durante o século XX na tecnologia de processamento, os materiais cerâmicos começaram a apresentar melhor desempenho mecânico, intensificando as aplicações desses materiais na medicina e odontologia. Um grande marco neste sentido foi alcançado em 1965 quando a primeira prótese de quadril, confeccionada em alumina, foi patenteada. Posteriormente, cerâmicas sintéticas à base de zircônia surgiram como material alternativo <sup>2</sup>.

Além da melhora das propriedades mecânicas, a aplicação de cerâmicas como biomaterial odontológico criou a necessidade de características estéticas compatíveis ao dente natural. A cor branca e os tons marfim concederam considerável vantagem aos óxidos cerâmicos quando comparados aos metais, sendo este, um dos motivos do uso de biocerâmicas na confecção de

restaurações protéticas. Outras propriedades, tais como, biocompatibilidade, estabilidade química e capacidade de mimetização dos tecidos dentários, são fatores que impulsionaram o desenvolvimento e a introdução de inúmeros sistemas cerâmicos na odontologia <sup>3-5</sup>.

O conceito de prótese livre de metal surgiu na década de 60 com McLean & Hughes <sup>4</sup>, ainda utilizando técnicas convencionais de confecção. Estes pesquisadores reportaram que a resistência mecânica das cerâmicas reforçadas com alumina tem dependência direta com a fração volumétrica de material cristalino incorporado na matriz vítrea, tendo como limitação falhas devido à formação de porosidade residual após o processo de sinterização <sup>5-8</sup>. Estudos subseqüentes mostraram que a melhora das propriedades mecânicas pode ser atingida com o controle da composição química e microestrutura, adequando-se os parâmetros de processamento <sup>6</sup>.

Introduzido em 1989, como o primeiro sistema totalmente cerâmico usado para próteses fixas anteriores de 3 elementos, os sistemas In-Ceram® (Vita Zahnfabrik, Bad Sackingen, Alemanha), surgiram como uma nova tecnologia em que se utiliza alumina, compósito alumina-zircônia ou espinélio ( $MgAl_2O_4$ ), como fase cristalina e a técnica de colagem de barbotinas (*slip casting*) para produção das infraestruturas dentais. Nessa técnica, verte-se sobre um molde de gesso a suspensão contendo o óxido cerâmico, conformando a infraestrutura no formato desejado. Em seguida, a peça a verde é sinterizada à 1120°C por 10 horas, produzindo assim uma estrutura porosa com densidade correspondente a 70% do valor teórico. Sequencialmente, a cerâmica é submetida a um segundo tratamento térmico, onde a estrutura porosa é infiltrada com vidro à base de aluminoborossilicato de lantânio, à 1100°C por 4 horas, melhorando a resistência mecânica e limitando a propagação de trincas. A presença de tensão residual compressiva, devido à diferença dos coeficientes de expansão térmica dos óxidos cerâmicos e do vidro, promove uma melhora adicional nas propriedades mecânicas do material <sup>6-7, 9-14</sup>, o qual apresenta resistência à flexão situada entre

236 - 600 MPa e tenacidade à fratura entre 3,1 – 4,6 MPa.m<sup>1/2</sup>, No caso do In-Ceram® Alumina as características estéticas dos elementos dentais são alcançadas pelo recobrimento deste material com uma cerâmica feldspática aluminizada<sup>15-16</sup>.

A mais recente variedade de cerâmicas utilizadas em próteses parciais fixas e coroas cerâmicas é a zircônia tetragonal policristalina (*TZP - tetragonal zirconia polycrystal*), muito utilizada na área biomédica. Este material apresenta valores elevados de tenacidade à fratura, bom acabamento de superfície, boa resistência ao desgaste e biocompatibilidade<sup>17</sup>. A ítria é considerada um dos dopantes mais efetivos para estabilização da estrutura tetragonal da zircônia, devido à extensa faixa de solubilidade desta fase. Por outro lado, deve-se salientar a degradação a que as cerâmicas de zircônia-ítria são propensas, quando em presença de umidade a temperaturas inferiores a 300°C, situação não rara em procedimentos de esterilização, resultando na redução da resistência mecânica, devido à transformação espontânea dos cristais tetragonais metaestáveis para a estrutura monoclínica<sup>18-21</sup>. Considerando-se esta limitação, compósitos à base de alumina e zircônia têm sido desenvolvidos<sup>22</sup>.

Os compósitos contendo zircônia dispersa em matriz de alumina, conhecidos como ZTA (*zirconia toughened alumina*), apresentam um ganho de tenacidade, mantendo as propriedades vantajosas da alumina, tais como excelente resistência ao desgaste e estabilidade química<sup>22-23</sup>. As cerâmicas policristalinas de alumina e zircônia são obtidas por sinterização em temperaturas mais elevadas (superiores a 1400°C), a partir de cerâmicas conformadas por colagem de barbotinas ou prensagem<sup>46-47</sup>. Infraestruturas de alta precisão dimensional são obtidas com a técnica CAD-CAM (Computer-Aided-Design-Computer-Aided-Machining) que fornece subsídios para a usinagem de blocos cerâmicos<sup>24</sup>. Contudo, a ausência de fase vítrea provoca limitações quanto à adesão ao sistema resinoso, requerendo tratamentos de superfície mais eficientes que envolvem ataques químicos e jateamento com partículas de alumina e/ou

sílica que podem comprometer a integridade da cerâmica, devido à natureza frágil, em relação aos metais <sup>25</sup>. Neste sentido, as cerâmicas à base de alumina e zircônia com infiltração de fase vítrea de aluminoborossilicato de lantânio continuam sendo uma alternativa promissora para aplicação na confecção de infraestruturas dentais.

## 2. OBJETIVOS

Esta dissertação tem como objetivo o estudo de síntese e processamento de compósitos à base de alumina e zircônia estabilizada com ítria, infiltradas com fase vítrea de reforço de aluminoborossilicato de lantânio para aplicação como infraestrutura em restaurações dentais. A presença de alumina como fase majoritária na matriz visa a minimização da transformação de fases tetragonal → monoclínica, que pode ocorrer na zircônia estabilizada com ítria na fase tetragonal, em processos de esterilização ou em aplicação “in vivo” do material. A rota empregada para síntese dos pós contendo alumina e/ou zircônia foi a coprecipitação de hidróxidos, a qual inclui também etapas de secagem, calcinação e moagem. As condições de sinterização das cerâmicas conformadas por prensagem uniaxial foram selecionadas visando a preparação de um corpo poroso com densidade correspondente a 70% do valor teórico, para permitir a incorporação da fase vítrea de reforço preparada neste trabalho por fusão de óxidos. A análise microestrutural das amostras obtidas, assim como os resultados de dureza e tenacidade à fratura, possibilitaram a verificação da eficácia das condições de processo adotadas para obtenção das infraestruturas dentais.

### 3. REVISÃO DA LITERATURA

#### 3.1. Dentição e estruturas de suporte

A dentição humana é composta por 32 dentes igualmente divididos entre maxila e mandíbula, agrupados segundo a morfologia da coroa dental. Na região anterior dos arcos encontram-se os *incisivos*, com forma característica de pá, atuam no corte do alimento durante a mastigação. Posteriormente aos *incisivos* estão os *caninos*, situados nos cantos das arcadas dentárias, são geralmente os dentes de maior comprimento e atuam semelhantemente aos *incisivos*. Ainda mais posteriores estão os pré-molares, com significativo aumento na área de mastigação devido à presença de duas cúspides na coroa dental, atuam na quebra inicial do alimento. A última classe dos dentes são os *molares*, dentes com 4 ou 5 cúspides na coroa proporcionando ampla superfície para trituração dos alimentos <sup>26</sup>. É apresentado na FIG. 3.1.1 um desenho esquemático da posição dos dentes naturais.

Os dentes são constituídos por duas partes básicas: a coroa, porção exposta e situada sobre o tecido gengival, e a raiz, submersa e circundada por osso alveolar. A raiz está presa ao osso alveolar pelo ligamento periodontal, composto por numerosas fibras de tecido conjuntivo que se espalham, obliquamente, da superfície da raiz para o osso. O ligamento periodontal não somente prende o dente ao osso alveolar – alvéolo dental – como também ajuda a dissipar as forças provenientes do contato funcional dos dentes, principalmente durante a mastigação <sup>26</sup>.

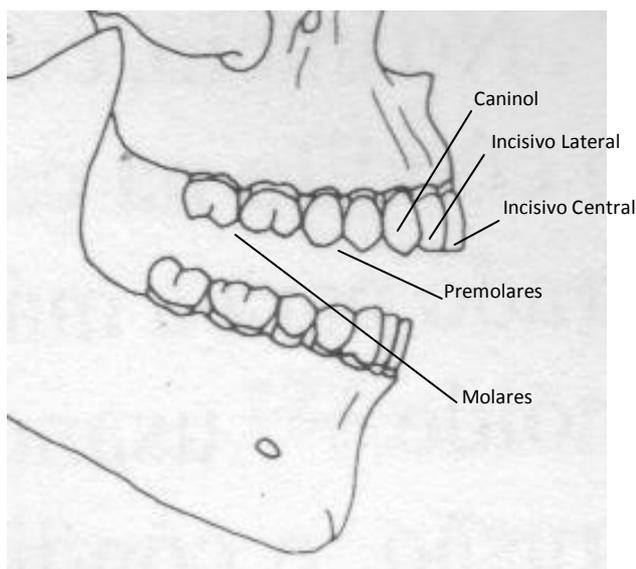


FIGURA 3.1.1 – Desenho esquemático dos dentes naturais vistos lateralmente <sup>30</sup>.

Conforme descrito na TAB. 3.1.1, as maiores forças naturais exercidas sobre os dentes ocorrem durante a mastigação. As forças máximas de mastigação e de mordida diferem entre si, variando muito entre indivíduos uma vez que depende da dentição presente. Muitos estudos foram realizados no intuito de quantificar a força normal máxima de mordida, variando em metodologia e resultados. Recentemente, estudos indicam forças verticais de mordida entre 200 e 2500 N, sendo semelhantes em amplitude entre os lados de mordida e oposto <sup>27</sup>.

TABELA 3.1.1 – Características das forças normais exercidas sobre os dentes <sup>27</sup>.

<b>Forças de Mordida</b>
Perpendiculares ao plano oclusal, curta duração, período total curto (9min/dia)
Força em cada dente: 20 a 30 psi, força máxima de mordida: 50 a 500 psi
<b>Forças Peribuciais</b>
Mais constantes, fracas, horizontais
Máximas durante a deglutição (3 a 5 psi), tempo de deglutição (20 min/dia)

### 3.2. Estrutura do dente natural

Na FIG. 3.2.1 é apresentada uma ilustração esquemática de um dente natural, indicando as camadas que o compõe. Por proteção, a camada de esmalte pode chegar a ter 2mm de espessura em determinadas regiões<sup>26-28</sup>.

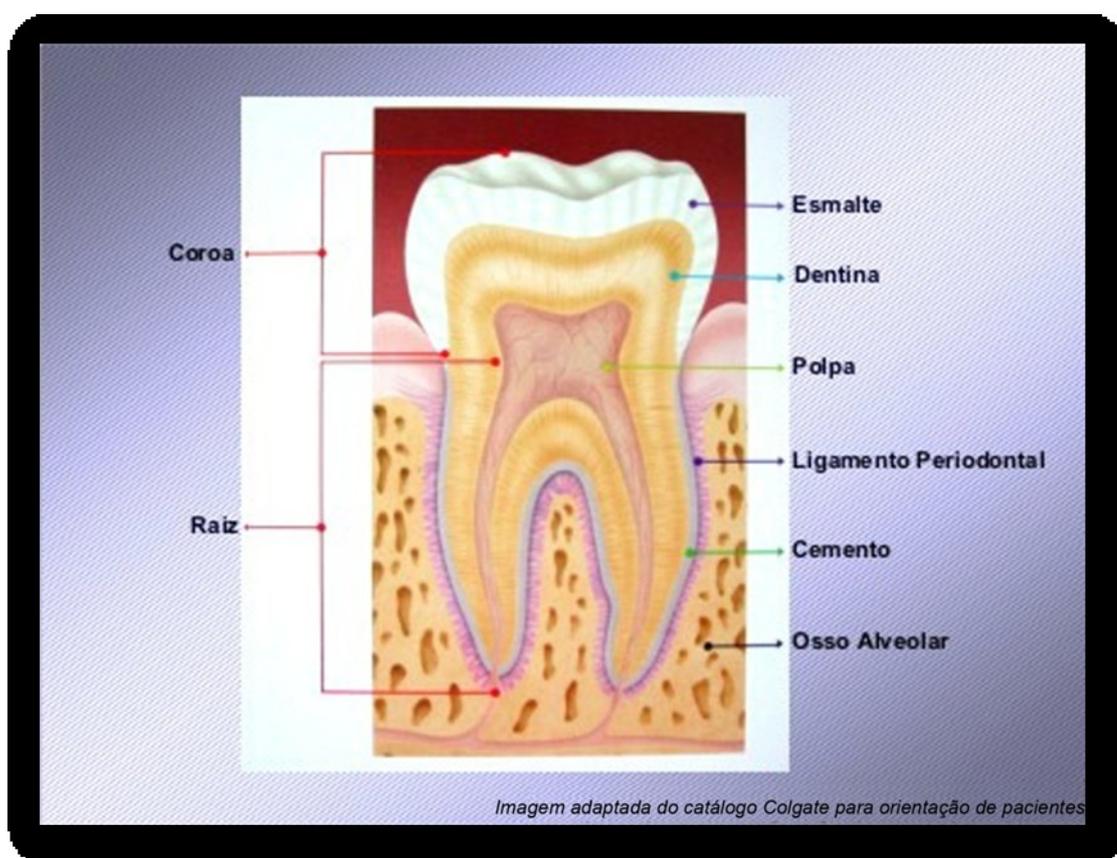
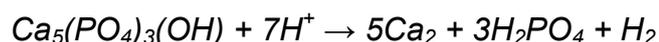


FIGURA 3.2.1 – Ilustração de um dente molar em sua secção transversal.

O dente é constituído basicamente por hidroxiapatita, um fosfato de cálcio cristalino de fórmula química  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$  que representa 99% do cálcio corporal e 80% do fósforo total depositados. Esse mineral é um hidrofosfato de cálcio de baixa solubilidade, que se dissolve em ácido, já que tanto o  $\text{PO}_4^{3-}$  quanto o  $\text{OH}^-$  reagem com  $\text{H}^+$ , segundo a seguinte reação:



As bactérias que causam a deterioração se aderem aos dentes e produzem ácido láctico através do metabolismo de açúcar, diminuindo o pH na superfície. Em pH inferior a 5,5, a hidroxiapatita começa a dissolver e ocorre a deterioração dos dentes. O íon fluoreto inibe a deterioração dos dentes, formando fluorapatita,  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ , que é menos solúvel e mais resistente a ácidos do que a hidroxiapatita <sup>29</sup>.

Divididos em coroa e raiz, os dentes naturais apresentam alta dureza, coloração esbranquiçada e diferentes camadas constituintes. A coroa dental é constituída por esmalte, dentina e polpa dental <sup>26-29</sup>.

### 3.2.1 Esmalte

Camada mais superficial da coroa e o mais resistente e mineralizado tecido do corpo. Em condições normais é o componente da coroa visto sobre o tecido gengival, é suportado pela dentina e composto por 96% de matéria inorgânica, 1% de matéria orgânica e 3% de água. Sua coloração usualmente varia entre amarelo claro e branco acizentado no corpo do dente e levemente azulado nas bordas onde não há *dentina* subjacente. O esmalte é um tecido translúcido e a cor da dentina e/ou qualquer material abaixo do esmalte dentário afeta significativamente sua aparência. Sua espessura varia ao longo da superfície dentária sendo, normalmente, mais espessa nas cúspides e mais fina na junção entre coroa e raiz. O mineral principal da estrutura do esmalte é a hidroxiapatita. Ao contrário da dentina e do tecido ósseo, o esmalte não contém colágeno em sua composição. As proteínas que integram sua estrutura são: enamelinina e

amelogenina. Seu elevado conteúdo mineral é responsável por sua alta susceptibilidade à desmineralização, por ácidos salivares e bacterianos, e sua acentuada fragilidade, sendo, desta forma, um tecido extremamente quebradiço, incapaz de resistir aos estresses mastigatórios quando não suportado pela dentina. Sua estrutura é composta por cristais de hidroxiapatita orientados espacialmente de diferentes formas, denominados *primas de esmalte* e são separados entre si por substância interprismática de composição semelhante, orientada em sentido diferente à dos *primas*. Clinicamente, apresenta-se como um tecido duro, sem vitalidade, sem sensibilidade e não renovável quando destruído devido à cárie ou desgaste. Apresenta, de forma restrita, permeabilidade para trocas iônicas entre sua estrutura e o ambiente bucal e, quando submetido a aplicações tópicas de flúor em sua superfície, torna-se mais resistente ao ataque ácido devido à substituição da hidroxila da hidroxiapatita, pelo íon flúor<sup>27-29</sup>.

### 3.2.2 Dentina

É um tecido conjuntivo altamente especializado, mineralizado e sem vascularização, que compõe a maior porção do dente dando corpo e suportando o *cemento* radicular e o *esmalte* dental, externamente, e delimitando a cavidade pulpar, internamente. Apresenta-se como um tecido duro, elástico, de coloração *branca-amarelada*, composto por cerca de 70% de cristais de hidroxiapatita, 20% de matéria orgânica, basicamente composta por *colágeno* e 10% de água. É considerado um tecido vivo, apresentando substância intercelular e permeado por *túbulos dentinários* onde prolongamentos de células especializadas estão presentes. Estas células são denominadas *odontoblastos* e conferem à *dentina* além de sensibilidade, a capacidade de reparação. Podem ocorrer variações na estrutura de mineralização estabelecidas durante sua formação, caracterizando as *linhas* incrementais. O curso das linhas corresponde aos períodos rítmicos de aposição de dentina. Na coroa varia de 4 a 8µm a aposição diária de dentina. Na

raiz, a aposição dentinária é mais lenta. Ocasionalmente algumas destas linhas estão acentuadas devido a distúrbios no processo de mineralização e são conhecidas como linhas de contorno de Owen<sup>27-29</sup>.

### **3.2.3 Polpa dental**

Porção realmente vital do dente; é constituída por tecido conjuntivo frouxo altamente inervado e vascularizado e apresenta-se como um tecido mole altamente suscetível a macerações provenientes do tratamento dentário. Tem como funções básicas, promover a formação da dentina que a circunda, nutrir a dentina, proteger o dente de eventos nocivos através de sua sensibilidade e induzir o processo de reparo da dentina. Sendo um tecido altamente vascularizado e, desta forma, responsável pela vitalidade do dente, nenhum biomaterial atua substituindo-o, mas somente protegendo-o de estímulos que comprometam sua integridade<sup>27-29</sup>.

### **3.3. Prótese parcial fixa**

A confecção e fixação de próteses parciais fixas são procedimentos odontológicos, que reabilitam um dente ou toda a oclusão, onde, utilizando-se de um material sintético em substituição ao tecido dentário perdido, o dente volta a exercer suas funções totalmente ou, em certos casos, parcialmente, pois acaba perdendo a sensibilidade com a remoção da polpa dental. Na restauração de um único dente – prótese fixa unitária – é possível restabelecer integralmente função e melhorar em muito a estética da restauração. Em próteses que envolvem mais de um dente – prótese parcial fixa – é possível substituir dentes fragilizados e

preencher as perdas dentais existentes, contribuindo assim para o conforto durante a mastigação, convívio social e manutenção da saúde bucal <sup>30</sup>.

### 3.3.1. Terminologia

#### 3.3.1.1 Coroa

Restauração dentária que recobre ou reveste a superfície exterior da coroa dental. Deve reproduzir a morfologia e os contornos das porções coronárias danificadas do dente, enquanto este estiver em função, e proteger a estrutura remanescente de futuras lesões. Quando recobre toda a coroa clínica do dente é chamada de *coroa total* (FIG. 3.3.1.1), e pode ser obtida integralmente em liga de ouro ou outro metal que não sofra corrosão, de cerâmica fundida sobre metal (*metalocerâmica*), de material totalmente cerâmico (*metal-free ou ceramocerâmica*), de resina sobre metal ou toda em resina. Quando recobre parcialmente a coroa clínica do dente é chamada de *coroa parcial* (FIG. 3.3.1.2)

<sup>30</sup>

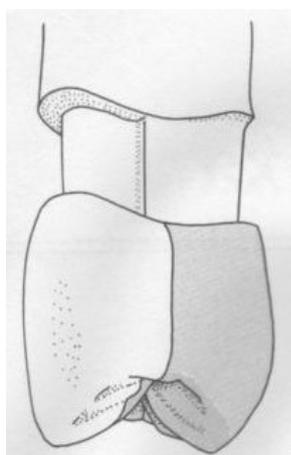


FIGURA 3.3.1.1 – Coroa total metalocerâmica <sup>30</sup>.

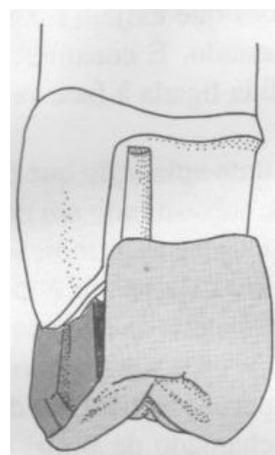


FIGURA 3.3.1.2 – Coroa parcial metálica <sup>30</sup>.

### 3.3.1.2 Restaurações intracoronárias fundidas

Restaurações que se adaptam à anatomia dos contornos internos da coroa dental. Em dentes unitários, podem ser utilizadas restaurações indiretas em liga áurica ou cerâmica pura, com (*onlay*) ou sem (*inlay*) o envolvimento de cúspides, em situações onde a perda de estrutura dentária tenha extensão mínima ou moderada. Nas FIG. 3.3.1.3 e 3.3.1.4 apresentam-se, respectivamente, desenhos esquemáticos de *inlays* em metal e cerâmica e de uma *onlay* metálica<sup>30</sup>.

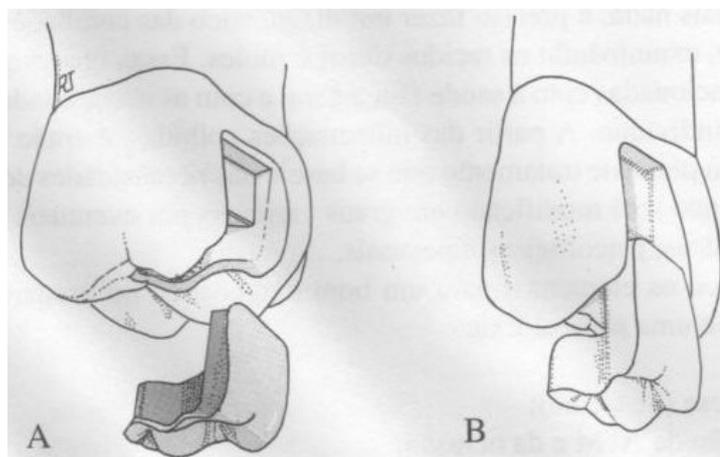


FIGURA 3.3.1.3 – (A) Inlay metálica e (B) inlay cerâmica<sup>30</sup>.

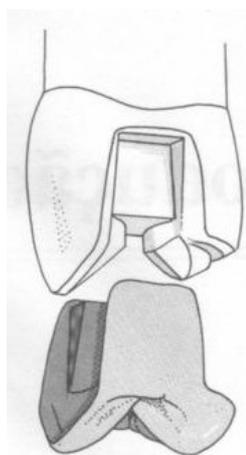


FIGURA 3.3.1.4 – Onlay metálica<sup>30</sup>.

### 3.3.1.3 Faceta laminada de porcelana

Restauração realizada em dentes em que o aspecto estético é fundamental, sendo realizada normalmente em dentes anteriores. É constituída de uma fina camada de porcelana ou cerâmica fundida unida à superfície dentária, via condicionamento ácido, por meio de resina. Na FIG. 3.3.1.5 apresenta-se uma ilustração de uma faceta dental laminada<sup>30</sup>.

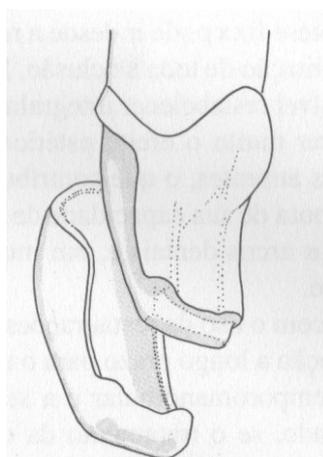


FIGURA 3.3.1.5 – Faceta laminada em cerâmica<sup>30</sup>.

### 3.3.1.4 Prótese parcial fixa

Também conhecida como ponte, é uma restauração que fica permanentemente ligada aos remanescentes dentários, substituindo os dentes ausentes. Quando o dente serve de inserção é chamado *dente pilar*, quando suspenso entre os *pilares*, reabilitando um espaço edêntulo, é chamado *pôntico*. O *pôntico* é ligado às próteses que são cimentadas sobre os *pilares* já preparados, denominadas *retentores*. Entre *pôntico* e *retentor* existem *conectores* que podem ser rígidos como os conectores fundidos, ou não-rígidos como os

encaixes de precisão. Na FIG. 3.3.1.6 apresenta-se uma figura indicando os componentes de uma prótese parcial fixa de 3 elementos <sup>30</sup>.

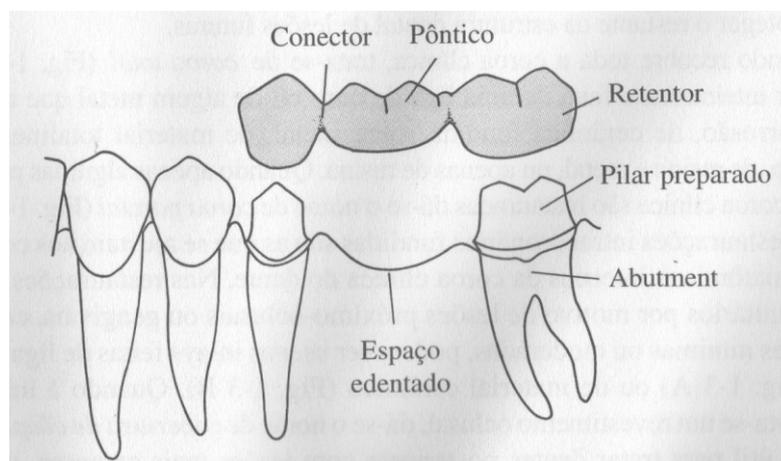


FIGURA 3.3.1.6 – Componentes de uma prótese parcial fixa <sup>30</sup>.

#### 3.4. Histórico dos materiais aplicados em Odontologia

A aplicação de cerâmicas em odontologia restauradora é uma prática recente, mas o anseio por um material altamente estético e durável é antigo. A maioria das culturas antigas reconhece os dentes como parte integrante da estrutura facial e um sinônimo para saúde, juventude, beleza e dignidade. Dentes eram costumeiramente indicadores de poder, entretanto, certas culturas, não raramente, mutilavam dentições inteiras, inspiradas pela vaidade, moda, crenças místicas ou religiosas. Por isso, é quase universal que a perda inesperada da estrutura dental e, em particular, dos dentes anteriores criem problemas funcionais, físicos, psicológicos e, muitas vezes, sociais <sup>31</sup>.

Presente na Etrúria, desde 700 a.C, e durante todo primeiro século antes de Cristo, como uma prática empírica, a tecnologia dental na confecção de substitutos para as perdas dentais, só iniciou seu desenvolvimento no século XVIII. Os materiais mais promissores e principais candidatos para a confecção de dentes artificiais durante o século XVIII foram: dentes humanos, dentes de animais esculpidos ao tamanho e forma de dentes humanos, marfim e, finalmente, dentes de porcelana ou minerais. Além de escassos, dentes humanos eram extremamente caros, logo, a seleção de materiais para dentes artificiais foi baseada na sua oferta, versatilidade mecânica e estabilidade biológica. Os dentes animais rapidamente causaram problemas devido a agentes corrosivos na saliva. Por sua vez, o marfim de elefante e o osso humano apresentavam grande quantidade de poros que retinham muitos detritos alimentares. O marfim de hipopótamo parece ter sido a melhor solução estética dentre os materiais utilizados na época <sup>31</sup>.

Os dentes minerais e as dentaduras de porcelana aceleraram o fim da prática da transplantação de dentes humanos, recentemente extraídos, suplantando o uso de produtos minerais e animais na odontologia restauradora. A porcelana feldspática foi adaptada da formulação europeia da cerâmica branca, quase coincidentemente com o seu desenvolvimento. Depois de décadas de esforço, por volta de 1720, os europeus dominaram a manufatura da porcelana translúcida, comparável à porcelana chinesa <sup>31</sup>.

O uso do feldspato e as altas temperaturas de queima foram desenvolvimentos críticos para a melhora na qualidade da porcelana europeia, dita, perfeita. As primeiras dentaduras de porcelana foram confeccionadas em 1774, substituindo o marfim anteriormente utilizado nas próteses. Em 1808 foram introduzidos, em Paris, os dentes de porcelana individuais que continham alfinetes de platina embutidos em seu interior, cuja versatilidade estética e mecânica forneceu um avanço gigantesco à prótese odontológica. Em 1723 foi reconhecido o potencial da porcelana esmaltada na mimetização da cor e forma

dos dentes, mas as melhorias na translucidez e cor das porcelanas foram conquistadas graças às formulações de Elias Wildman, em 1838, e o desenvolvimento de fornos a vácuo, em 1949. Restaurações estéticas indiretas sem recobrimento de cúspides (*Inlays*), confeccionadas em vidro, foram introduzidas por Herbst em 1882, com fritas de vidro depositadas em moldes de gesso e amianto <sup>31</sup>.

Em 1885, Logan resolveu o problema de fixação encontrado entre coroas de porcelana e pinos de retenção, que eram comumente fabricados de madeira, com a fundição da porcelana a um pino de retenção de platina (coroa Richmond). Essas coroas com pinos de platina representaram o primeiro uso inovador de um sistema metalo-cerâmico, desde os dentes de dentadura fabricados com alfinetes de platina. Combinando folha metálica de platina polida com uma fundição em alta temperatura, realizada em um forno a gás, Land introduziu as primeiras *inlays* e coroas de porcelana feldspática fundida em 1886. Apesar das vantagens estéticas, a popularidade das coroas totalmente cerâmicas ocorreu com a introdução da alumina como uma fase de reforço <sup>31</sup>.

Um desenvolvimento notável ocorreu nos últimos 55 anos, com a adição de leucita ( $\text{KAlSi}_2\text{O}_6$ ), às formulações de porcelana. Esta adição promove o aumento do coeficiente de expansão térmica das porcelanas, permitindo sua fusão a certas ligas áuricas e a confecção de coroas totais e próteses parciais fixas <sup>31</sup>.

As restaurações metalo-cerâmicas não possibilitam, no entanto, a transmissão de luz, diminuindo a capacidade de reprodução das características vitais dos dentes naturais. Neste contexto, vários sistemas puramente cerâmicos, em que uma infra-estrutura cerâmica de alta resistência mecânica é recoberta por porcelanas, vêm sendo desenvolvidos para que a estética seja alcançada, sem comprometimento das propriedades mecânicas <sup>14, 31</sup>. O primeiro material cerâmico para esta finalidade foi sintetizado no decorrer dos anos 60 por McLean & Hughes

<sup>8</sup>, sendo constituído por uma infraestrutura à base de feldspato reforçada com 40 a 50% em massa de alumina. A partir deste momento ocorreu uma evolução dos materiais cerâmicos para aplicações odontológicas, culminando, no final da década de 80, com o desenvolvimento de sistemas contendo uma fase cristalina majoritária (alumina e/ou zircônia) e uma fase vítrea (aluminoborossilicato de lantânio ) <sup>14, 32</sup>. As infra-estruturas cerâmicas infiltradas por vidro, conhecidas comercialmente como sistemas In-Ceram® (Vita-Zahnfabrik, Bad Sachingen, Alemanha), foram desenvolvidas em três versões: *Alumina*, *Zirconia* e *Spinell* ( $MgAl_2O_4$ ), sendo as duas primeiras as mais difundidas. Esses sistemas são constituídos por 75% em massa de fase cristalina e 25% de fase vítrea. No caso do sistema In-Ceram® Zircônia a matriz cristalina é constituída por 67% em massa de alumina e 33% de zircônia estabilizada com 12mol% de céria (Ce-TZP). Como vantagens, esses materiais apresentam boa adesão aos agentes cimentantes resinosos, que promovem a união, à estrutura dental, da cerâmica de infraestrutura, e variação dimensional desprezível durante as etapas de processamento, facilitando a confecção e adaptação da infraestrutura ao dente a ser reabilitado <sup>36-40</sup>.

O aprimoramento dos sistemas reforçados por alumina fez surgir a possibilidade de se desenvolver sistemas compostos por alumina de alta pureza (99,9%). Assim, no início dos anos 90, surgiu a infraestrutura *Procera AllCeram®* (Nobel Biocare, Gotemburgo, Suécia), garantindo densificação elevada e alta resistência à flexão (700 MPa)<sup>14</sup>. Assim como a alumina, a zircônia estabilizada com 3 mol% de ítria ou 12mol% de céria, também denominada zircônia tetragonal policristalina (*TZP – tetragonal zirconia polycrystals*) apresenta excelente biocompatibilidade <sup>42-44</sup> e boa resistência ao desgaste. As cerâmicas à base de zircônia apresentam também como vantagem a elevada resistência à fratura devido à transformação da fase tetragonal para monoclinica que, acompanhada por aumento de volume da ordem de 4%, provoca a formação de microtrincas <sup>43</sup>, responsável pelo reforço mecânico, mecanismo este descoberto por Garvie <sup>45</sup> em 1975.

As cerâmicas policristalinas de alumina e zircônia conformadas por colagem de barbotinas ou prensagem, são obtidas por sinterização em temperaturas superiores a 1400°C. O ajuste dimensional é obtido por usinagem dos blocos cerâmicos com o auxílio da técnica CAD-CAM (Computer-Aided-Design–Computer-Aided-Machining) <sup>46-47</sup>.

### 3.5. Cerâmicas odontológicas

São materiais compostos por elementos metálicos e não-metálicos que apresentam, quando comparados aos metais e compósitos utilizados em restaurações odontológicas, vantagens tais como a alta capacidade de mimetizar os dentes naturais devido à capacidade de reproduzir as características ópticas observadas nos dentes naturais, boa biocompatibilidade, estabilidade química e física, mantendo a cor e a textura por períodos prolongados, e resistência à abrasão <sup>48-49</sup>. Entretanto, as cerâmicas odontológicas, apresentam características que fazem com que seu uso seja restrito a casos clínicos específicos. Dentre estas características destacam-se a baixa tenacidade à fratura em relação aos metais (10 vezes menor em alguns casos) e dureza elevada, que pode provocar desgaste do esmalte do dente antagonista quando sua superfície encontra-se rugosa ou quando o paciente apresenta alguma parafunção, como por exemplo o bruxismo <sup>48-50</sup>.

O desenvolvimento de restaurações metalocerâmicas e de cerâmicas dentais de alta resistência dominou a última parte do século XX. A união direta de coroas metalocerâmicas, coroas cerâmicas e *inlays* em dentes com preparos conservadores com mínimo desgaste de estrutura dental, utilizando-se de cimentos resinosos de baixa viscosidade, tornaram-se uma prática comum, propiciando assim maior eficácia à união entre cerâmica e tecido dentário <sup>46-47</sup>.

As cerâmicas odontológicas podem ser classificadas de acordo com o tipo de material e prótese a ser confeccionada, técnicas de processamento adotadas, ou pelo material de infraestrutura utilizado, no caso da classificação por tipo de material, destacam-se as seguintes categorias: porcelana convencional contendo leucita, porcelana enriquecida com leucita, porcelana de ultrabaixo ponto de fusão que pode conter leucita, cerâmicas vítreas, cerâmicas especiais para infraestruturas de próteses fixas (aluminizada, alumina infiltrada por vidro, magnésio, espínélio, zircônia tetragonal estabilizada, zircônia-alumina infiltrada por vidro), e cerâmicas CAD-CAM<sup>48</sup>.

Kelly<sup>51</sup> afirma que há somente três classes principais de cerâmicas odontológicas: cerâmicas predominantemente vítreas, cerâmicas vítreas reforçadas com partículas e cerâmicas policristalinas; e que estas podem ser consideradas como compósitos. Afirma também que, geralmente, cerâmicas que propiciam melhor aspecto estético são predominantemente vítreas e cerâmicas de elevada resistência mecânica são predominantemente cristalinas.

Raigrodski<sup>14</sup> publicou em 2004 um levantamento da evolução e desenvolvimento de sistemas cerâmicos para próteses fixas livres de metal, discutindo os diferentes materiais e suas propriedades, dados disponíveis de estudos *in vitro* e *in vivo*, tecnologias de confecção e a metodologia de seleção dos pacientes. Foi ressaltado que novos materiais cerâmicos de alta resistência mecânica vêm sendo desenvolvidos para o uso em próteses fixas livres de metal, com aplicação restrita à região de dentes anteriores e premolares, devido à limitação das propriedades inerentes a estes materiais. Outros fatores que devem ser levados em conta são a necessidade de conectores com maiores dimensões e a maior habilidade técnica necessária do clínico durante os procedimentos adesivos. Na tentativa de ampliar o tratamento reabilitador livre de metal até os dentes posteriores e propiciar melhor desempenho mecânico quando utilizado em dentes anteriores, surgiram alguns sistemas à base de zircônia tetragonal estabilizada com ítria, que em alguns casos, são manufacturados com o uso de

técnicas simples com bons resultados estéticos. Estudos clínicos sobre o sucesso a longo prazo deste tipo de restauração são limitados, o que é indispensável para se estabelecer melhores especificações de uso. Na TAB. 3.5.1 são apresentadas algumas propriedades mecânicas dos sistemas totalmente cerâmicos disponíveis no mercado <sup>14</sup>. Dados relativos a técnica de processamento e aplicações clínicas são apresentadas na TAB. 3.5.2 <sup>52</sup>.

TABELA 3.5.1 – Características de sistemas totalmente cerâmicos para próteses fixas <sup>14</sup>.

<b>Marca Comercial</b>	<b>Material Cerâmico</b>	<b>Resistência à Flexão (MPa)</b>	<b>Tenacidade à Fratura <math>K_{IC}</math> (MPa.m<sup>1/2</sup>)</b>
<b>Empress II</b>	Dissilicato de Lítio	300-400	2,8-3,5
<b>In-Ceram Alumina</b>	Alumina infiltrada por vidro	236-600	3,1 – 4,61
<b>In-Ceram Zirconia</b>	Alumina-zircônia infiltrada por vidro	421-800	6-8
<b>Procera AllCeram</b>	Alumina densa de alta pureza	487-699	4,48 - 6
<b>Cercon</b>	Y-TZP	900-1200	9 - 10
<b>DCS-Precident DC- Zirkon</b>	Y-TZP	900-1200	9 - 10
<b>Lava</b>	Y-TZP	900-1200	9 - 10

TABELA 3.5.2 – Materiais cerâmicos, denominações comerciais e técnicas de manufatura de alguns sistemas totalmente cerâmicos <sup>52</sup>.

<b>Material Cerâmico</b>	<b>Marca Comercial</b>	<b>Técnica de Manufatura</b>
<b>Dissilicato de Lítio</b>	IPS Empress 2	Prensagem a quente
	IPS e.max Press	Prensagem a quente
<b>Leucita</b>	IPS Empress	Prensagem a quente
	Optmal Pressable Ceramic	Prensagem a quente
	IPS ProCAD	Usinagem
<b>Feldspato</b>	Vitablocs Mark II	Usinagem
	VITA Triluce Bloc	Usinagem
	Vitablocs Esthetic Line	Usinagem
<b>Alumina</b>	In-Ceram Alumina	Colagem de barbotinas; usinagem
	In-Ceram Spinell	usinagem
	Synthoceram	usinagem
	In-Ceram Zirconia	Colagem de barbotinas; usinagem
	Procera	Densificação
<b>Zircônia (Zircônia Tetragonal Policristalina estabilizada com Ítria)</b>	Lava	Usinagem a verde, sinterização
	Cercon	Usinagem a verde, sinterização
	DC-Zircon	Usinagem
	Denzir	Usinagem
	Procera	Densificação, Usinagem

Em geral, um acréscimo no conteúdo cristalino de uma vitrocerâmica é acompanhado por um acréscimo em sua dureza e tenacidade. Entretanto, em materiais com conteúdo cristalino semelhante, outros fatores como: porosidade, tamanho de grão, forma e orientação são importantes na determinação de suas propriedades mecânicas <sup>53</sup>.

Nos sistemas cerâmicos prensados, contendo dissilicato de lítio, a diferença média no crescimento de grão não afeta de forma mensurável sua dureza e tenacidade à fratura. Em sistemas de alumina reforçada com vidro, a mínima variação de tamanho do grão, forma ou orientação, têm um forte efeito sobre a dureza e tenacidade do material <sup>53</sup>.

### 3.5.1 Cerâmicas odontológicas de cobertura

O uso de matérias primas e condições de processamento implementadas por Vines em 1958, foi o primeiro aprimoramento com resultados estéticos consideráveis na translucidez de porcelanas odontológicas. A redução da granulometria dos pós de porcelana e a utilização do forno a vácuo deu início a uma nova era na estética dental <sup>31, 34</sup>. A consagração da porcelana dental ocorreu mais facilmente, pois com o pó mais fino atinge-se maior densidade, facilitando a escultura e a deposição em camadas sobre a porcelana ainda a verde. A partir de 1960, foram desenvolvidas técnicas sofisticadas para fabricar coroas cerâmicas com coloração interna, aumentando a semelhança aos dentes naturais. Ambos, dentistas e técnicos de laboratório, tornaram-se mais conscientes da relevância estética existente na translucidez e na reflexão derivada da porcelana opaca <sup>31, 54</sup>.

A leucita, silicato de alumínio e potássio ( $\text{KAlSi}_2\text{O}_6$ ), foi adicionada à composição da porcelana utilizada em restaurações metalocerâmicas, inicialmente, para aumentar o seu coeficiente de expansão térmica, tornando-o compatível àquele das ligas utilizadas como infraestrutura, minimizando assim o estresse térmico residual. A análise da porcelana dental por Difração de Raios X revelou que as concentrações de leucita são definitivamente alteradas após processamento. O resfriamento lento provoca aumento de 11 a 56% no teor de leucita da maioria de porcelanas. Quando mantida a 750°C durante 4 a 16

minutos, o aumento foi de 6 a 21%, em 6 marcas comerciais de porcelana. Esse aumento no teor de leucita é suficiente para causar alterações substanciais nos coeficientes térmicos de expansão das porcelanas em questão<sup>31, 34, 54</sup>.

O resfriamento lento e a realização de vários ciclos de queima da porcelana em próteses parciais fixas podem provocar a ruptura precoce ou tardia na interface metal-cerâmica. Esta ruptura é atribuída a diferenças nos coeficientes de expansão térmica entre a liga metálica de infraestrutura e a porcelana de cobertura e de tensões térmicas decorrentes de diferentes taxas de transferência de calor. Como a leucita é considerada uma fase instável que altera a microestrutura da porcelana, repetidas queimas, resfriamento lento ou aumento do tempo de queima pode alterar o conteúdo de leucita, sendo assim, a porcelana de queima única, pode apresentar-se mais reforçada do que a porcelana submetida a múltiplas queimas. Cabe ressaltar, no entanto, que do ponto de vista estético, mudanças na composição das porcelanas utilizadas em restaurações metalocerâmicas não alteram sua cor ou translucidez<sup>31, 34, 54</sup>.

As coroas reforçadas por folhas metálicas foram comercializadas sob várias formas por um longo tempo, porém nunca se destacaram pelo seu uso. Os motivos não são claros, pois, para coroas anteriores, a técnica da folha metálica era uma forma rentável e propiciava restaurações até certo ponto estéticas, sem a necessidade de se utilizar equipamentos sofisticados e de alto custo<sup>31, 34</sup>.

O acoplamento de porcelanas a folhas metálicas surgiu para eliminar possíveis fraturas originadas na porcelana de cobertura. Neste sistema, a superfície de folha metálica de platina era revestida com até 2 µm de latão. A oxidação do revestimento de latão fornecia a retenção por embricamento para a união metal-cerâmica. Posteriormente foram utilizados pós de ligas metálicas à base de ouro ou platina, impregnados sobre modelos refratários previamente à

sinterização. Atualmente esse tipo de restauração cerâmica tem sua infraestrutura confeccionada através de eletrodeposição sob modelo apropriado <sup>34</sup>.

Com a evolução dos materiais, novas técnicas foram desenvolvidas para manufaturar coroas metalo-cerâmicas que evitassem a visualização do metal. A fim de eliminar a cinta metálica da infraestrutura, porcelanas específicas foram desenvolvidas. Essencialmente, este tipo de porcelana tem uma temperatura de queima mais elevada e um maior fluxo térmico, o que, lhe propicia, quando embutida, uma contração mínima. Contudo, a busca por se eliminar de uma vez por todas a infraestrutura metálica e substituí-la por uma infra-estrutura cerâmica de alta resistência ainda estava começando <sup>34</sup>.

A dispersão de materiais cerâmicos cristalinos de alta resistência mecânica e módulo de elasticidade, na matriz vítrea, pode reforçar uma porcelana. Apesar da matriz vítrea possuir uma expansão térmica semelhante à dos materiais cristalinos, a resistência e o módulo de elasticidade podem ser aumentados. McLean e Hughes <sup>55</sup>, estabeleceram que o reforço da porcelana de cobertura com a adição de 50% em massa de alumina, possibilita compatibilidade no comportamento de expansão térmica. A resistência mecânica desses materiais é duas vezes maior que a dos materiais feldspáticos convencionais, sendo superior a 180 MPa <sup>34</sup>.

É amplamente reconhecido que a porcelana opalescente não é uma descoberta recente, tendo seu aparecimento datado por volta de 1962, quando foram incorporados às porcelanas dentais comerciais, partículas (aproximadamente 5  $\mu\text{m}$ ), de alumina, alumínio, silicato de zircônio, zircônio ou óxidos metálicos. Esses opacificadores, são misturados ao pó de feldspato constituído por partículas de diâmetro inferior a 50  $\mu\text{m}$ , e queimado a temperaturas superiores a 1500 °C. Durante o resfriamento, parte do opacificador é dissolvido e segregado em grãos de tamanho entre 0,8 e 0,4  $\mu\text{m}$ , produzindo o

efeito Rayleigh <sup>34</sup>, em que a porcelana apresenta-se azulada sob luz refletida e vermelho-amarelada sob luz transmitida. Contudo, no caso das porcelanas aluminizadas, os cristais de alumina devem permanecer intactos durante o processamento. O uso de partículas finas reduz a translucidez enquanto o uso de partículas grosseiras reduz a resistência mecânica, devendo existir compromisso entre resistência mecânica e estética <sup>34</sup>.

A porcelana de cobertura aluminizada foi projetada para ter uma expansão térmica ligeiramente superior à porcelana opalescente. A antiga porcelana opalescente tinha seu conteúdo cristalino de alumina dissolvido em altas temperaturas, o que dava a opalescência desejada. Durante certo período, utilizou-se um óxido fluorescente de urânio ( $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$ ), que produz uma cor intensa amarela-esverdeada. Na presença de óxido de cério, a fluorescência branca-azulada, muito semelhante a dos dentes humanos, é alcançada. A produção dessa porcelana conseguiu atingir um objetivo há muito perseguido, a capacidade de mimetizar em cor e translucência os dentes naturais. Sua primeira marca comercial foi a Vitadur (Vita), comercializada em 1966. O uso de fluorescentes radioativos foi desde então proibido e, até certo ponto, os padrões de estética que em muito se desenvolviam, comprometidos. As porcelanas aluminizadas para cobertura são muitos resistentes ao choque térmico e podem resistir a repetidas queimas sem perder suas características de translucidez, devido ao seu alto teor de alumina <sup>31</sup>.

Surgiu durante a década de 90, uma cerâmica vítrea comercializada sob o nome comercial Dicor (Dentsply). A cerâmica vítrea original continha cristais de  $\text{K}_2\text{Mg}_5\text{SiO}_2\text{OF}_4$  e, devido a sua flexibilidade e morfologia semelhante à de uma placa, possibilitou resistência à propagação de fraturas. Devido à sua alta translucidez, a cerâmica vítrea Dicor, tem uma característica parecida a de um camaleão, quando comparada com os dentes circundantes mescla suas cores. Para tanto, a Dicor utiliza uma infraestrutura de porcelana aluminizada (menor que 1mm de espessura), que tende a fraturar devido a problemas derivados de

sua difusibilidade térmica ou baixo módulo de elasticidade. Embora seja altamente estética, a cerâmica Dicor, necessita de dureza suficiente para a espessura dos terminos da restauração e também de união adesiva, que se realiza através de ataque ácido. A cerâmica Dicor, é melhor indicada para fabricação de restaurações estéticas indiretas sem recobrimento de cúspides (*inlays*), pois o problema de falhas em regiões onde a espessura de cerâmica é fina ainda não foi resolvido <sup>31</sup>.

### 3.5.2 Cerâmicas odontológicas para infraestrutura

#### 3.5.2.1 Cerâmicas à base de alumina

A principal matéria-prima para a produção de alumina é a *bauxita*, formada basicamente por óxido de alumínio hidratado contendo óxido de ferro entre outras impurezas. O método mais econômico para o seu beneficiamento é baseado no processo Bayer de refinamento do alumínio, onde após aquecimento em soda cáustica e dissolução do alumínio, ocorre separação de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$  e outros resíduos insolúveis. Segue então a precipitação do alumínio pela mudança de pH através da passagem de  $\text{CO}_2$  pela solução. Em seguida, o hidróxido formado é aquecido a  $1200^\circ\text{C}$  para formação de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  <sup>56</sup>.

Quando calcinada, a alumina pode apresentar 7 fases cristalográficas distintas, entretanto sua aplicação estrutural é limitada basicamente à fase  $\alpha$  ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ), também denominada *corundum*, de estrutura romboédrica. A estrutura da alumina consiste de planos compactos de íons oxigênio empilhados na sequência *A-B-A-B* formando um arranjo hexagonal compacto dos ânions. Os cátions são

posicionados nos sítios octaédricos do arranjo e formam outro tipo de plano empacotado, inserido entre as camadas de oxigênio. Entretanto, para manter a neutralidade, apenas dois terços dos sítios octaédricos são ocupados. A FIG. 3.5.2.1.1 ilustra o empacotamento do Al e O no plano basal <sup>56</sup>.

Desde que os sítios octaédricos não ocupados apresentem arranjo hexagonal regular, três diferentes planos de cátions podem ser definidos dependendo da posição das lacunas. A estrutura da  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  resulta nos números de coordenação 6 e 4 para o cátion e para o ânion respectivamente <sup>56</sup>.

Apesar da estabilidade da estrutura da  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , outras fases metaestáveis, ou de transição, são comumente presentes à temperatura ambiente devido às suas baixas energias de superfície. As estruturas de transição mais comumente estudadas na literatura são a  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  e  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$  de estruturas tetragonal e monoclínica, respectivamente, formas policristalinas com alta área de superfície específica e propriedades estruturais e aplicações bastante diferenciadas da  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  <sup>56</sup>. Essas formas metaestáveis são formadas a partir de hidróxidos de alumínio submetidos à calcinação em temperaturas inferiores à 1000°C. O aquecimento subsequente possibilita a formação da  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  <sup>57</sup>.

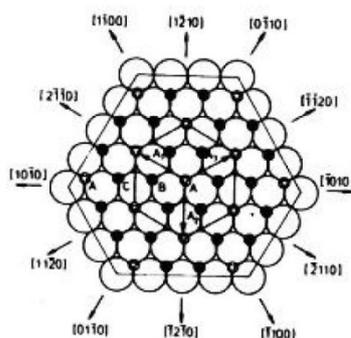


FIGURA 3.5.2.1.1 – Empacotamento do íons Al e O no plano basal. A camada superior de íons O não é mostrada. Vetores e direções da célula hexagonal estão indicados <sup>56</sup>.

Cerâmicas com alto teor de alumina para aplicações odontológicas são constituídas por, no mínimo, 95% deste óxido. Os componentes confeccionados são processados a partir de finos pós, prevendo a contração que ocorrer durante a sinterização. Durante o crescimento dos grãos forma-se uma estrutura cristalina entrelaçada de resistência mecânica considerável (até 800 MPa). Os constituintes, processos de sinterização e a migração dos átomos distinguem claramente as cerâmicas Vitadur® e In-Ceram®, uma vez que os espaços entre os cristais de alumina são preenchidos por matriz vítrea neste último. Alumina sinterizada foi originalmente utilizada em odontologia restauradora na forma de pinos pré-fabricados para a confecção de coroas e próteses parcial fixas pequenas, como descrito por McLean e Hughes<sup>34</sup>. Por exemplo, o pino pré-fabricado com alto teor de alumina era inicialmente cimentado como um núcleo de reforço a uma infraestrutura de ouro. Um conceito bastante semelhante, usado hoje em dia, faz referência às próteses sobre implantes. Até pouco tempo, não era possível a confecção de coroas de porcelana com alto teor de alumina, devido aos problemas derivados de sua contração<sup>31</sup>. Só recentemente o controle desta variável foi alcançado, com o uso de tecnologia computadorizada capaz de criar modelos aumentados proporcionalmente com o sistema Procera®. As FIG. 3.5.2.1.2 e 3.5.2.1.3 representam infraestruturas cerâmicas preparadas por diferentes técnicas.



FIGURA 3.5.2.1.2 – Infraestruturas cerâmicas para prótese unitária processada pela técnica *slip casting*<sup>34</sup>.



FIGURA 3.5.2.1.3 - Infraestrutura prensada para prótese parcial fixa de três elementos<sup>34</sup>.

### 3.5.2.2 Cerâmicas de zircônia tetragonal policristalina

A zircônia pode ser obtida a partir de cerca de vinte minerais sendo os mais importantes os relativos ao grupo dos ortossilicatos de zircônio (zirconita), e dióxido de zircônio (badeleíta). Geralmente associado ao háfnio na proporção Hf/Zr = 2% em massa, os minérios de zircônio são submetidos à diversas etapas de purificação química, as quais incluem ataque com hidróxidos de sódio, lixiviação ácida e aquosa e precipitação com sulfato de amônio. Somente para aplicações nucleares há necessidade de separação do háfnio em decorrência dos valores distintos de seção de choque de absorção de nêutrons<sup>58</sup>.

À pressão ambiente, a zircônia apresenta três formas polimórficas em função da temperatura: fase monoclinica na faixa de 25 a 1170°C; fase tetragonal

entre 1170 e 2370°C; e, acima de 2370°C até o ponto de fusão, a fase cúbica. A transformação da fase tetragonal (t) para a fase monoclinica (m), durante resfriamento, ocorre acompanhada de um substancial aumento de volume (~4,5%), suficiente para gerar uma fratura catastrófica no material. Essa transformação é reversível e tem início à aproximadamente 950°C no aquecimento. A expansão volumétrica decorrente da transformação de fase tetragonal→monoclinica, na zircônia pura, pode ser evitada pela estabilização da fase tetragonal e/ou cúbica à temperatura ambiente. Quando estabilizada com a adição de óxidos, por exemplo, CeO<sub>2</sub> e Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, a zircônia pode manter a estrutura tetragonal à temperatura ambiente e, após controle da tensão induzida pela transformação t→m, apresenta alta tenacidade e um eficiente mecanismo inibitório de propagação de trincas <sup>59</sup>.

Preconiza-se que a diferença de tamanho entre os cátions de óxidos de estrutura cúbica utilizados como dopante da zircônia, seja de no máximo 40% do valor do cátion zircônio. A TAB. 3.5.2.2.1 apresenta os dopantes mais utilizados para este caso, seus raios iônicos (R) e a diferença (D) entre o tamanho do cátion dopante e o cátion zircônio <sup>60</sup>. Na TAB. 3.5.2.2.2 apresentam-se algumas informações cristalográficas das estruturas polimórficas da zircônia.

TABELA 3.5.2.2.1 – Valores dos raios iônicos (R) e diferença (D) entre o tamanho do cátion dopante e o do zircônio tetravalente <sup>60</sup>.

Elemento	R (Å)	D (%)
Zr <sup>4+</sup>	0,84	-
Ca <sup>2+</sup>	1,12	+33
Ce <sup>4+</sup>	0,97	+15
Mg <sup>2+</sup>	0,89	+6
Sc <sup>3+</sup>	0,87	+3,6
Sr <sup>2+</sup>	1,26	+5
Y <sup>3+</sup>	1,019	+21
Yb <sup>3+</sup>	1,125	+36
La <sup>3+</sup>	1,16	+38
Nd <sup>3+</sup>	1,109	+32
Pr <sup>3+</sup>	1,126	+34

TABELA 3.5.2.2.2 – Informações cristalográficas das estruturas polimórficas da zircônia<sup>63, 92</sup>.

Tipo de Estrutura	Monoclínica	Tetragonal	Cúbica
Grupo Espacial	P2 <sub>1</sub> /c	P4 <sub>2</sub> /nmc	Fm3m
Parâmetros de rede	a = 5,156 Å b = 5,191 Å  c = 5,304 Å β = 98,9°	Rede de face centrada: a = 5,094 Å c = 5,177 Å  Rede de corpo centrado: a = 3,64 Å c = 5,27 Å	a = 5,124 Å
Densidade (g.cm <sup>-3</sup> )	5,83	6,10	6,09

À medida que se estreita a diferença de raio iônico entre os cátions dopante e zircônio, uma menor quantidade de dopante é requerida, sendo o processo mais eficiente quanto à estabilização<sup>60</sup>. A solubilidade do dopante escolhido na rede cristalina da zircônia é uma importante característica quando da escolha do elemento estabilizador, já que sua solubilidade deve promover satisfatoriamente a imobilização do cátion via solução sólida<sup>60</sup>.

Para a estabilização da zircônia os óxidos de cério e ítrio, tem-se mostrado eficientes pois além de promoverem satisfatória estabilização de fases, apresenta ampla faixa de estabilização para as fases cúbica e tetragonal e, ainda, apresenta um relativo baixo custo se comparado aos demais óxidos de terras raras<sup>61</sup>.

A característica de maior destaque do diagrama de fases do sistema ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (FIG. 3.5.2.2.1), é a redução da temperatura apresentada para a transformação t→m, conforme é aumentado o teor de ítria, diferindo de outros sistemas existentes. Este fato possibilita melhor aplicabilidade destas cerâmicas uma vez que a aplicação é regida por essa temperatura de transformação<sup>62</sup>.

A estabilização da fase tetragonal, atingida com a adição de 3mol% de ítria à zircônia, promove o aumento da resistência mecânica e tenacidade à fratura dessas cerâmicas. Os mecanismos que explicam essas propriedades baseiam-se na formação de microtrincas e na transformação de fase induzida por tensão <sup>63</sup>.

A formação de microtrincas ocorre devido à presença de grãos de zircônia tetragonal na matriz, que se transformam para a fase monoclinica durante o resfriamento. Esta expansão induz um estado de tensão ao redor da partícula formando microtrincas que absorvem a energia da trinca que se propaga (Figura. 3.5.2.2.2) <sup>63</sup>.

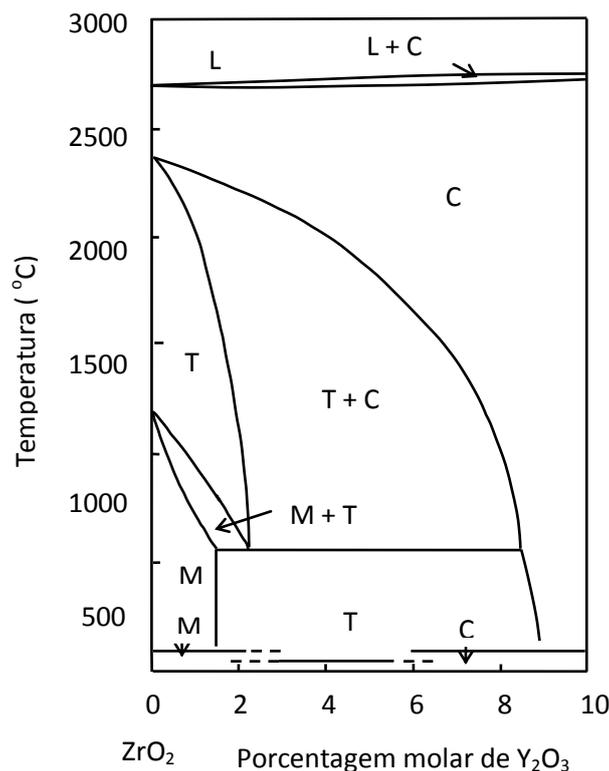


FIGURA 3.5.2.2.1 – Diagrama de fases para o sistema  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$  <sup>63</sup>.

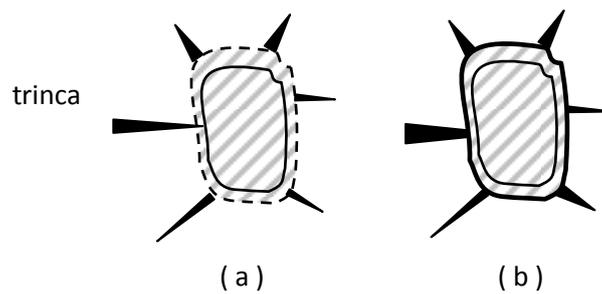


FIGURA 3.5.2.2.2 - Representação esquemática da *formação de microtrincas* ao redor de uma partícula de zircônia transformada (a) e a absorção da energia de uma trinca em propagação (b) <sup>63</sup>.

No mecanismo de transformação induzida por tensão, os grãos de zircônia tetragonal são submetidos à compressão pela matriz. Quando a trinca se propaga um campo de tensões induz a transformação para a fase monoclinica. O aumento de volume dos grãos e conseqüentemente a compressão da matriz, dificulta a propagação da trinca (FIG. 3.5.2.2.3) <sup>63</sup>.

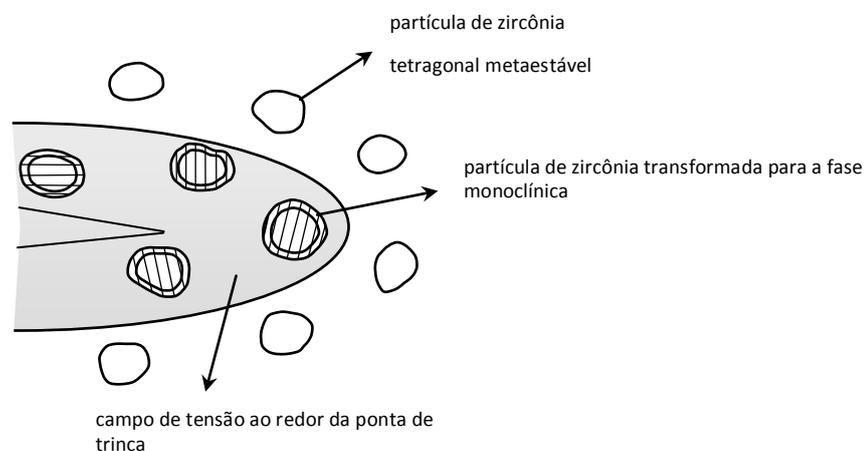


FIGURA 3.5.2.2.3 - Representação esquemática do mecanismo de transformação induzida por tensão <sup>63</sup>.

As propriedades mecânicas da zircônia estabilizada com ítria na fase tetragonal são dependentes de seu tamanho de grão <sup>64-65</sup>. Acima do tamanho de grão crítico ( $\sim 1\mu\text{m}$ ), a zircônia tetragonal estabilizada com ítria apresenta menor

estabilidade sendo mais suscetível à transformação espontânea  $t \rightarrow m$ . Em contrapartida, grãos com tamanho inferior à  $0,2\mu\text{m}$ , não permitem essa transformação, reduzindo assim a tenacidade do material <sup>64-65</sup>. Conseqüentemente, as condições de sinterização tem forte influência na estabilização e propriedades mecânicas do produto final, já que altas temperaturas e longos períodos de sinterização promovem um maior crescimento dos grãos <sup>64-65</sup>. Atualmente, o uso de temperaturas na faixa entre  $1350$  e  $1550^\circ\text{C}$  é recomendado na literatura, já que nesta larga faixa de temperatura foi verificada influencia sobre o tamanho de grão obtido além de maior previsibilidade quanto à estabilização da fase tetragonal da zircônia. Chevalier e colaboradores <sup>66</sup> demonstraram que a presença de fase cúbica na zircônia não é desejável quando a zircônia tem aplicação biomédica, sendo este fato consequência da desigual distribuição dos íons estabilizadores de ítrio. Enquanto os grãos da fase cúbica apresentam-se enriquecidos de ítrio, seus vizinhos presentes na fase tetragonal apresentam depleção com conseqüente diminuição da estabilidade.

As principais características das cerâmicas de zircônia estabilizada com ítria na fase tetragonal ( $\text{ZrO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3$ ), são: densidade ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ) =  $6,1$ ; tamanho médio de grãos  $< 0,5 \mu\text{m}$ ; microdureza (Vickers) entre  $1000$  e  $1300$  ( $\text{H}_v$ ); módulo de elasticidade ( $\text{GPa}$ ) =  $200$ ; resistência à curvatura ( $\text{MPa}$ ) =  $1200$  e resistência à fratura  $K_{\text{IC}}$  ( $\text{MPa}/\text{m}^{1/2}$ ) entre  $9$  e  $10$ . A rugosidade de superfície ( $R_a$ ) situa-se em um intervalo de  $0,08$ - $0,18\mu\text{m}$ . Estas características têm possibilitado a confecção de próteses fixas posteriores e a substancial redução na espessura de cobertura da cerâmica, aspectos de muito interesse quando se fala em prótese cerâmica livre de metal. Entretanto, devido à metaestabilidade da zircônia tetragonal, tratamentos superficiais prévios à cimentação adesiva, podem atuar como gatilho da transformação  $t \rightarrow m$  gerando assim, tensão compressiva na superfície, que apesar de aumentar a resistência à flexão afeta a estabilidade da fase presente aumentando a susceptibilidade ao envelhecimento <sup>67-68</sup>. O envelhecimento a baixas temperaturas da zircônia é um fenômeno recentemente documentado, notavelmente influenciado pela presença de água <sup>71-73</sup>. As conseqüências do

envelhecimento são múltiplas incluindo degradação superficial e microtrincas que podem comprometer a resistência do material.

À temperatura ambiente e com a adição de estabilizadores, a zircônia é obtida na fase metaestável tetragonal. O envelhecimento consiste na reversão desta fase metaestável para uma fase monoclinica mais estável. Resultados experimentais determinaram alguns parâmetros relevantes quanto à degradação de cerâmicas de zircônia, como: maior velocidade de degradação entre 200 e 300°C na presença de vapor d'água; ocorrência de maneira centrípeta; formação de micro e macrotrincas devido à alteração de volume proveniente da transformação  $t \rightarrow m$ ; menor tamanho de grão e maiores concentrações de dopantes retardam a transformação <sup>74</sup>.

Dentre os modelos químicos e mecânicos propostos para explicar o comportamento de envelhecimento das cerâmicas de Y-TZP, destacam-se o mecanismo de corrosão por tensão, onde a perda de resistência está associada ao crescimento lento de trincas de superfície já presentes no material pela corrosão por tensão em água, mecanismo esse exemplificado na FIG. 3.5.2.2.4. Outro modelo aceito, concordante com o anteriormente descrito, afirma que o crescimento da trinca é consequência da redução da energia de superfície pela atmosfera <sup>62, 75</sup>. Com a indução de transformação de fase gerada pelo envelhecimento, o retículo cristalino apresenta uma expansão reversível frente ao tratamento térmico, possivelmente relacionada a inclusão e exclusão de íons  $\text{OH}^-$ . Por apresentar menor carga e tamanho similar, quando comparado à íons  $\text{O}^{2-}$ , os íons  $\text{OH}^-$  migram mais rapidamente ocupando as vacâncias de oxigênio. Com base nesse argumento, outro mecanismo foi descrito tentando esclarecer o fenômeno de degradação em quatro etapas, conforme a FIG. 3.5.2.2.5. Com a confirmação da interação existente entre o vapor d'água e a ítria da solução sólida formando hidróxido de ítrio, demonstrou que a migração de ítrio para os contornos de grão, confere a essa região comportamento semelhante ao de um núcleo monoclinico, que no caso de crescer além do tamanho crítico devido à migração

adicional de ítrio, a transformação completa e espontânea do grão tetragonal ocorrerá. Levando em conta a lenta difusão do ítrio na zircônia, esta hipótese não é unânime <sup>18, 69-70</sup>.

Guo <sup>76</sup>, propôs em 1999 um mecanismo capaz de explicar satisfatoriamente as observações dos fenômenos presentes durante o mecanismo de degradação, sugerindo que a transformação t→m seja decorrente da formação de íons OH<sup>-</sup> na superfície eliminando as vacâncias de oxigênio. Considerando que existe uma concentração crítica mínima de vacâncias de oxigênio para estabilização da fase tetragonal, ocorre a transformação.

Dentre as várias maneiras de controle da transformação de fase tetragonal→monoclinica da zircônia estabilizada com ítria, existentes, as mais adequadas são a formação do compósito alumina-zircônia e a co-dopagem com com céria <sup>1, 22, 72, 77-78</sup>.

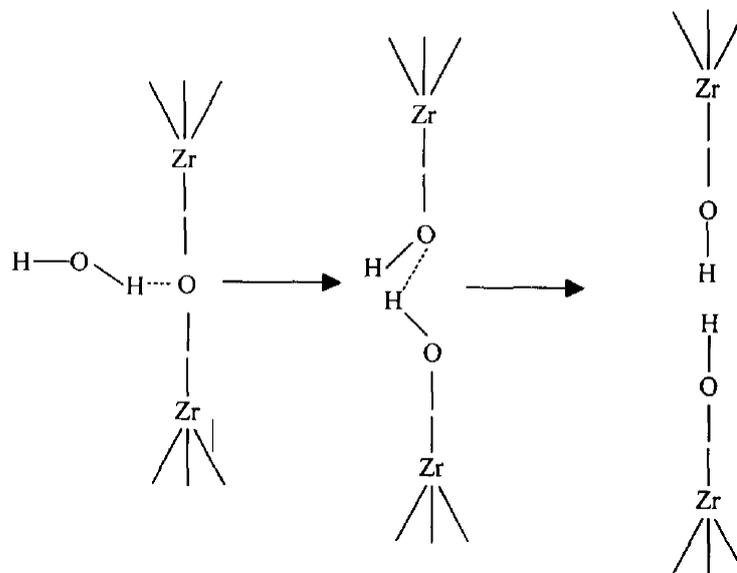


FIGURA 3.5.2.2.4 – Modelo desenvolvido por Sato e colaboradores para explicar o comportamento de degradação da Y-TZP <sup>75</sup>.

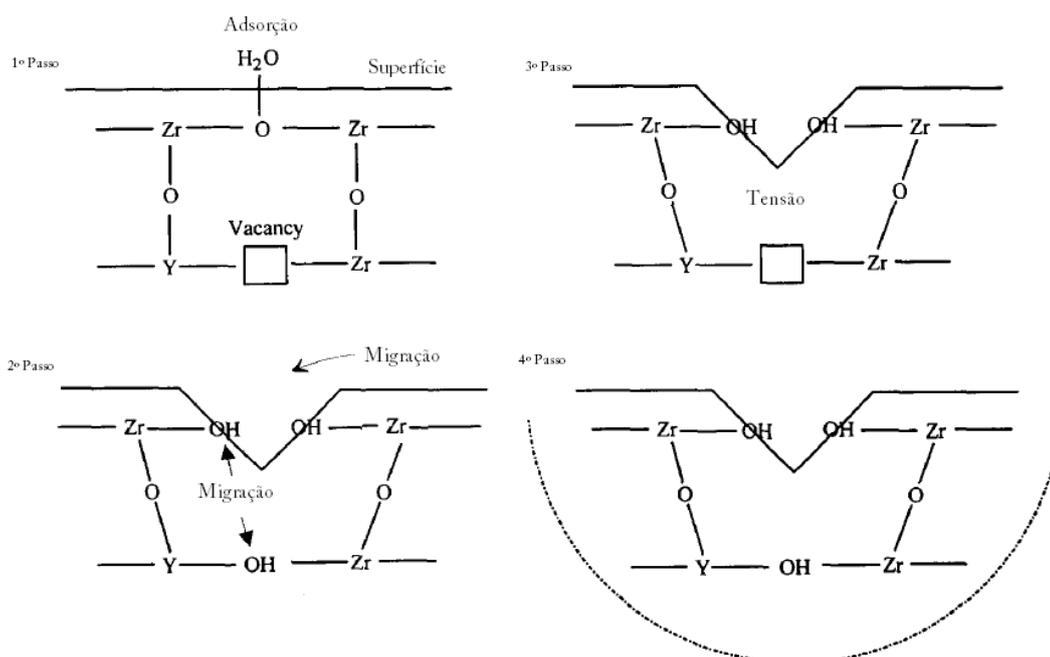


FIGURA 3.5.2.2.5 – Modelo de degradação a baixas temperaturas de cerâmicas do sistema zircônia-ítria, proposto por Yoshimura: (a) adsorção química da água na superfície; (b) formação de ligações  $Zr-OH$  e  $Y-OH$  na superfície, criando pontos de tensão; (c) acúmulo de tensões pela migração de íons  $OH^-$  na superfície e no retículo; e (d) nucleação da fase monoclinica nos grãos tetragonais, devido à área de deformação nucleada, causando a transformação  $t \rightarrow m$  e a formação de micro e macro trincas<sup>18</sup>.

### 3.5.2.3 Cerâmicas infiltradas por vidro

Este sistema cerâmico é composto por uma cerâmica de infraestrutura infiltrada por vidro e uma cerâmica de cobertura de porcelana feldspática. Inicialmente a infraestrutura é extremamente porosa e constituída de alumina, espinélio ou um compósito de alumina e zircônia. Esta infraestrutura porosa é infiltrada por vidro fundido de aluminoborossilicato de lantânio como fase de

reforço. Dentre as infraestruturas existentes, a à base de espinélio apresenta maior translucidez do que as contendo alumina<sup>79</sup>.

As principais propriedades das várias cerâmicas comerciais relativas ao sistema cerâmico Vita In-Ceram, são mostradas na TAB. 3.5.2.3.1, na qual também são apresentadas as propriedades das cerâmicas policristalinas. Na TAB. 3.6.2.3.2 são apresentadas as composições dos vidros para cada sistema.

O sistema *In-Ceram Alumina* é uma infraestrutura constituída por uma fase cristalina de alumina (75% em massa) e uma fase vítrea (25%). A conformação deste material é realizada por colagem de barbotinas a partir de uma suspensão de alumina. Após secagem, a peça é pré-sinterizada por 10 horas a 1120° C. Na etapa seguinte, a infraestrutura resultante, que apresenta baixa resistência mecânica (6-10 MPa) devido à estrutura porosa, é infiltrada por vidro de lantânio aluminoborossilicato a 1100° C, por 4 a 6 horas<sup>13, 40</sup>. Garante-se, desta forma, a obtenção de uma cerâmica de alta densidade, com baixas taxas de retração e valores de resistência à flexão entre 300-600 MPa, em temperaturas relativamente baixas de processamento<sup>6, 80-81</sup>.

O sistema *In-Ceram Zirconia* é constituído por um menor teor de alumina (67% em massa), compensado pela adição de zircônia tetragonal estabilizada com 12 mol% de céria, proporcionando uma aumento na resistência do material à propagação de trincas, e valores de resistência à flexão da ordem de 700 MPa<sup>13, 40</sup>. As condições de processamento da infra-estrutura e de infiltração da fase vítrea segue o mesmo procedimento do *In-Ceram Alumina*.

TABELA. 3.5.2.3.1 – Resumo das principais propriedades das cerâmicas odontológicas comerciais relativas ao sistema Vita In-Ceram<sup>41</sup>.

Propriedades químicas e físicas	Cerâmicas infiltradas por fase vítrea			Cerâmicas policristalinas	
	Espinélio	Alumina	Zircônia	Alumina	Zircônia
<b>Composição da fase cristalina (% em massa)</b>	100% MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	100% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	67% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 33% Ce-TZP	100% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	100% Y-TZP <3% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> < 1% SiO <sub>2</sub>
<b>Composição final da cerâmica (% em massa)</b>	78%MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 22% fase vítrea	75%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 25% fase vítrea	56% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 24% Ce-TZP 20% fase vítrea		
<b>Densidade da cerâmica (g.cm<sup>-3</sup>)</b>	3,57	3,84	4,24	3,94	6,05
<b>Resistência à flexão (MPa)</b>	400	500	600	>500	>900
<b>Tenacidade à fratura (MPa.m<sup>-1/2</sup>)</b>	2,7	3,9	4,4	3,5	5,9
<b>Módulo de Young (GPa)</b>	185	280	258	380	210
<b>Coefficiente de expansão térmica (20-500°C) 10<sup>-6</sup> K<sup>-1</sup></b>	7,7	7,4	7,8	7,3	10,5
<b>Solubilidade química (ISO 6872) µg.cm<sup>-2</sup></b>	1025	1115	1118	<20	<20

A alumina e os cristais de espinélio limitam a propagação de trincas, enquanto a infiltração de vidro reduz a porosidade, chegando a exibir resistência a flexão de 450 MPa, no caso do sistema contendo alumina. Devido à densidade e lisura superficial atingida, o fabricante recomenda o tratamento da superfície por jateamento com sílica e sua cimentação com um cimento resinoso, afim de proporcionar capacidade de adesão à peça cerâmica e excelente adaptação marginal, associados a alta estética propiciada pelo sistema<sup>79</sup>. Apresentam-se na TAB. 3.5.2.3.3 as frações volumétricas que compõem as cerâmicas à base de

alumina e zircônia infiltradas com vidro de aluminoborossilicato de lantânio, conformadas por colagem de barbotinas e prensagem<sup>46, 53</sup>.

TABELA. 3.5.2.3.2 - Composição das fases vítreas relativas ao sistema Vita In-Ceram<sup>41</sup>.

<i>Cerâmica</i>	Composição (% em massa)										
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CeO <sub>2</sub>	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub>
Espinélio	16-20	14-19	10-14	4-8	3-7	—	2-4	27-33	—	8-12	—
Alumina	14-17	14-17	12-15	3-5	—	2-4	—	39-48	2-5	—	—
Zircônia	14-18	14-18	11-15	2-7	—	4-8	—	25-30	6-10	2-6	1-4

TABELA 3.5.2.3.3 - Frações volumétricas das fases e porosidade que compõem as cerâmicas à base de alumina e zircônia com infiltração de fase vítrea conformadas por colagem de barbotinas e prensagem<sup>46, 53</sup>.

Constituinte	Fração volumétrica (%)			
	IA colagem	IA prensagem	IZ colagem	IZ prensagem
Alumina	68,0 ± 2,1	67,0 ± 1,9	33,8 ± 1,2	35,5 ± 1,7
Zircônia	—	—	34,0 ± 1,5	32,2 ± 1,2
Fase vítrea	27,0 ± 1,7	29,0 ± 2,0	23,0 ± 0,9	21,5 ± 0,7
Porosidade	5,0 ± 1,1	4,0 ± 0,9	8,0 ± 1,1	11,0 ± 1,3

IA = In-Ceram Alumina (Vita-Zahnfabrik) IZ = In-Ceram Zirconia (Vita-Zahnfabrik)

### 3.6 Tratamento de superfície da infraestrutura cerâmica

Para o sucesso clínico de restaurações dentais totalmente cerâmicas, é necessário que haja adesão confiável entre a superfície interna da infraestrutura cerâmica, o agente cimentante e superfície dentária a ser reabilitada. Neste sentido, sistemas de cimentação à base de resina, conhecidos comercialmente como cimentos resinosos, têm sido indicados. A superfície interna da restauração em cerâmica deve ser susceptível a um tratamento de superfície que promova retenções micromecânicas. O procedimento usual para o sistema à base de dissilicato de lítio (IPS Empress), tem sido o condicionamento com ácido fluorídrico a 10% por 20 segundos, seguido da silanização. O condicionamento ácido promove irregularidades na superfície cerâmica desse sistema pela dissolução seletiva dos cristais de leucita e da matriz vítrea<sup>84</sup>.

Atualmente, o processo de união das cerâmicas feldspáticas (à base de sílica e com baixo teor de alumina), aos sistemas adesivos para cimentação (agente de união e cimentos resinosos), parece estar bem estabelecido, visto que a união é proporcionada pelo condicionamento com ácido fluorídrico, potencializada pelo agente silano. Ambos têm a propriedade de aumentar a molhabilidade do cimento, facilitando o contato desses cimentos na superfície cerâmica. Além disso, o silano desempenha função de ligação entre a sílica contida na cerâmica e a matriz orgânica dos cimentos resinosos através de uniões siloxanas<sup>84-87</sup>. A adesão de compostos resinosos a cerâmicas para infraestrutura, à base de feldspato, leucita ou dissilicato de lítio é realizada através de ataque superficial com ácido hidrofúorídrico. O ácido hidrofúorídrico ataca a fase vítrea criando uma superfície retentiva para que ocorra adesão micro mecânica enquanto o silano promove adesão química entre a sílica presente na infraestrutura cerâmica e os radicais metacrilato do cimento resinoso<sup>88</sup>.

O condicionamento com ácido fluorídrico ou sulfúrico, assim como a silanização, não têm sido eficazes em proporcionar união entre cerâmicas aluminizadas com baixo teor de sílica aos cimentos resinosos. Estudos têm comprovado esta ineficácia, a curto e longo prazo, pela incapacidade desses ácidos degradarem a superfície compacta da cerâmica com alto conteúdo de alumina<sup>84-87</sup>. De fato, a melhora das propriedades mecânicas pelo aumento do conteúdo cristalino e redução do conteúdo vítreo, resulta numa cerâmica ácida-resistente e, qualquer tipo de tratamento ácido produz mudanças superficiais insuficientes para uma adequada adesão ao substrato dental<sup>89</sup>.

O jateamento com sílica ou silicatização, é um tratamento de superfície promissor de cerâmicas aluminizadas<sup>90-91</sup>. Uma análise crítica dos trabalhos científicos já realizados indica que os métodos de ensaio para avaliar a resistência de união, cimento-infraestrutura, especialmente o de cisalhamento, apresentam limitações inerentes ao próprio ensaio, colocando em dúvida seus resultados<sup>84-88</sup>. Assim, fundamentando-se na literatura científica, pode-se afirmar que, hoje, o ensaio de microtração é o mais indicado para avaliar a resistência de união cimento/cerâmica, uma vez que a área solicitada durante o ensaio é bastante reduzida<sup>84-88</sup>.

A adesão de compostos resinosos a cerâmicas para infraestrutura, à base de feldspato, leucita ou dissilicato de lítio é realizada através de ataque superficial com ácido hidrofluorídrico. O ácido hidrofluorídrico ataca a fase vítrea criando uma superfície retentiva para que ocorra adesão micro mecânica enquanto o silano promove adesão química entre a sílica presente na infraestrutura cerâmica e os radicais metacrilato do cimento resinoso<sup>88</sup>.

A habilidade de adesão a múltiplos substratos, a alta resistência mecânica, a insolubilidade em meio oral e seu potencial para mimetizar as cores, fazem dos cimentos resinosos materiais adequados para a cimentação de restaurações

estéticas livres de metal. São úteis em situações em que as formas de retenção e resistência adequadas dos preparos dentais foram perdidas. Sua técnica de trabalho é bastante sensível e requer cuidado especial por parte do profissional <sup>84</sup>.

Os cimentos resinosos adesivos são normalmente resinas de diacrilato com 20-80% de partículas inorgânicas de vidro, a maioria delas com menos de 1,0 µm de tamanho. Os cimentos resinosos convencionais possuem em sua composição básica o bisfenol glicidil metacrilato (BIS-GMA); já os cimentos denominados MDP-modificados possuem em sua composição monômeros ácidos fosfatados do tipo 10-Metacriloxidecil dihidrogenio fosfato (MDP) ou 13-Metacriloxidecil dihidrogenio fosfato (META13). Os cimentos resinosos fotoativados tem como principal vantagem a fácil utilização e o controle do tempo de trabalho pelo profissional, enquanto o cimento quimicamente ativado sofre uma polimerização mais homogênea, que ocorre também em áreas de pobre acesso à luz para a fotopolimerização. No entanto, alguns trabalhos têm mostrado que os cimentos ativados foto e quimicamente (tipo *dual*) são mais eficientes que os quimicamente ativados. A busca de uma união verdadeiramente adesiva entre um material restaurador e um substrato passa, necessariamente, pela realização de um ensaio que teste a resistência mecânica dessa propriedade. O teste de microtração foi introduzido por Sano et al. <sup>84</sup>, que justificaram sua validade por ser uma metodologia que provê áreas adesivas menores, relacionadas a valores adesivos mais altos <sup>84</sup>.

## 4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

### 4.1. Síntese e processamento cerâmico

Os pós à base de alumina e zircônia estabilizada, cujas composições são apresentadas na TAB. 4.1.1, foram preparados pela rota de coprecipitação de hidróxidos<sup>77-78</sup>, em meio amoniacal, empregando-se as seguintes matérias-primas:

- solução de oxiclreto de zircônio, obtida pela dissolução do hidróxido de zircônio com pureza 99,5% em massa de  $ZrO_2 + HfO_2$ , produzido no IPEN;
- cloreto de ítrio, obtido por dissolução do respectivo óxido, com pureza superior a 99,9% em massa, de procedência Aldrich; e
- Cloreto de alumínio hexaidratado grau PA.

TABELA 4.1.1: Composição dos pós à base de alumina e zircônia, sintetizados pela rota de coprecipitação de hidróxidos.

Código da amostra	Composição (% em massa)	
	$Al_2O_3$	Y-TZP
AL	100	—
ALZ3Y	70	30
Z3Y	—	100

**AL:** alumina

**ALZ3Y:** compósito alumina-zircônia estabilizada com 3mol% de ítria

**Z3Y:** zircônia estabilizada com 3 mol% de ítria;

A precipitação do hidróxido de alumínio e a coprecipitação dos hidróxidos mistos de zircônio-ítrio e alumínio-zircônio-ítrio, foram realizadas com hidróxido de amônio 3 molar, fixando-se a concentração de óxidos totais na solução de partida em  $35\text{g.L}^{-1}$ . A solução contendo os íons metálicos foi pulverizada no agente precipitante, fixando-se o pH em 10.

Os precipitados obtidos foram lavados em duas etapas: primeiramente com água para eliminação de íons cloreto até apresentar-se negativo frente a teste realizado com nitrato de prata ( $\text{AgNO}_3$ ); em um segundo momento, os precipitados foram lavados com etanol para eliminação de aglomerados fortes. Ainda para esta última finalidade, foi realizado um tratamento dos precipitados por destilação azeotrópica, utilizando-se butanol como solvente orgânico, visando a formação de um azeótropo negativo com ponto de ebulição com a água de  $92^\circ\text{C}$ . A evaporação do butanol remanescente ocorre a  $117^\circ\text{C}$ . Uma vez removida a água para a secagem do precipitado inibi-se a formação de aglomerados fortes derivados de interações do tipo ponte de hidrogênio ou ainda devido ao acúmulo de estática, com temperatura de ebulição mais elevada<sup>93</sup>.

Após secagem a  $80^\circ\text{C}$  por 24 horas e calcinação a  $800^\circ\text{C}$ , visando a redução do tamanho médio dos aglomerados, os pós foram submetidos à moagem em etanol por 15 horas, em moinho de bolas, e secagem em estufa a  $80^\circ\text{C}$  por 24 horas. Para atingir a densidade requerida para a infiltração de fase vítrea no corpo cerâmico (70% DT), a amostra de pó Z3Y também foi calcinada a  $950^\circ\text{C}$  e a amostra AL a  $1200^\circ\text{C}$ , esta última seguida de moagem em moinho de alta energia por 15 horas, designada amostra AL- $\alpha$ .

A conformação dos pós, na forma de pastilhas de 10mm de diâmetro, foi realizada por prensagem uniaxial (50MPa). Por sua vez, a pré-sinterização do corpo a verde foi realizada na faixa de temperatura entre  $950$  e  $1300^\circ\text{C}$ , com

taxas de aquecimento até 800°C de 10°C/min e acima de 800°C até a temperatura de patamar, onde permaneceram por 1 e 2 horas, de 5°C/min. Para estudo comparativo a amostra de zircônia dopada com ítria e a amostra contendo alumina em sua composição foram, respectivamente, também sinterizadas a 1500°C e 1650°C, por 1 hora visando a preparação de corpos cerâmicos de elevada densidade.

A fase vítrea para infiltração no corpo cerâmico poroso, cuja composição é apresentada na TAB. 4.1.2, foi preparada por mistura de óxidos em moinho de bolas e meios de moagem de alumina, tratamento térmico a 1250°C seguindo a mesma taxa empregada na pré sinterização com patamar de 2 horas, e moagem das fritas obtidas em moinho de bolas com meios de moagem de alumina seguida de desagregação em almofariz de ágata. A infiltração no corpo cerâmico pré-sinterizado foi realizada entre 1100 e 1400°C variando-se o tempo de patamar em 1, 2, 3 e 4 horas. Para efeito comparativo, foram obtidos, por mistura de pós, compósitos contendo o pó cerâmico juntamente com o vítreo, que então foram prensados e submetidos a sinterização na faixa de 1100 a 1300°C por períodos de 1 a 2 horas. A codificação das amostras preparadas é descrita na TAB. 4.1.3.

TABELA 4.1.2 - Composição da fase vítrea utilizada para infiltração no corpo poroso de alumina, zircônia estabilizada e compósito alumina-zircônia.

Composição dos óxidos constituintes (% em massa)						
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	CaO	CeO <sub>2</sub>
40	20	15	15	3	4	3

TABELA 4.1.3 – Codificação das amostras cerâmicas à base de alumina e zircônia contendo fase vítrea de alumínioborossilicato de lantânio, preparadas neste trabalho.

Código da amostra	Processo de impregnação da fase vítrea
AL (i)	Infiltração no corpo cerâmico pré-sinterizado por tratamento térmico
Z3Y (i)	
ALZ3Y (i)	
V - AL (m)	Mistura de pós e sinterização (75% de fase cristalina e 25% de fase vítrea)*
V- Z3Y (m)	
V - ALZ3Y (m)	

\* cálculo baseado nos dados de fração volumétrica divulgados por Guazzato et al <sup>53</sup>.

O procedimento experimental, acima descrito, é apresentado de forma esquemática no fluxograma da figura 4.1.1, que também inclui a etapa de infiltração da fase vítrea e as técnicas de caracterização empregadas.

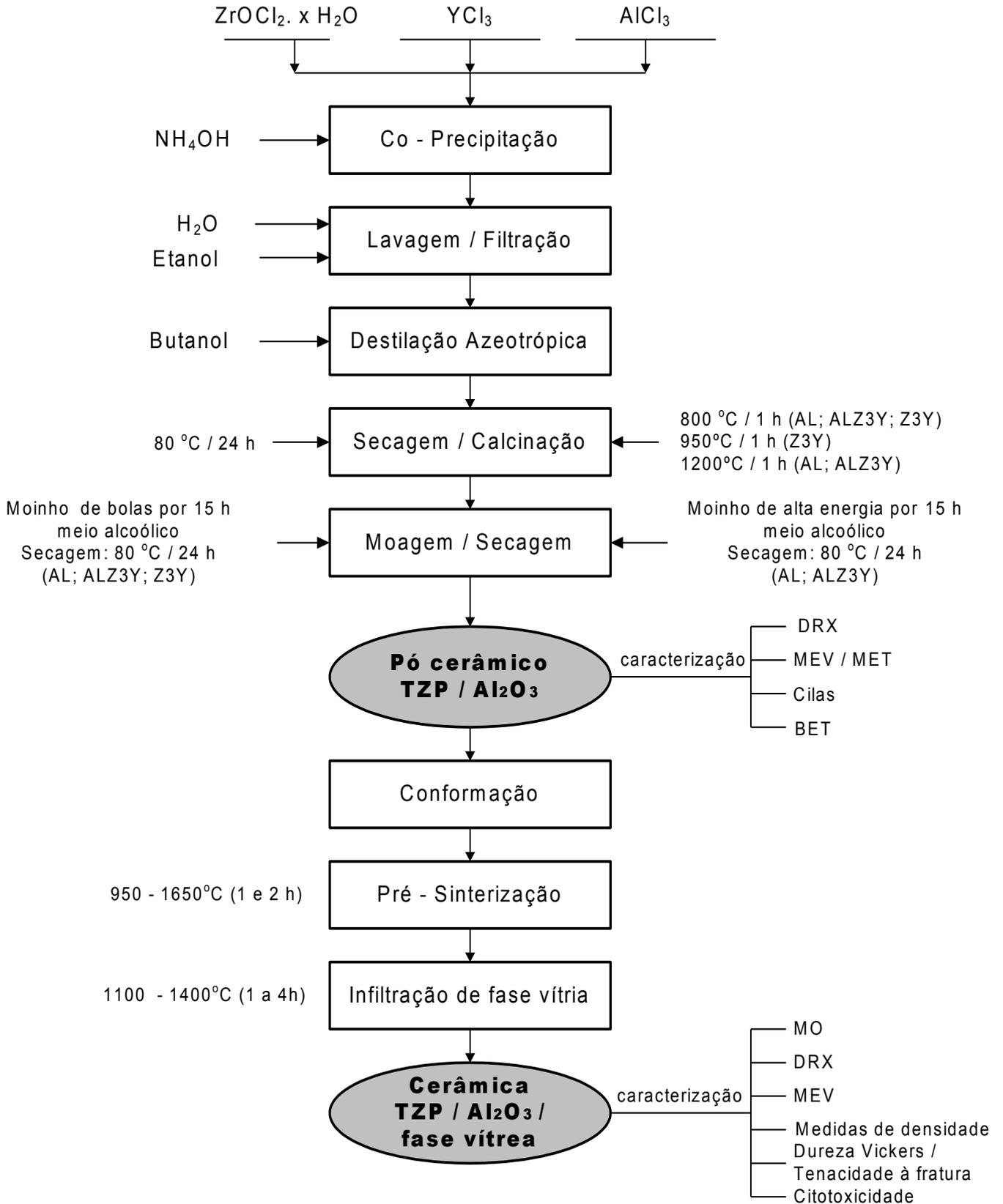


Figura 4.1.1 - Fluxograma esquemático da metodologia adotada para síntese, processamento e caracterização das cerâmicas à base de alumina e zircônia com infiltração de fase vítrea.

## 4.2 Caracterização dos pós

Os hidróxidos coprecipitados e submetidos à secagem foram caracterizados por análise termogravimétrica e térmica diferencial (Setaram Instrumentations, LABSYS™ TMA e TGDTA), para observação do comportamento de desidratação e cristalização dos óxidos.

A caracterização química e física dos pós calcinados e moídos foi realizada empregando-se as seguintes técnicas:

- **Difração de raios X** (Rigaku, mod. Multiflex), utilizando radiação Cu/ $\alpha$  e monocromador de grafite, para análise das fases cristalinas formadas;

- **Espalhamento a laser** (Cilas Granulometer, mod. 1064), para determinação da distribuição granulométrica dos aglomerados;

- **Adsorção gasosa (B.E.T)** (BET Quantachrome, Nova 1200), para medidas de área de superfície específica;

- **Microscopia eletrônica de varredura** (Phillips, mod. XL30), para observação da forma das partículas e dos aglomerados;

- **Microscopia eletrônica de transmissão** (Jeol, mod. JEM 2100), para observação da dimensão das partículas.

#### **4.3 Caracterização do corpo cerâmico a verde**

As amostras compactadas uniaxialmente (50MPa) em matriz de 7,0mm de diâmetro foram analisadas por dilatométrica (Setaram Instrumentations, LABSYS™ TMA). Os ensaios foram realizados até temperatura de 1400°C, empregando-se taxa de aquecimento de 10°C/min, em ar atmosférico.

#### **4.4 Caracterização dos corpos cerâmicos pré sinterizados e infiltrados por vidro**

Para caracterização das amostras sinterizadas foram realizadas as seguintes análises e ensaios:

- **Densidade aparente** baseada no princípio de Archimedes;

Utilizando-se da equação 4.4.1, foram obtidas as medidas de densidade aparente dos compactos sinterizados e infiltrados por vidro:

$$\rho_{\text{amostra}} = \frac{M_s \times \rho_{\text{água}}}{M_u - M_i} \quad (\text{Eq. 4.4.1})$$

Onde,

$\rho$  = densidade (g.cm<sup>-3</sup>)

$M_s$ ,  $M_u$  e  $M_i$  = massa da amostra seca, úmida e imersa, respectivamente (g).

Para determinação da densidade teórica do compósito alumina-zircônia, foi utilizada a regra das misturas (Eq. 4.4.2), já que os resultados obtidos nessa técnica apresentam boa correlação com dados experimentais.

$$\rho_{\text{compósito}} = (\rho_a \cdot X_a) + (\rho_b \cdot X_b) \quad (\text{Eq. 4.4.2})$$

Onde,

$\rho_{\text{compósito}}$  = densidade teórica do compósito ( $\text{g.cm}^{-3}$ );

$\rho_a$  = densidade teórica do óxido A;

$X_a$  = fração volumétrica do óxido A;

$\rho_b$  = densidade teórica do óxido B;

$X_b$  = fração volumétrica do óxido B.

- **Difração de raios X** (Rigaku, mod. Multiflex), utilizando radiação  $\text{Cu}/\alpha$  e monocromador de grafite, para análise das fases cristalinas formadas;

- **Microscopia eletrônica de varredura** (Phillips, mod. XL30), para análise microestrutural das superfícies de fratura das cerâmicas pré-sinterizadas e das superfícies polidas das cerâmicas com incorporação de fase vítrea. Nessas amostras também foram realizadas análise semi-quantitativa dos elementos químicos presentes por espectroscopia de energia dispersiva (*EDS*);

- **Dureza e tenacidade à fratura** (MicroVickers RS 5112,5114, Buehler);

As medidas de dureza e dimensões das trincas das amostras com incorporação de fase vítrea, cujo corpo a verde foi conformado em matriz de 10 mm, foram realizadas por testes de impressão Vickers. A preparação das amostras incluiu o corte no eixo longitudinal com disco adiamantado, embutimento em baquelite e polimento com pasta de diamante de granulometria 15, 6 e  $1\mu\text{m}$ . A

força aplicada pelo indentador foi determinada por testes na faixa de 10 a 100 N para as cerâmicas preparadas no presente trabalho.

A dureza do material foi calculada de acordo com a seguinte equação 4.4.3<sup>94</sup>.

$$H_v = \frac{\alpha \cdot P}{d^2} \quad (\text{Eq. 4.4.3})$$

Onde,

$H_v$  = dureza Vickers (GPa);

$P$  = força aplicada (N);

$d$  = comprimento da diagonal da impressão (m);

e  $\alpha = 1,8544$  (penetrador de diamante piramidal - ângulo de inclinação de  $136^\circ$ ).

A determinação da tenacidade à fratura ( $K_{IC}$ ) foi realizada empregando-se a equação de Evans (Eq. 4.4.4) normalizada por Ponton e Rawlings<sup>95-96</sup>, a qual é adequada para trincas do tipo *radial-mediana*, observadas nas amostras avaliadas. As representações esquemáticas dos possíveis tipos de trincas observadas nos materiais cerâmicos são apresentadas na FIG. 4.4.1. As trincas do tipo *Palmqvist* geralmente são obtidas em materiais que apresentam tenacidade à fratura elevada (caso das cerâmicas TZP), quando a força aplicada for relativamente baixa, enquanto as do tipo *radial-mediana* são observadas em materiais relativamente mais frágeis. A identificação do tipo de trinca é realizada pela observação da indentação em microscópio ótico, após rápido polimento com suspensão de granulometria de  $1\mu\text{m}$ . As trincas do tipo *radial-mediana* diminuem de tamanho, mas não se separam do vértice da indentação, diferenciando-se das trincas *Palmqvist*.

$$K_{IC} = 1,0824 \frac{P}{c^{3/2}} \quad (\text{Eq.4.4.4})$$

Onde,

$K_{IC}$  = tenacidade à fratura ( MPa.m<sup>1/2</sup> );

P = força aplicada (N);

a = comprimento da semidiagonal de impressão (m);

l = comprimento da trinca (m); e c = a + l (m)

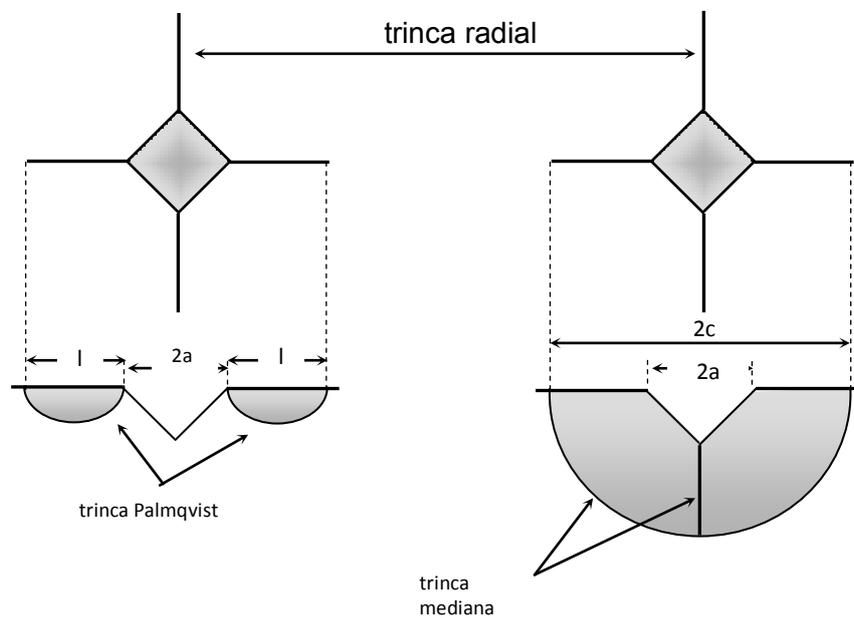


FIGURA 4.4.1 - Desenho esquemático das trincas tipo *Palmqvist* e *radial-mediana*

- **Microscopia óptica** (Leica DM IRM), para obtenção das imagens das impressões e das trincas após ensaio de dureza Vickers.

**- Ensaio de citotoxicidade**

A avaliação da citotoxicidade das amostras V-AL(m), V-Z3Y(m) e V-ALZ3Y(m), preparadas por mistura de pós, foi realizado *in vitro* com base no procedimento descrito na norma ISO 10993-5<sup>97</sup>. Utilizou-se como controle positivo uma solução fenólica a 0,3% e como negativo um pó cerâmico de alumina de alta pureza. Os extratos das amostras cerâmicas previamente esterilizadas (radiação gama 25 kGY) foram mantidos em contato com meio de cultura RPMI 1640 por 48 h em estufa a 37°C e com atmosfera úmida de 5% de CO<sub>2</sub>. A análise espectrofotométrica foi conduzida em uma microplaca de cultura celular contendo diluições crescentes (6,25; 12,5; 25; 50; 100%) do extrato dos materiais, os materiais de controle e a suspensão de células de ovário de hamster chinês (CHO-K1) nos poços. Feito isso, foi realizada a incubação a 37° C da microplaca sob atmosfera úmida de 5% de CO<sub>2</sub>. Decorridas 72 h a mistura de corantes foi adicionada aos poços testes para avaliação da viabilidade celular.

## **5. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

A apresentação e discussão dos resultados obtidos no presente trabalho foi dividida em três etapas, iniciando-se pela caracterização dos pós à base de alumina e zircônia sintetizados por coprecipitação de hidróxidos e submetidos a diferentes condições de calcinação e moagem. Utilizando-se esses pós, estudou-se a sinterabilidade dos mesmos com o objetivo de se produzir uma matriz porosa com densidade correspondente a 70% em relação à densidade teórica. Na terceira fase da pesquisa realizou-se a impregnação da fase vítrea de aluminoborossilicato de lantânio utilizando-se as técnicas de infiltração e mistura de pós. As amostras obtidas foram avaliadas quanto à integridade estrutural, microestrutura, densidade aparente, dureza, tenacidade à fratura e citotoxicidade.

### **5.1. Caracterização dos hidróxidos secos**

Os pós sintetizados pela rota de coprecipitação e secos em estufa à 80°C por 24 horas, foram caracterizados por análise termogravimétrica (TG) e análise térmica diferencial (ATD). As curvas de TG e ATD dos hidróxidos secos AL, ALZ3Y e Z3Y são apresentadas, respectivamente, nas FIG. 5.1.1.a e 5.1.1.b. Na faixa de temperatura de 35 a 200°C, observa-se considerável perda de massa, tanto para o compósito, quanto para os hidróxidos de alumínio e de zircônio coprecipitado com ítrio, provavelmente correspondente à perda de água residual e/ou solventes orgânicos utilizados durante a síntese e processamento dos pós cerâmicos. Os picos exotérmicos, os quais são claramente definidos para as amostras Z3Y e ALZ3Y, são atribuídos à cristalização dos hidróxidos a óxidos, enquanto o pico endotérmico característico para a amostra AL, possivelmente é atribuído a liberação de água livre e de hidratação (Fig. 5.1.1.b). Em temperaturas superiores a 600°C nota-se que a perda de massa torna-se consideravelmente menor.

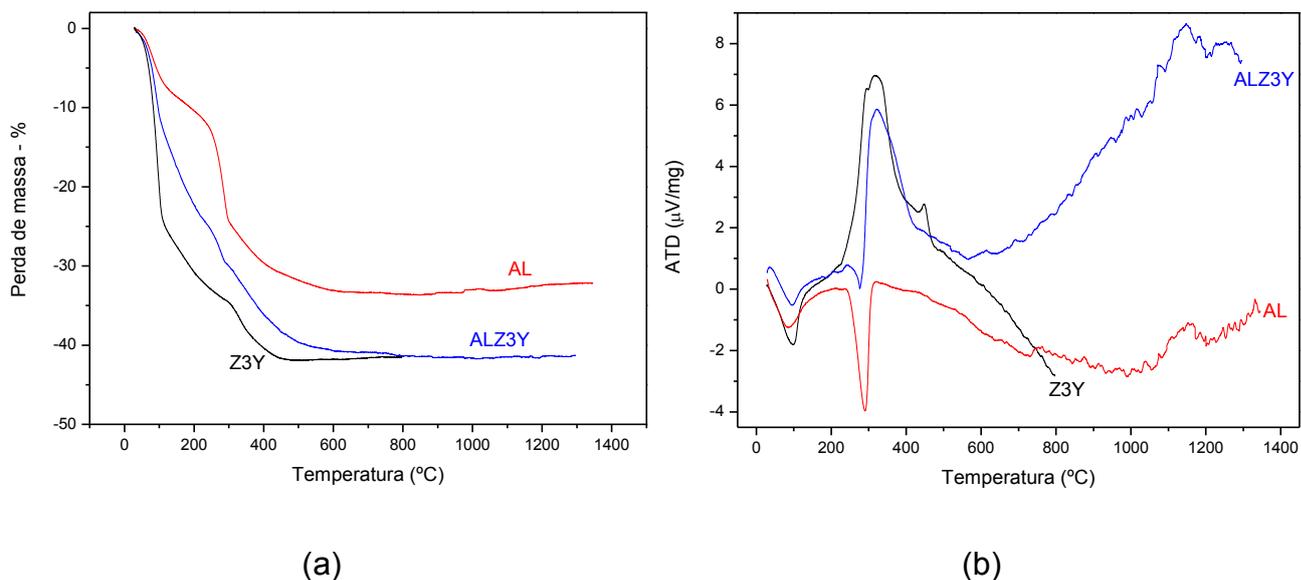


FIGURA 5.1.1 – Curvas TG (a) e DTA (b), dos hidróxidos secos de alumínio, de zircônio coprecipitado com ítrio e de alumínio coprecipitado com zircônio e ítrio

## 5.2. Caracterização dos pós cerâmicos calcinados

Após síntese e calcinação a 800 e 1200°C, os pós cerâmicos foram submetidos à análise de adsorção gasosa para determinação da área superficial específica. Os valores obtidos, apresentados na TAB. 5.2.1, evidenciam que a reatividade dos pós de alumina, diminuiu drasticamente com o aumento da temperatura de calcinação (800 e 1200°C, respectivamente para as amostras AL e AL- $\alpha$ ), indicando que a amostra comercial ICA (*In-Ceram*® alumina) tem em sua composição a  $\alpha$ -alumina. Fixando-se a temperatura de calcinação em 800°C, caso das demais amostras, verifica-se que a presença de alumina eleva consideravelmente a área específica dos pós. Esse comportamento já havia sido observado em trabalhos anteriores realizados por Garcia et al.<sup>93</sup>.

Observando as curvas de distribuição granulométrica apresentadas na FIG. 5.2.1, verifica-se que o tamanho médio dos aglomerados, que constituem o pó, situa-se entre 1 e 4 $\mu$ m.

TABELA 5.2.1 – Área superficial específica dos pós sintetizados à base de alumina e zircônia calcinados a 800°C por 1 hora e 1200°C (amostra AL- $\alpha$ ) e de procedência comercial (amostra ICA)

Código das amostras	Temperatura/Tempo de Calцинаção	Área Superficial Específica (m <sup>2</sup> /g)
AL	800°C/1h	140,8
AL- $\alpha$	1200°C/1h	4,5
AL-Z3Y	800°C/1h	162,5
Z3Y	800°C/1h	66,6
ICA	Comercial	2,4

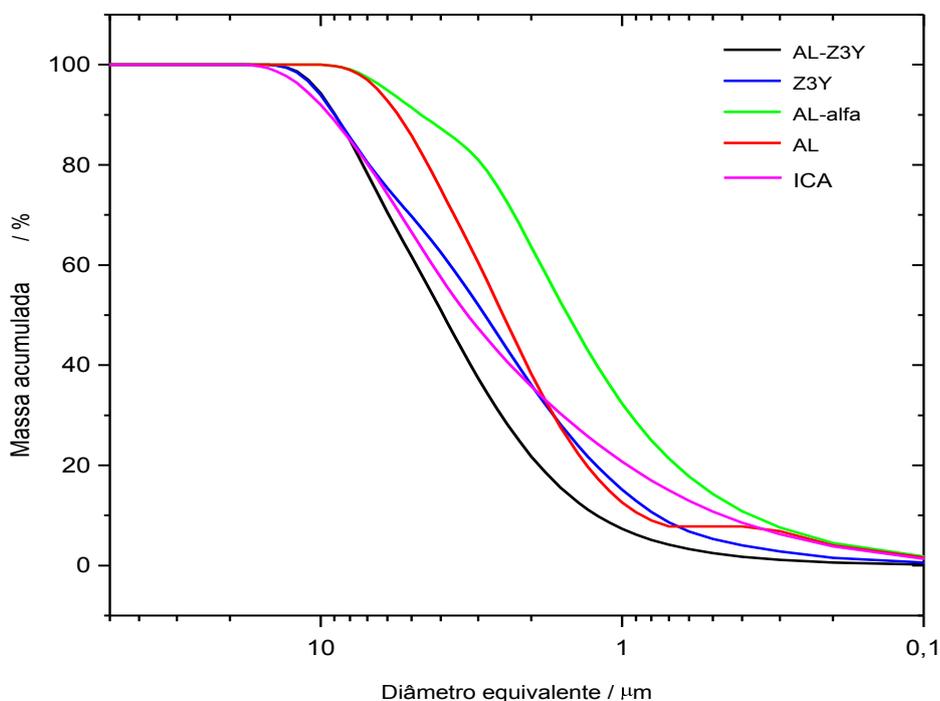
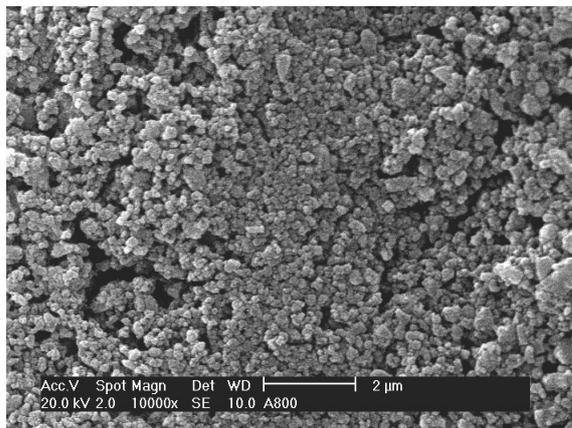
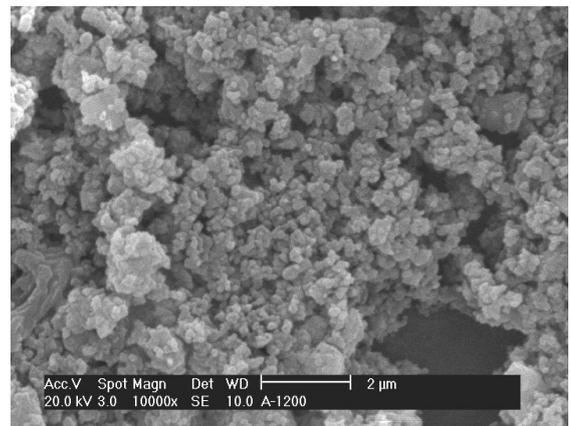


FIGURA 5.2.1 – Distribuição de tamanho de aglomerados dos pós sintetizados à base de alumina e zircônia e de procedência comercial (ICA).

Menores valores de tamanho médio de aglomerados foram observados para os pós de alumina calcinados a 800°C (amostra AL), seguida da alumina calcinada a 1200°C (AL -  $\alpha$ ). Conforme observado nas micrografias da FIG. 5.2.3., os aglomerados relativos aos compósitos de alumina e aos pós de zircônia estabilizada são de maior tamanho, embora também constituídos por partículas de pequena dimensão.

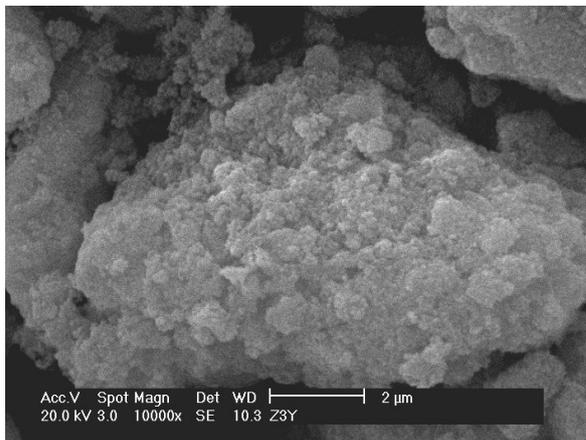


(a)

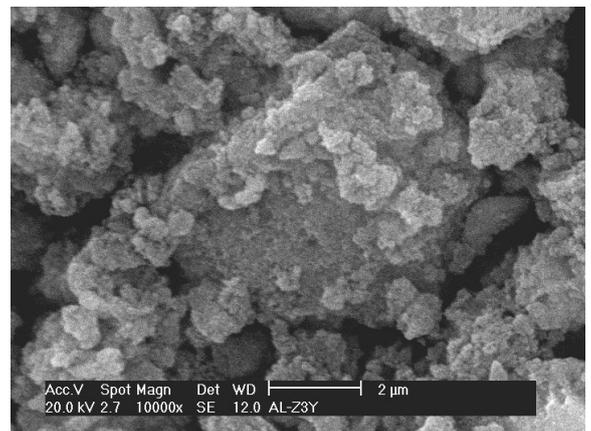


(b)

FIGURA 5.2.2 – Micrografias, obtidas por MEV, de pós de alumina calcinados por 1 hora em diferentes temperaturas: (a) 800°C; (b) 1200°C.



(a)



(b)

FIGURA 5.2.3. – Micrografias, obtidas por MEV, de pós de zircônia estabilizada com ítria (a) e apresentando 70% em massa de alumina na composição (b).

Na FIG. 5.2.4 são apresentadas as micrografias dos pós sintetizados, obtidas por microscopia eletrônica de transmissão.

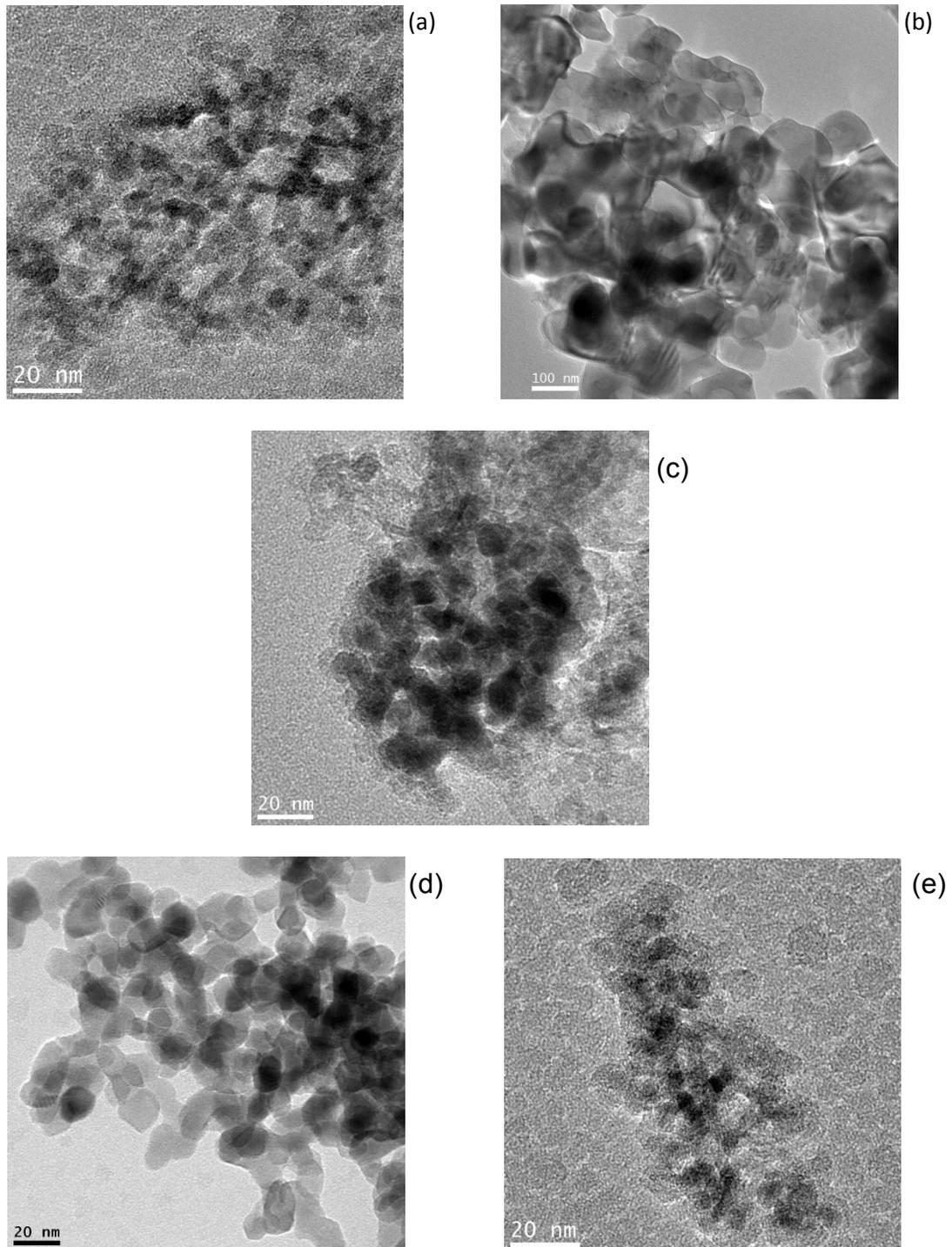


FIGURA 5.2.4 – Micrografias, obtidas por MET, de pós de alumina, zircônia estabilizada com ítria e composto alumina-zircônia referentes às seguintes amostras: (a) AL; (b) AL- $\alpha$ ; (c) AL- $\alpha$  após moagem em moinho de alta energia; (d) Z3Y e (e) ALZ3Y.

Observa-se o tamanho nanométrico das partículas calcinadas, sendo que o aumento de tamanho das partículas ocorre quando se emprega temperaturas mais elevadas de calcinação (caso da amostra AL- $\alpha$ ). Entretanto, após moagem de alta energia, a dimensão do pó AL-- $\alpha$  pode ser reduzida para 20nm.

Os difratogramas representativos dos pós sintetizados, encontram-se na FIG. 5.2.5. Nota-se que, com exceção da amostra AL- $\alpha$ , que foi calcinada a 1200°C por 1 hora, as amostras contendo alumina apresentam baixa cristalinidade, uma vez que o pó calcinado a 800°C apresenta maior energia livre, devido à sua elevada área superficial. Os dados referentes aos picos mais intensos, identificados para as fases  $\alpha$  e  $\theta$  da alumina e tetragonal e monoclinica da zircônia, foram extraídos das fichas 11-0661, 35-0121, 42-1164 e 86-1451, respectivamente, do JCPDS-ICCD (Joint Committed Powder on Diffraction Standardt - The International Centre for Diffraction Data).

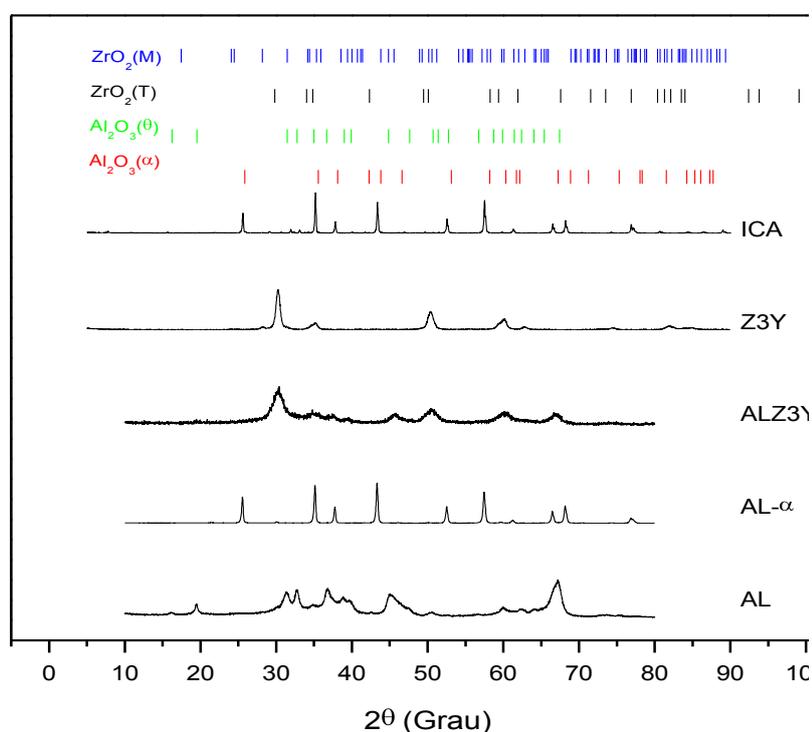


FIGURA 5.2.5. – Difratogramas de raios X dos pós sintetizados à base de alumina e zircônia e de procedência comercial (ICA).

### 5.3. Caracterização das cerâmicas sinterizadas

Na FIG. 5.3.1., são apresentados os padrões de difração das amostras à base de alumina e zircônia, sinterizadas a 1200°C por 1 hora. A amostra de zircônia estabilizada apresenta reflexões características de fase tetragonal, a amostra AL das fases  $\theta$  e  $\alpha$  da alumina (estrutura monoclinica e romboédrica, respectivamente). Os dados referentes aos picos mais intensos, para as fases  $\alpha$  e  $\theta$  da alumina e tetragonal e monoclinica da zircônia, foram extraídos das fichas 11-0661, 35-0121, 42-1164 e 86-1451, respectivamente, do JCPDS-ICCD (Joint Committed Powder on Diffraction Standardt - The International Centre for Diffraction Data).

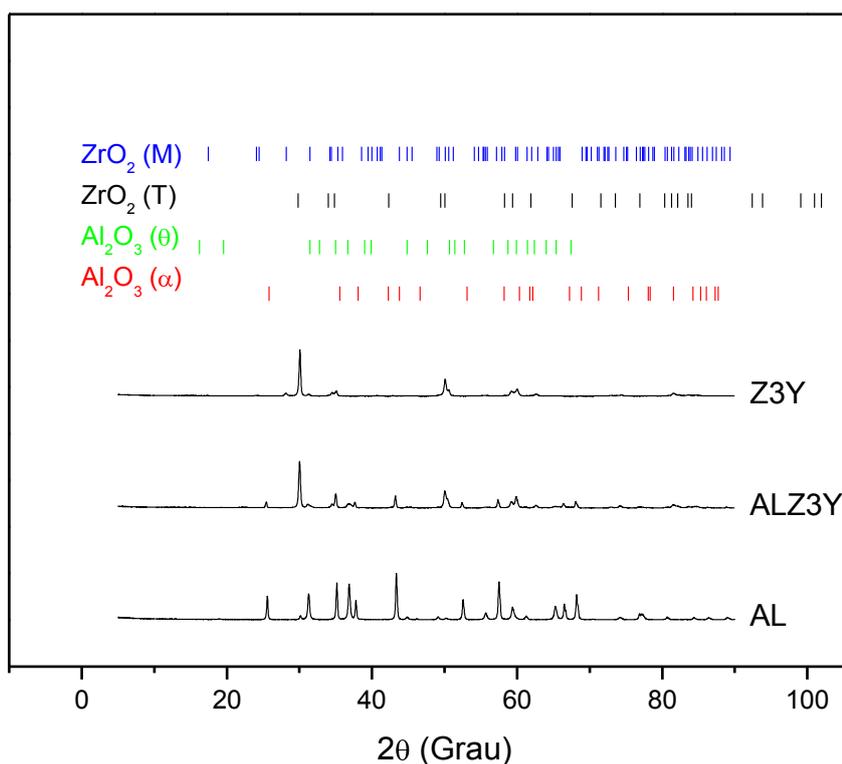


FIGURA 5.3.1. – Difratoogramas de raios X das cerâmicas à base de alumina e zircônia, sinterizadas a 1200°C por 1 hora.

Na FIG. 5.3.2., são apresentadas as curvas de retração linear e de taxa de retração linear das cerâmicas estudadas.

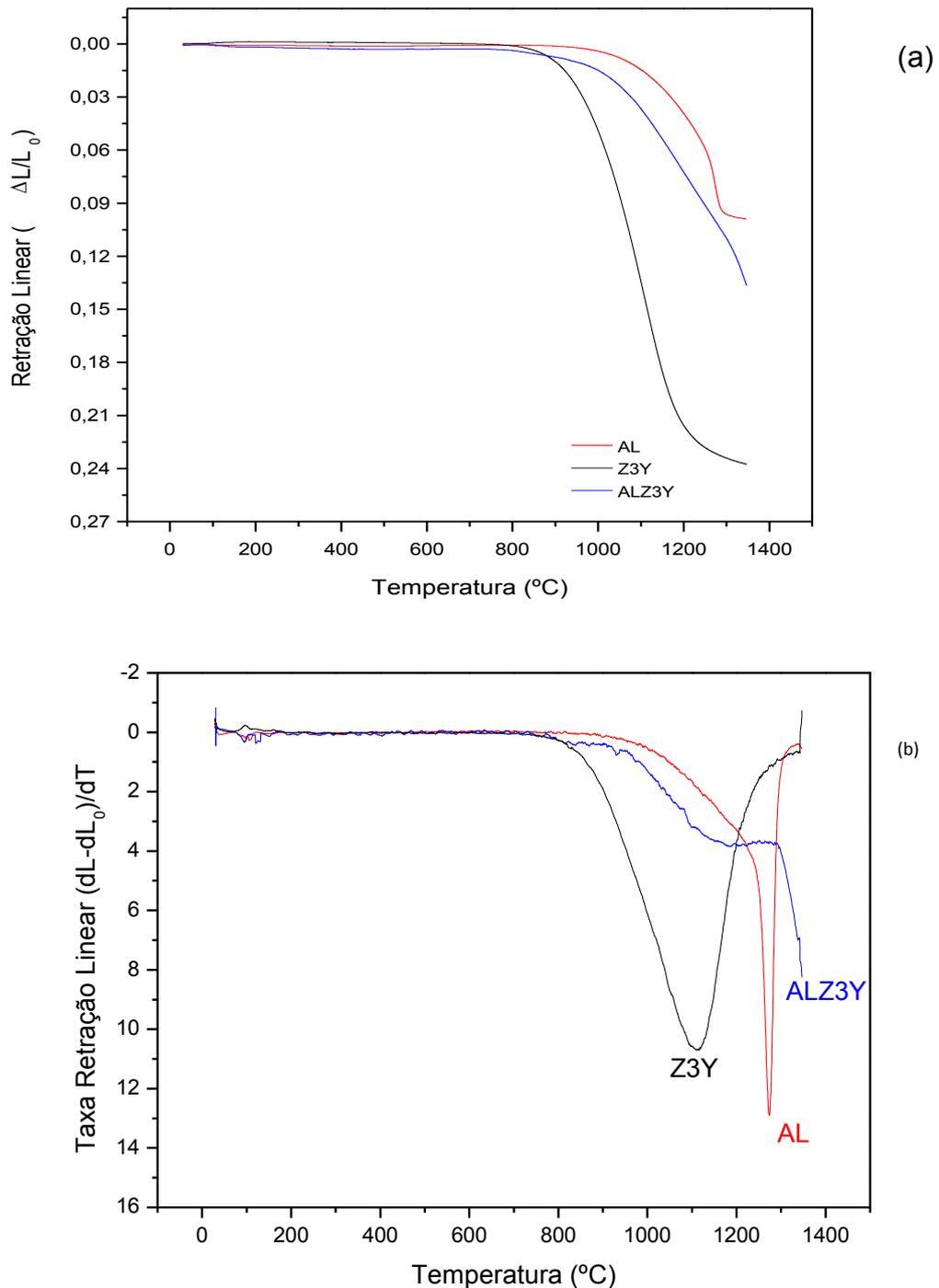


FIGURA 5.3.2. – Retração linear (a) e taxa de retração linear (b), em função da temperatura de sinterização das cerâmicas à base de alumina e zircônia.

Verificou-se que a retração de todas as amostras inicia-se em torno de 850°C. A temperatura de máxima retração da cerâmica ALZ3Y não pode ser determinada uma vez que a temperatura de operação do equipamento utilizado é limitada a 1350°C. Na TAB. 5.3.1. são apresentadas as temperaturas de máxima taxa de retração linear das amostras, valores este em torno de 1100°C para zircônia e 1300°C para alumina. As curvas de densidade relativa, obtidas a partir dos resultados das análises dilatométricas, são apresentadas na figura 5.3.3..

TABELA 5.3.1. – Temperatura de máxima taxa de retração linear das cerâmicas à base de alumina e zircônia.

Código das amostras	Temperatura (°C)
AL	1271
AL-Z3Y	-
Z3Y	1113

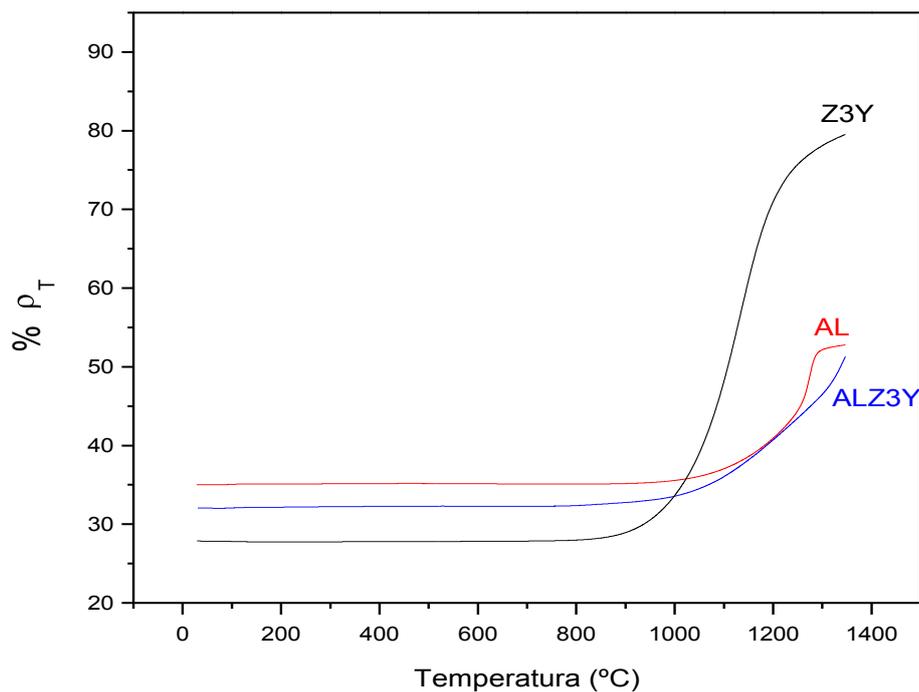


FIGURA 5.3.3. – Densidade relativa (%DT), em função da temperatura de sinterização das cerâmicas à base de alumina e zircônia, determinada por dilatometria

Na tabela 5.3.2 são apresentados os resultados de densidade aparente das amostras sinterizadas em diferentes condições de temperatura e tempo. De uma maneira geral, esses resultados indicam que a cerâmica de zircônia estabilizada apresenta melhor sinterabilidade em relação às cerâmicas contendo alumina.

TABELA 5.3.2 – Densidade aparente das cerâmicas em função das condições de sinterização

Condição de Sinterização	Densidade relativa (% $\rho_T$ - g/cm <sup>3</sup> )		
	AL	AL-Z3Y	Z3Y
950°C-1h	-	-	48,7
1000°C-1h	-	-	53,4
1050°C-1h	-	-	71
1100°C-1h	44	34,1	86,1
1100°C-2h	47	33,4	88,3
1150°C-1h	-	-	90,9
1200°C-1h	51,2	39,5	91,1
1200°C-2h	53,4	40,2	90,5
1300°C-1h	50,8	43	92,9
1300°C-2h	48,9	42,4	95
1400°C-1h	55,7	45,1	-
1500°C-1h	71,6	54,3	98,5
1650°C-1h	77,7	86,5	-

Valores de densidade teórica empregados:

Amostra AL  $\Rightarrow \rho = 3,98 \text{ g.cm}^{-3}$

Amostra Z3Y  $\Rightarrow \rho = 6,10 \text{ g.cm}^{-3}$

Amostra ALZ3Y  $\Rightarrow \rho = 4,44 \text{ g.cm}^{-3}$

Micrografias de superfícies fraturadas, obtidas por microscopia eletrônica de varredura, apresentadas na FIG. 5.3.4., indicam que a microestrutura das amostras relativas à cerâmica de alumina e do compósito alumina-zircônia, sinterizadas à 1200°C por 1 hora, não é homogênea, uma vez que nesta condição o processo de sinterização ainda encontra-se no estágio inicial. Por sua vez, a cerâmica de zircônia estabilizada apresentou maior homogeneidade devido ao maior grau de densificação.

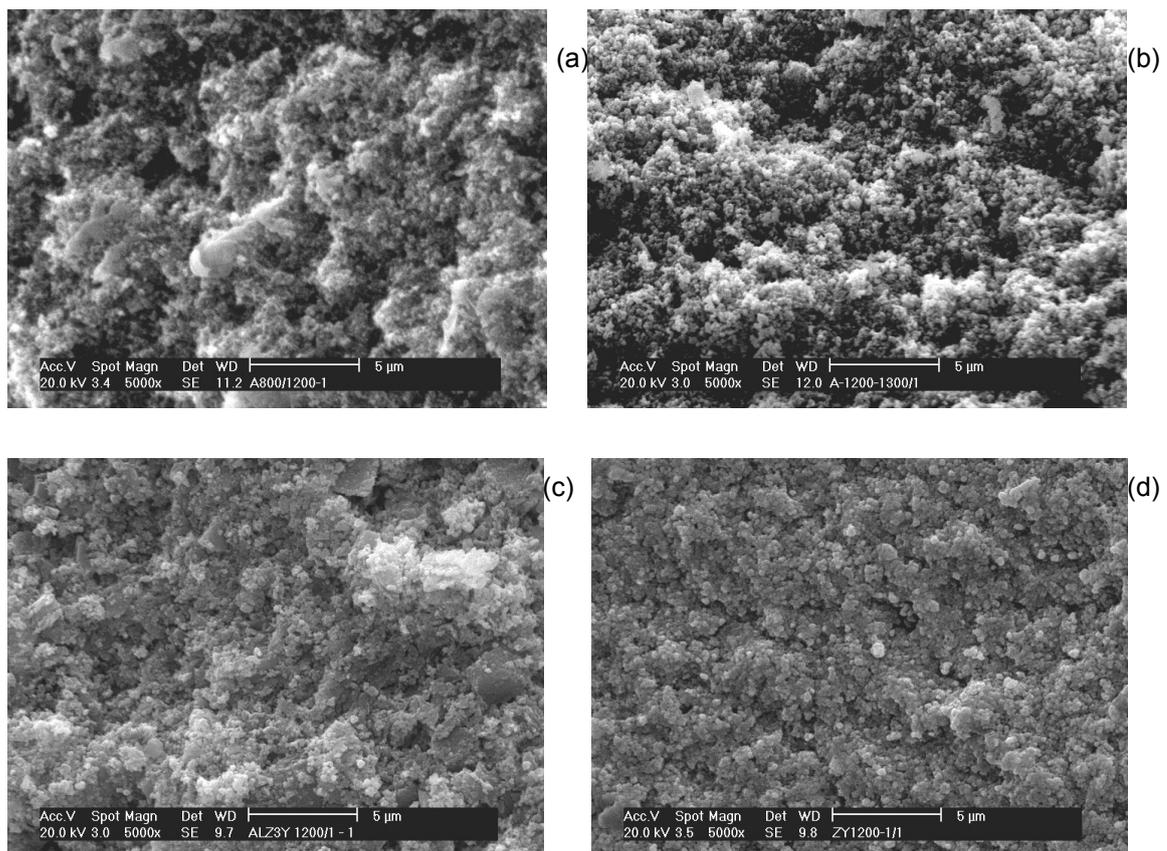


Figura 5.3.4 – Micrografias, obtidas por MEV, de superfícies fraturadas de cerâmicas de alumina, sinterizadas a 1200 e 1300°C por 1 hora: (a) AL-1200; (b) AL- $\alpha$ -1300; (c) ALZ3Y-1200; e (d) hora: Z3Y-1200.

Visando o controle da densificação dos corpos cerâmicos em 70% da densidade teórica do material, foi adicionado 10% em massa de PVA (álcool poli

vinílico), dissolvido em água, ao pó de zircônia estabilizada com ítria sob alta rotação (6000 RPM), seguido de secagem em estufa a 80°C por 24 horas e desagregação em almofariz de ágata. O pó de zircônia estabilizada com ítria também foi calcinado a 950°C por 1 hora, de forma tal que ocorra um decréscimo na reatividade deste pó, teoricamente, propiciando menor densificação ao corpo cerâmico em condições idênticas às anteriormente aplicadas. No caso das cerâmicas contendo alumina, em que foi observada menor densificação, quando comparada à cerâmica de zircônia, foi realizada moagem de alta energia por 15 horas nos pós sintetizados. Os resultados de densificação das amostras acima descritas são apresentados na TAB. 5.3.3 Nota-se que as cerâmicas de zircônia estabilizada apresentaram densidades próximas a 70% da densidade teórica do material quando sinterizadas a 1100°C por 1 hora, o que não aconteceu com a cerâmica de alumina. Conforme já relatado na literatura<sup>93</sup>, este comportamento provavelmente está correlacionado à presença de alumina  $\theta$  nos pós sintetizados, a qual se transforma em alumina  $\alpha$  durante o processo de sinterização. Na tentativa de inibir essa transformação, o pó do compósito contendo alumina foi calcinado a 1200°C por 1 hora. Utilizando a alumina comercial A1000SG (Alcoa), por mistura de pós, foram processados pós de alumina-zircônia estabilizada com 3mol% de ítria, sob alta rotação (6000 RPM), sendo em seguida seco em estufa a 80°C por 24 horas (TAB. 5.3.4.).

TABELA 5.3.3 – Densidade aparente das cerâmicas de zircônia estabilizada e alumina em função das condições de sinterização

Código da Amostra	% $\rho_T$ (g/cm <sup>3</sup> )		
	1100°C/1h	1200°C/1h	1300°C/2h
<b>Z3Y-PVA</b>	68,9	72,7	-
<b>Z3Y©950</b>	67,5	81,8	-
<b>AL-MAE</b>	35,5	-	46

**Z3Y-PVA :** zircônia estabilizada com 3 mol% de ítria+ 10% em massa de PVA;

**Z3Y©950:** zircônia estabilizada com 3 mol% de ítria, calcinada a 950°C/1hora;

**AL-MAE** alumina moída em moinho de alta energia

TABELA 5.3.4. – Densidade aparente das cerâmicas de zircônia estabilizada e alumina em função das condições de sinterização.

Código da Amostra	% $\rho_T$ (g/cm <sup>3</sup> )				
	1100°C/1h	1100°C/2h	1200°C/1h	1200°C/2h	1300°C/1h
<b>A1000SG-Z3Y</b>	48,9	47,6	49,7	51	-
<b>AL-Z3Y©1200</b>	-	-	-	-	35,9

A1000SG-Z3Y: alumina comercial (A1000SG-Alcoa) + **zircônia estabilizada com 3 mol% de ítria**

AL-Z3Y©1200: compósito alumina-zircônia, proveniente de pó calcinado a 1200°C

Com base nestes resultados comprovou-se a dificuldade de obtenção de cerâmicas porosas à base de alumina com densidade relativa em torno de 70%. Apesar de este valor ser atingido a 1500°C por 1 hora, provavelmente a redução do tamanho e forma dos poros obtidos, devido à elevada temperatura de sinterização, dificultariam a infiltração da fase vítrea. Desta forma, foram selecionadas as seguintes condições de síntese e sinterização para preparação de cerâmicas infiltradas com fase vítrea de aluminoborossilicato de lantânio:

#### cerâmica AL

- calcinação dos pós a 800°C por 1 hora; moagem em moinho de bolas por 16 horas
- sinterização a 1200°C por 2 horas

#### cerâmica ALZ3Y

- calcinação dos pós a 800°C por 1 hora; moagem em moinho de bolas por 16 horas
- sinterização a 1200°C por 2 horas

#### cerâmica Z3Y

- calcinação dos pós a 800°C por 1 hora; moagem em moinho de bolas por 16 horas
- sinterização a 1050°C por 1 hora

#### 5.4. Síntese do vidro de aluminoborosilicato de lantânio e incorporação da fase vítrea de reforço

Conforme já mencionado anteriormente, a síntese do vidro de aluminoborosilicato de lantânio foi realizada por mistura dos óxidos, em moinho de bolas por 5 horas, utilizando meios de moagem de alumina para propiciar melhor homogeneização da mistura. Após mistura, os óxidos precursores foram vertidos em cadinho de alumina e levados ao forno de elevação (Lindberg Blue), onde foram submetidos à tratamento térmico a 1250°C por 2 horas e então vertido em água para obtenção das fritas. Após moagem em moinho de bolas com meios de moagem de alumina a seco e desagregação em almofariz de ágata, foi realizada análise por microscopia eletrônica de varredura para verificação da forma e tamanho das partículas do pó de vidro (FIG. 5.4.1.).

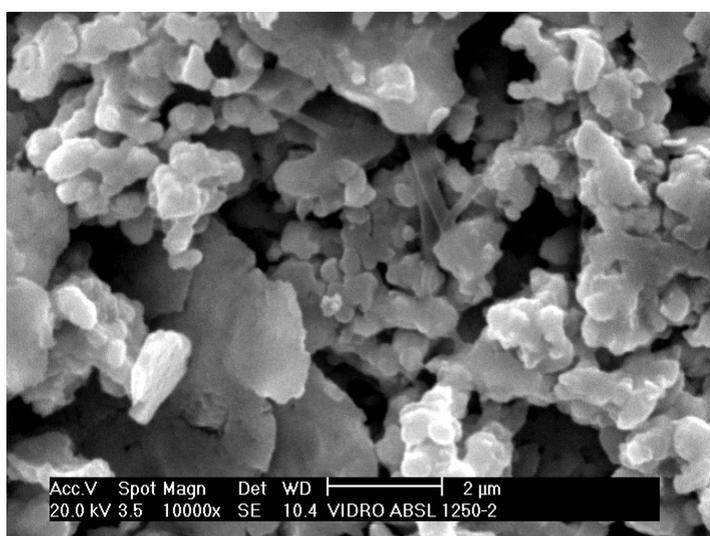


FIGURA 5.4.1. – Micrografia, obtida por MEV, do vidro de aluminoborosilicato de lantânio após moagem em moinho de bolas, por 5 horas, e desagregação em almofariz de ágata.

A infiltração da fase vítrea e a sinterização do compósito vidro-cerâmica, foi realizada em forno do tipo caixa (Lindberg Blue), em temperaturas entre 1100 e 1400°C variando-se o tempo entre 1 e 4 horas. Na tabela 5.4.1., são apresentadas as densidades relativas dos compósitos vidro-cerâmica sinterizados (V-AL, V-ALZ3Y e V-Z3Y) e das amostras infiltradas (AL(i), ALZ3Y(i) e Z3Y(i)).

Tabela 5.4.1. – Densidade aparente das cerâmicas contendo fase vítrea preparadas por infiltração ou mistura de pós.

Código da Amostra	% $\rho_T$ (g/cm <sup>3</sup> )		
	Condição de impregnação da fase vítrea		
	1200°C/4h	1300°C/2h	1400°C/1h
AL (i)	65,9	82,9	99,7
AL( $\alpha$ ) (i)	-	-	83,3
ALZ3Y (i)	59,5	86,4	95
Z3Y (i)	98,1	97,4	-
V- AL (m)	48,7	63,8	81,3
V-ALZ3Y (m)	53,8	86,9	88,7
V-AL( $\alpha$ )Z3Y (m)	-	70	79
V – Z3Y (m)	76,1	78,9	-

Cálculo baseado nos seguintes valores de densidade teórica:

$$\rho_{\text{vidro}} = 3,5 \text{ g.cm}^{-3}; \rho_{\text{AL}} = 3,98 \text{ g.cm}^{-3}; \rho_{\text{AL-Z3Y}} = 4,44; \rho_{\text{Z3Y}} = 6,1 \text{ g.cm}^{-3}$$

Considerando-se a condição de integridade física das amostras e os resultados de densificação para testes de incorporação de fase vítrea (TAB. 5.4.2.), foram selecionadas as seguintes condições de processamento para incorporação da fase vítrea, sendo que o processo de infiltração deve ser realizado em duas ou três etapas para melhora da densificação da cerâmica:

Por infiltração: 1200°C por 4 horas

Por mistura de pós: 1300°C por 2 horas

Na tentativa de proporcionar melhor infiltração da fase vítrea no corpo cerâmico foram realizadas infiltrações sucessivas (i, 2i e 3i) a uma mesma temperatura. Nas micrografias da FIG. 5.4.2, obtidas por MEV das superfícies de fratura, observa-se a redução de porosidade, melhor embricamento do vidro entre os grãos de zircônia e maior homogeneidade da microestrutura após a segunda infiltração a 1300°C por 2 horas.

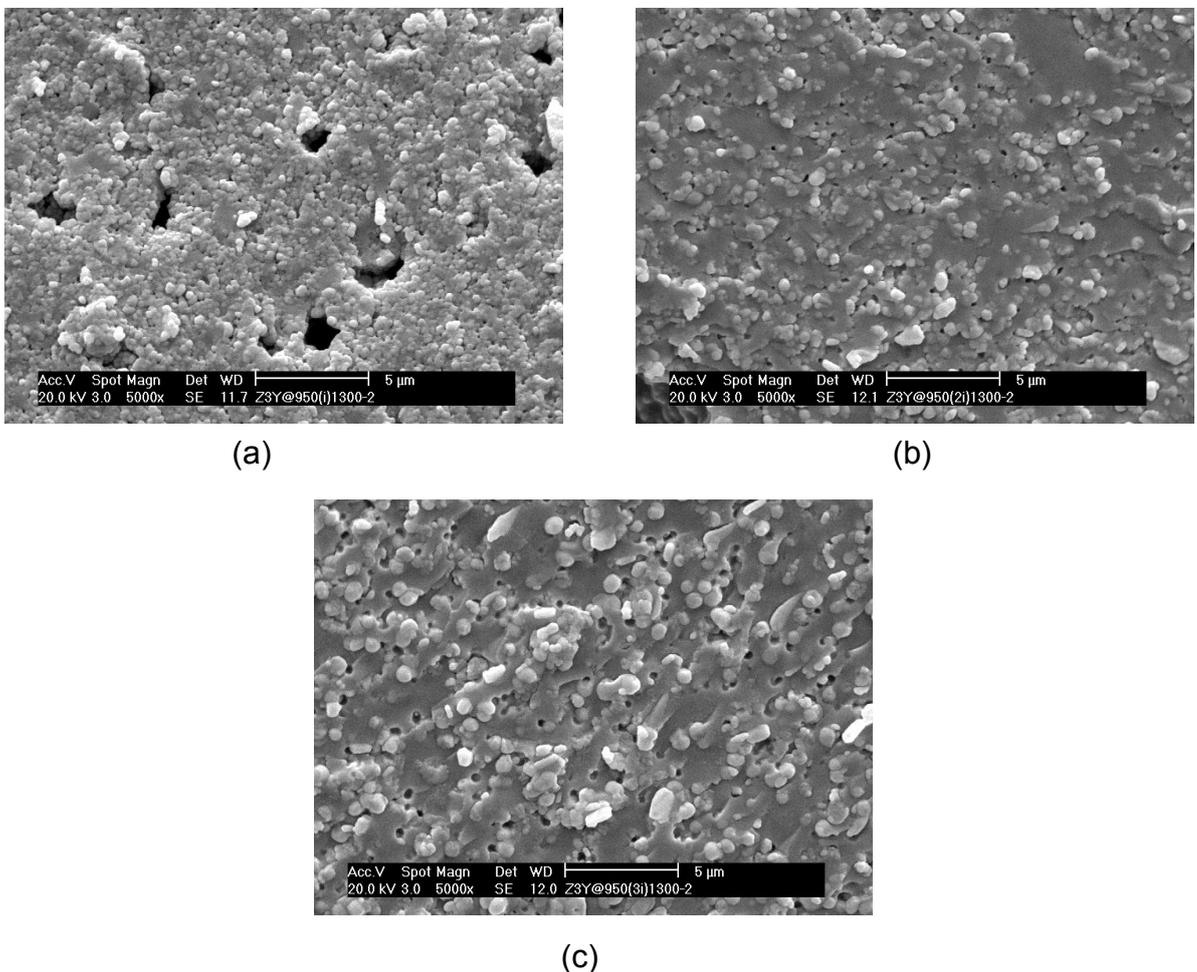


FIGURA 5.4.2 – Micrografias, obtidas por MEV, de cerâmicas de zircônia estabilizada com 3mol% de ítria, calcinadas a 950°C, pré sinterizadas a 1100°C por 1 hora e infiltradas com vidro a 1300°C por 2 horas: (a) uma infiltração, (b) duas infiltrações e (c) três infiltrações.

Amostras de uma cerâmica de alumina comercial (InCeram® Alumina), foram confeccionadas e submetidas a até três infiltrações consecutivas com vidro de aluminoborossilicato de lantânio do próprio sistema, apresentando porosidade condizente com a observada na FIG. 5.4.2. e valores de densidade para a amostra com uma infiltração (1i) de 80,2%, para duas infiltrações (2i) de 99,6% e para três infiltrações (3i) de 90,4% da densidade teórica do material. Na FIG. 5.4.3., são apresentas fotografias de duas amostras infiltradas uma, duas e três vezes.

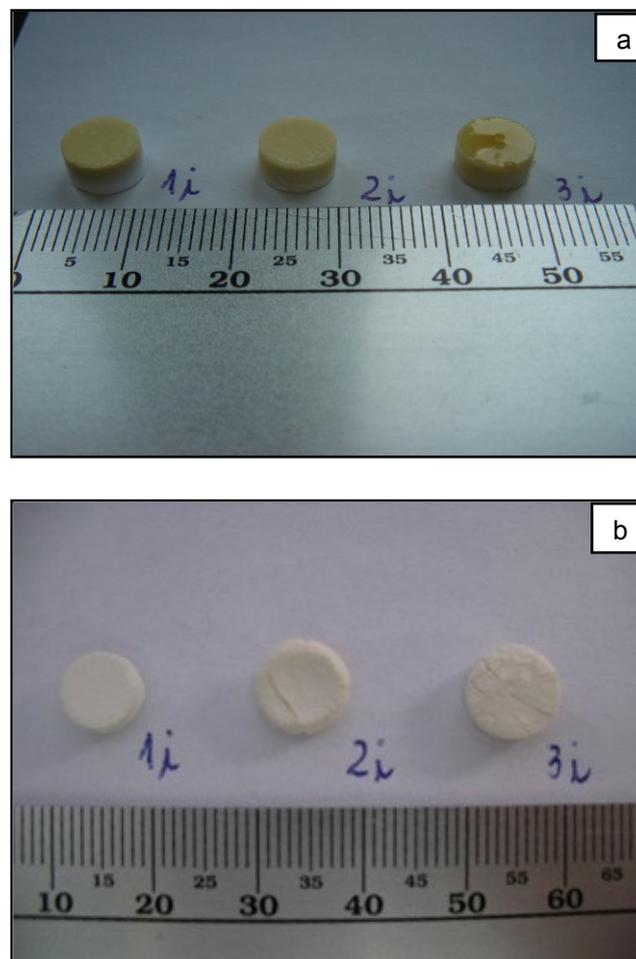


FIGURA 5.4.3. - Fotografias das amostras de alumina infiltrada a 1100°C por 4 horas (a) e zircônia estabilizada com 3 mol% de ítria infiltrada a 1300°C por 2 horas (b), submetidas à três infiltrações com fase vítrea de aluminoborossilicato de lantânio.

Conforme verificado na figura 5.4.3b, ocorreu a formação de macrotrincas nas amostras de zircônia estabilizada, fato este relacionado às diferenças existentes entre os coeficientes de expansão térmica dos materiais envolvidos<sup>98-100</sup>, cujos valores são apresentados na tabela 5.4.2.

TABELA 5.4.2. - Coeficientes de expansão térmica dos materiais constituintes das cerâmicas odontológicas preparadas neste trabalho.

Material constituinte	Coeficiente de expansão térmica CET [ (°C <sup>-1</sup> ) ]	Ref.
Alumina	7,8 – 8,1 *10 <sup>-6</sup>	99
Zircônia estabilizada com 3 mol% de ítria	11,85*10 <sup>-6</sup>	100
Compósito alumina-20% em massa de zircônia	9,86*10 <sup>-6</sup>	100
Compósito zircônia-20% em massa de alumina	11,26*10 <sup>-6</sup>	100
Vidro alumínio borossilicato de lantânio	9,16*10 <sup>-6</sup>	100

Segundo relatos da literatura<sup>100</sup>, é importante que o coeficiente de expansão térmica do vidro escolhido seja relativamente inferior ao da cerâmica de infraestrutura. Outro parâmetro relevante para avaliação da eficiência de infiltração é a molhabilidade do vidro na superfície do substrato. Neste caso, o parâmetro geralmente avaliado é o ângulo de contato ( $\theta$ ), o qual representa o balanço das energias interfaciais entre a fase sólida e a fase líquida. Quando  $\theta = 0^\circ$ , o molhamento é máximo sobre a superfície do sólido,  $\theta = 90^\circ$  o molhamento é parcial e para  $\theta = 180^\circ$  não ocorre molhamento. O estudo de molhabilidade de cerâmicas geralmente é realizado pelo método de “gota séssil”, o qual consiste na avaliação do ângulo de contato vidro/substrato cerâmico pela fusão do vidro sobre

a superfície do substrato polido, em função do tempo e temperatura de aquecimento. O ponto de fusão do vidro é determinado quando este apresenta formato de meia esfera, sendo no caso do vidro de borossilicato de lantânio 1264°C. Segundo dados publicados por Bighetti et al.<sup>100</sup>, a taxa de espalhamento sobre os substratos 80% em massa de zircônia – 20% de alumina (Z8A2) e 20% em massa de zircônia – 80% em massa de alumina (Z2A8) são semelhantes, com ângulo de contato de 13,64° e 12,71°, a 1285 e 1275°C, respectivamente, valores estes que indicam a boa molhabilidade das cerâmicas em questão. Considerando-se também as menores diferenças de coeficiente de expansão térmica com o vidro de aluminoborossilicato de lantânio, o substrato contendo maior fração de alumina é o mais indicado para infiltração da fase vítrea.

Uma análise comparativa entre as amostras cuja incorporação da fase vítrea foi realizada pela técnica de infiltração e por mistura de pós indica que em ambos os casos, a presença de porosidade residual é um problema de processamento a ser resolvido. No entanto, observa-se nas imagens apresentadas na figura. 5.4.4. que a dimensão dos poros decorrentes do processamento por mistura de pós é superior a 100 µm. Neste caso, a temperatura de sinterização é um parâmetro que deve ser estudado para melhorar a molhabilidade da fase vítrea nos grãos de fase cristalina.

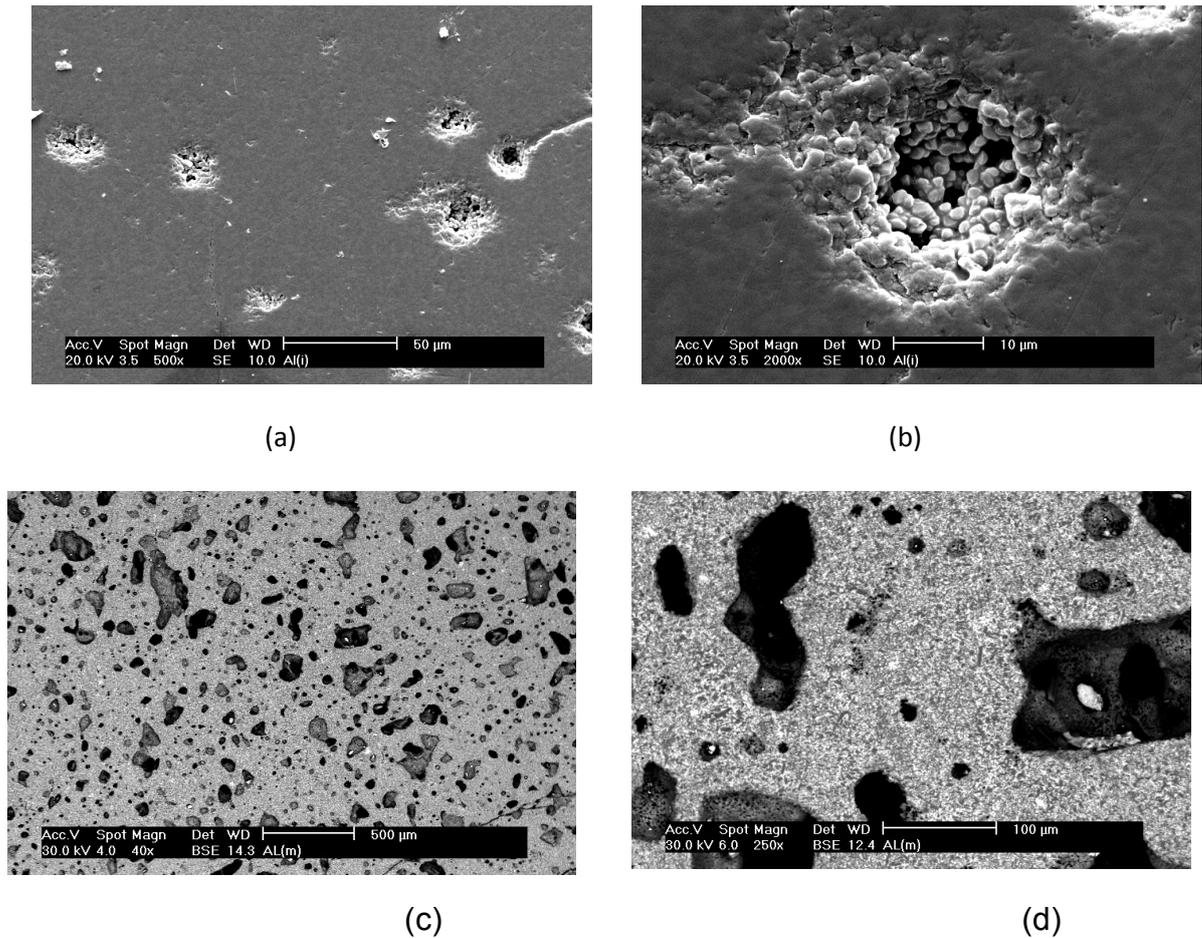


Figura 5.4.4 - Micrografias, obtidas por MEV, das cerâmicas de alumina contendo fase vítrea de alumínioborossilicato de lantânio, mostrando a formação de porosidade durante o processamento: (a – b) amostra AL(i) e (c-d) amostra AL(m).

As micrografias, obtidas por MEV, e espectros semi-quantitativos de EDS das fases constituintes das cerâmicas de alumina, zircônia estabilizada com 3mol% de ítria e do compósito alumina-zircônia, infiltradas com vidro de aluminoborossilicato de lantânio, são apresentadas nas FIG. 5.4.5, 5.4.6 e 5.4.7. Para as amostras contendo alumina, nota-se uma excelente distribuição da fase vítrea, que contém maior concentração dos elementos alumínio, silício e lantânio (regiões 2 e 3 das FIG. 5.4.5 e 5.4.7, respectivamente), entre os grãos de fase cristalina.

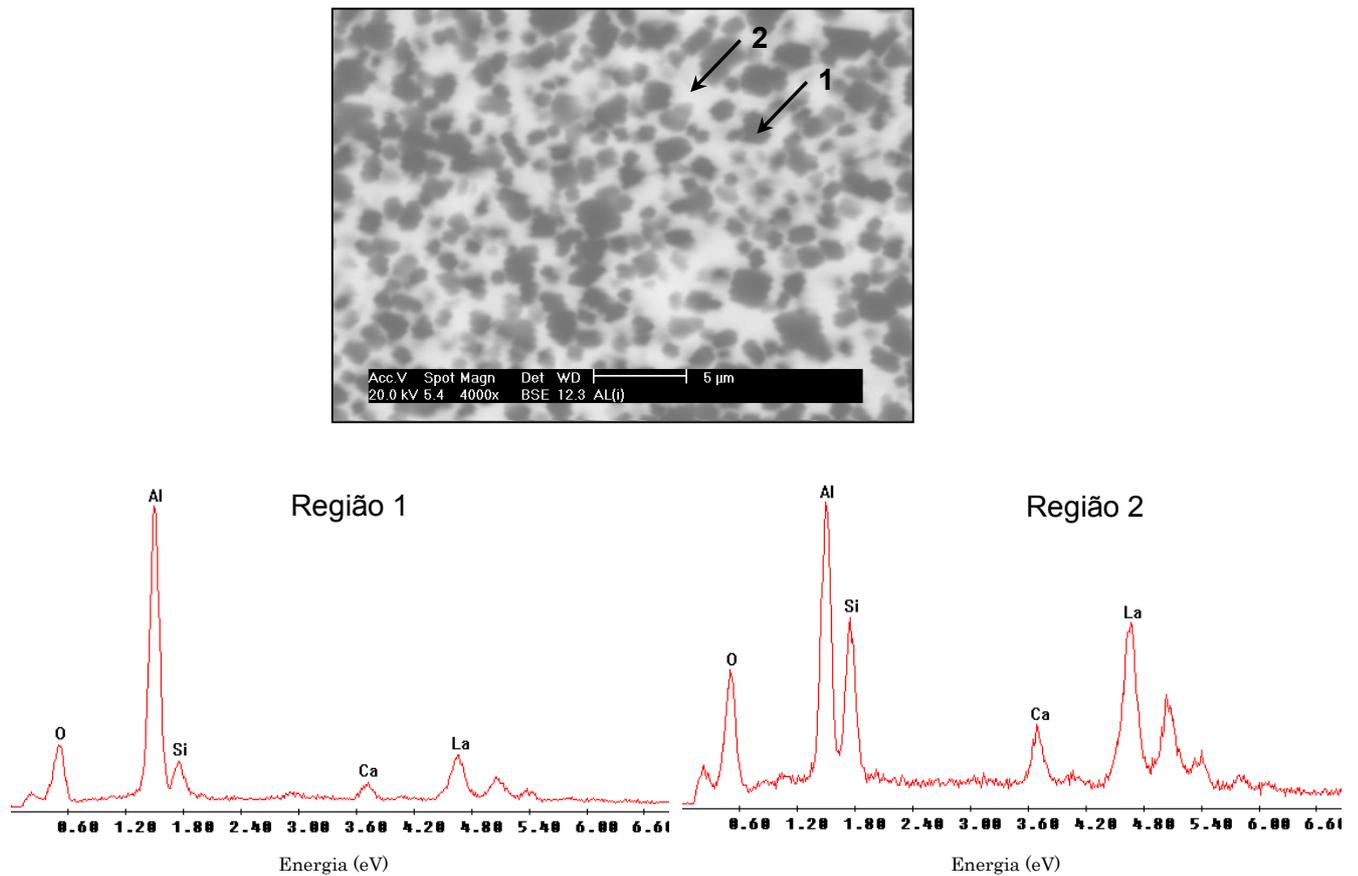


FIGURA 5.4.5 – Micrografia, obtida por MEV, e EDS da cerâmica de alumina infiltrada com fase vítrea de alumínioborossilicato de lantânio (amostra AL(i) ).

Os resultados da FIG. 5.4.6, relativos à amostra de zircônia estabilizada, constataram a dificuldade de infiltração vítrea nesta cerâmica, provavelmente devido à maior sinterabilidade deste material na etapa de formação da infraestrutura porosa, diminuindo a concentração de poros abertos. Além deste fato, o processo de sinterização deve ter tido continuidade durante a etapa de tratamento térmico de incorporação do vidro.

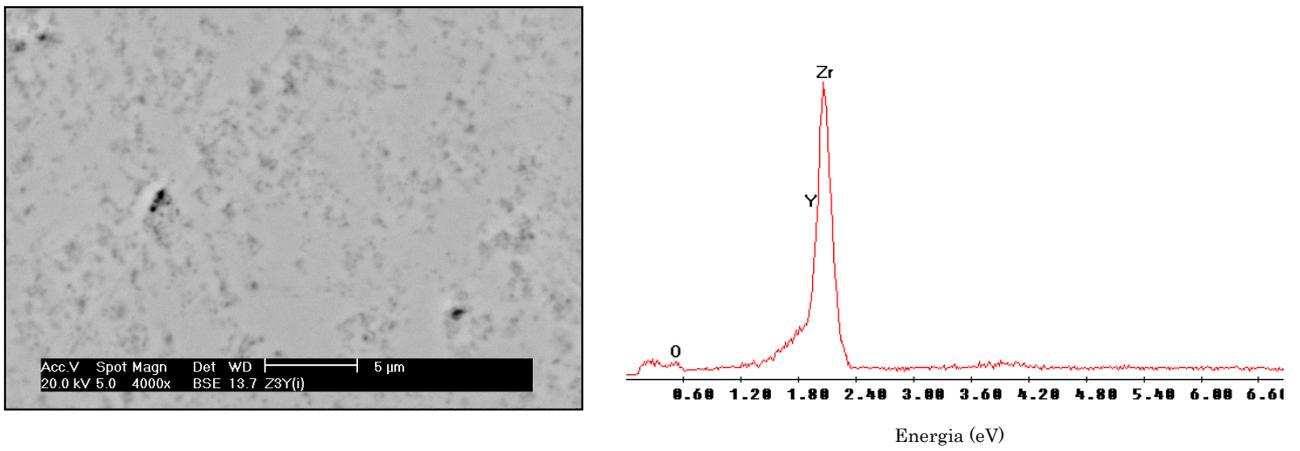


FIGURA 5.4.6. – Micrografia, obtida por MEV, e EDS da cerâmica de zircônia estabilizada infiltrada com fase vítrea de alumínioborossilicato de lantânio (amostra Z3Y (i))

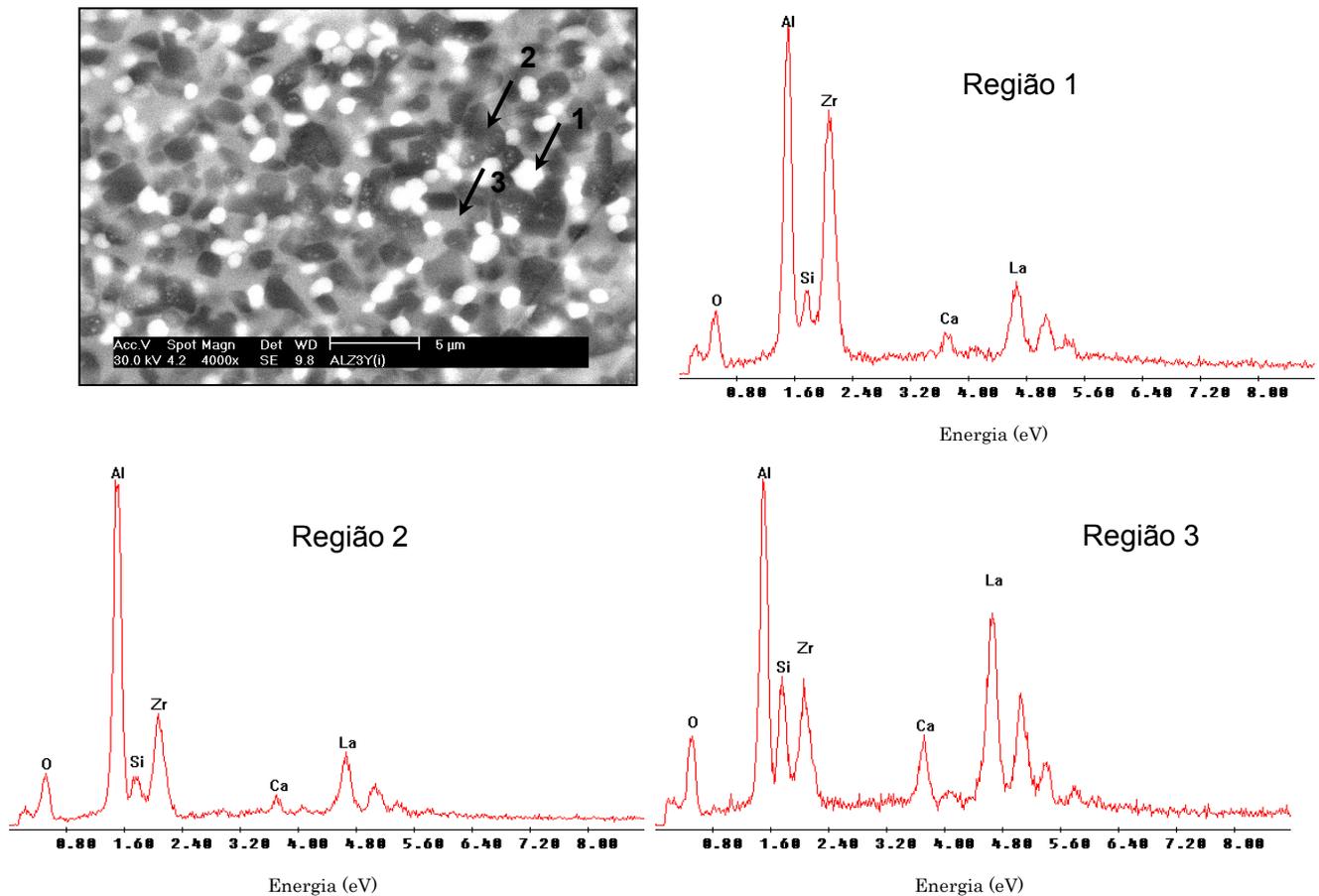


FIGURA 5.4.7 – Micrografia, obtida por MEV, e EDS do compósito de alumina-zircônia infiltrada com fase vítrea de alumínioborossilicato de lantânio (amostra ALZ3Y (i)).

As micrografias e espectros de EDS, das FIG. 5.4.8, 5.4.9 e 5.4.10, são relativos às cerâmicas de alumina, zircônia estabilizada com 3mol% de ítria e do compósito alumina-zircônia com incorporação de fase vítrea por mistura de pós. Também neste caso foi observada boa homogeneidade de distribuição das fases. Os grãos de alumina apresentam-se mais alongados característicos da alumina alfa, enquanto os grãos de zircônia são mais arredondados e de menor tamanho ( $< 1\mu\text{m}$ ). A presença de silício e lantânio, no espectro de EDS da FIG. 5.4.9,

indica a presença de fase vítrea na cerâmica de zircônia, que não pode ser notada quando se utilizou o processo de infiltração.

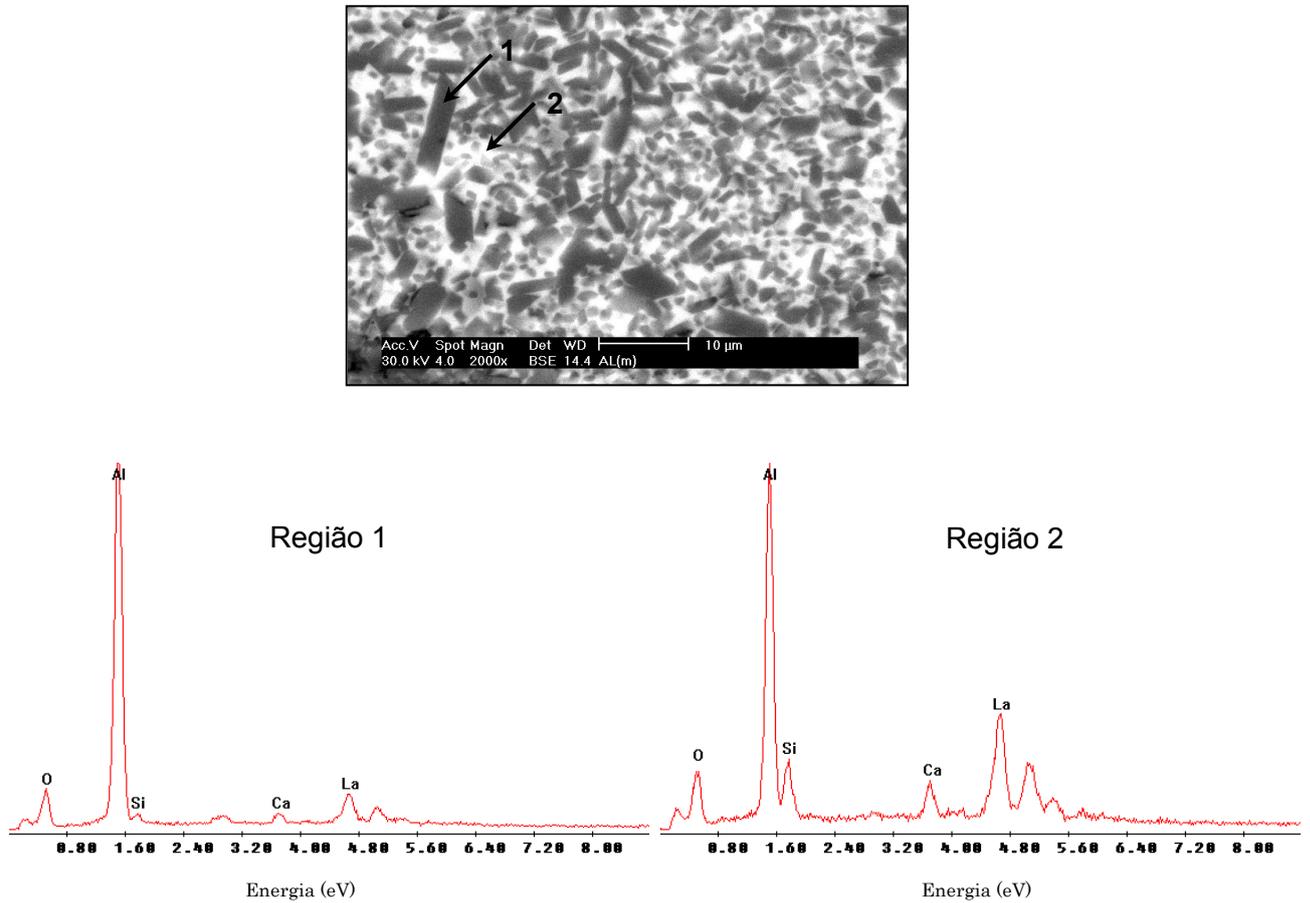


FIGURA 5.4.8 – Micrografia, obtida por MEV, e EDS da cerâmica de alumina impregnada com fase vítrea de alumínioborossilicato de lantânio, por mistura de pós (amostra AL(m)).

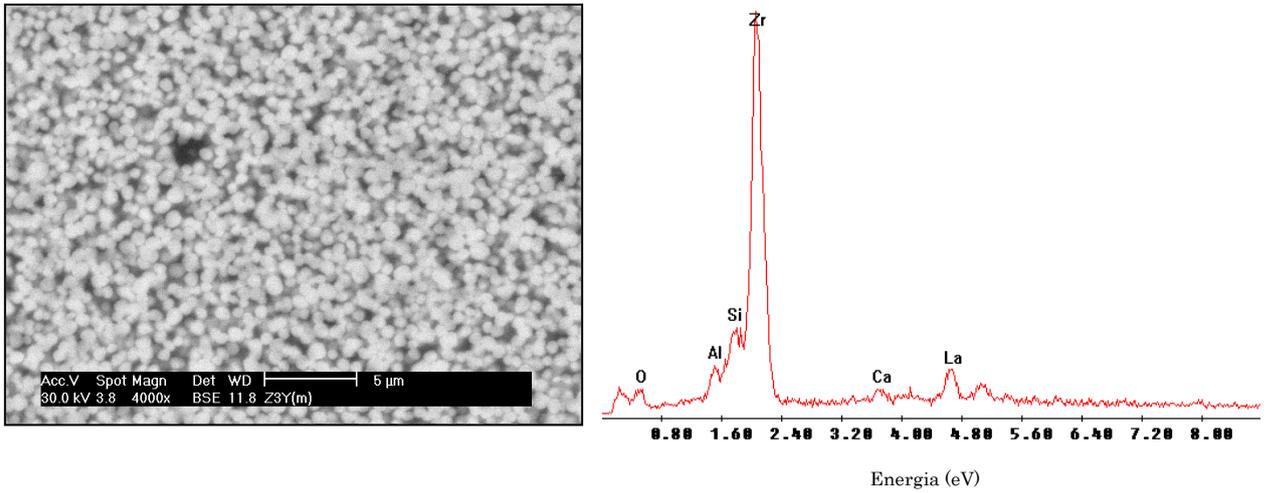


FIGURA 5.4.9 – Micrografia, obtida por MEV, e EDS da cerâmica de zircônia estabilizada impregnada com fase vítrea de alumínioborossilicato de lantânio, por mistura de pós (amostra Z3Y (m))

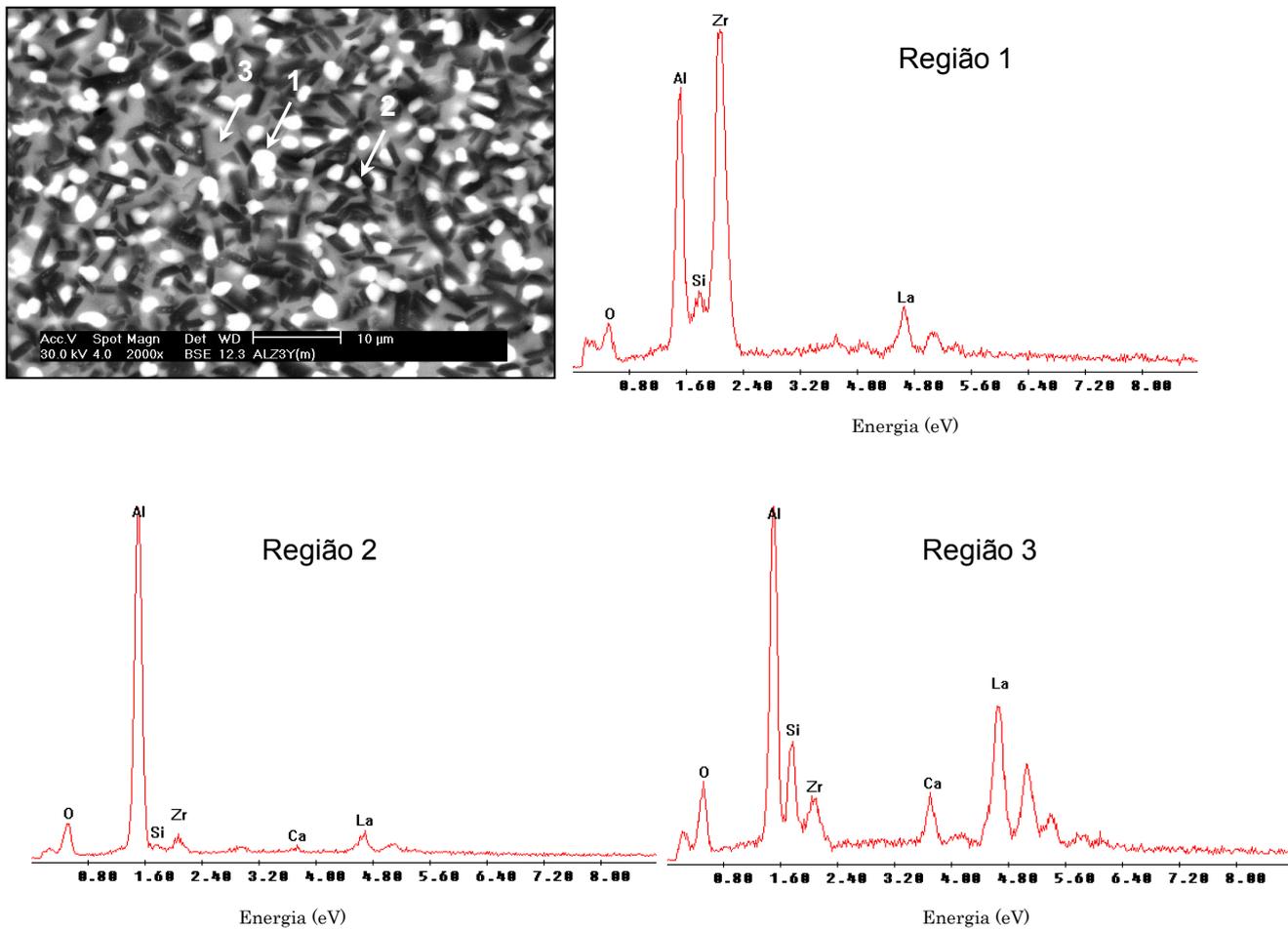


FIGURA 5.4.10 – Micrografia, obtida por MEV, e EDS do compósito de zircônia-alumina impregnado com fase vítrea de alumínioborossilicato de lantânio, por mistura de pós (amostra ALZ3Y (m))

Os difratogramas de raios X da FIG. 5.4.11 indicam a presença de alumina  $\alpha$  nas amostras AL(i) e AL(m), zircônia tetragonal na amostra Z3Y(i) e mistura de fases tetragonal e monoclinica na Z3Y (m). Finalmente, nas cerâmicas ALZ3Y(i) e ALZ3Y(m) observou-se a presença das fases  $\alpha$  da alumina e tetragonal e monoclinica da zircônia, sendo a formação desta última consequência da

acomodação das tensões térmicas geradas na etapa de incorporação da fase vítrea.

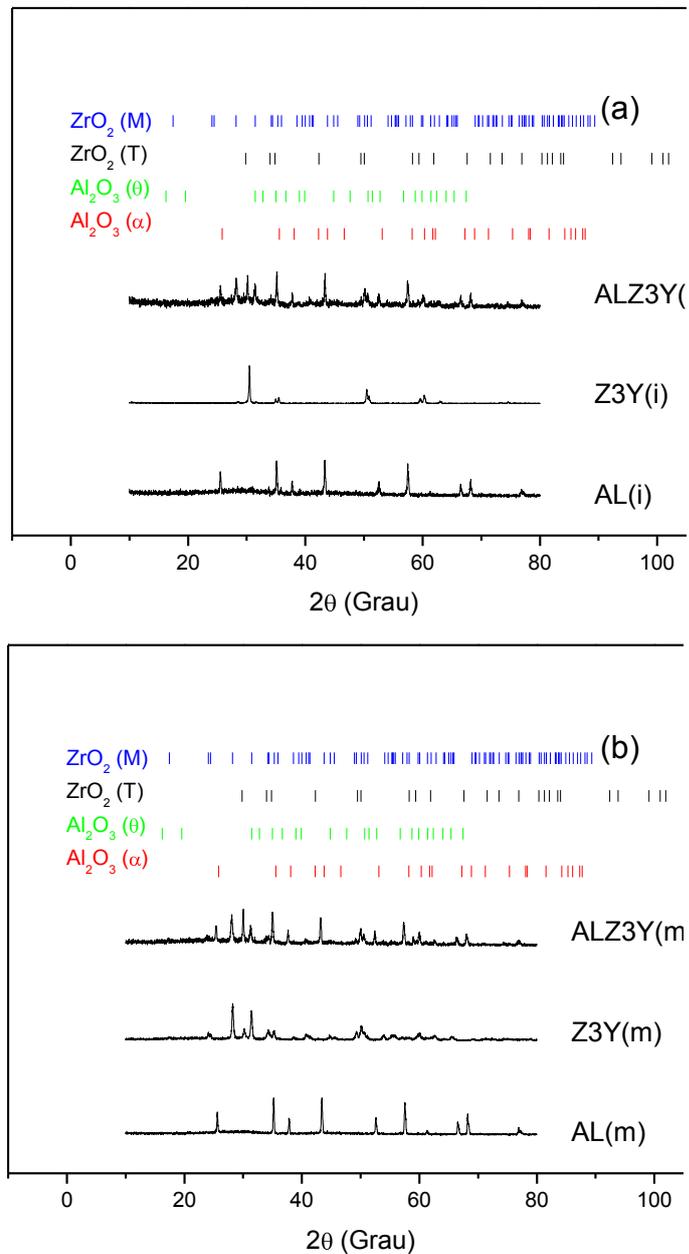


Figura 5.4.11 – Difratoogramas de raios X das cerâmicas à base de alumina e zircônia após incorporação da fase vítrea (a) por impregnação e (b) por mistura de pós.

Nas micrografias da FIG 5.4.12, obtidas por MO, são apresentadas imagens de impressão Vickers, após o ensaio de dureza, das cerâmicas de alumina (carga de 49,03 N), compósito alumina-zircônia (carga de 98,07 N) e zircônia estabilizada com 3mol% de ítria (carga de 98,07 N), infiltradas por vidro

de alumínioborosilicato de lantânio. Após breve polimento ( $\sim 1$ min), com suspensão de diamante de granulometria  $1\mu\text{m}$ , foi possível observar que as trincas apresentam redução de tamanho, mas não se separam dos vértices, indicando a formação de trincas do tipo radial-mediana. As regiões mais escuras são relativas aos poros residuais.

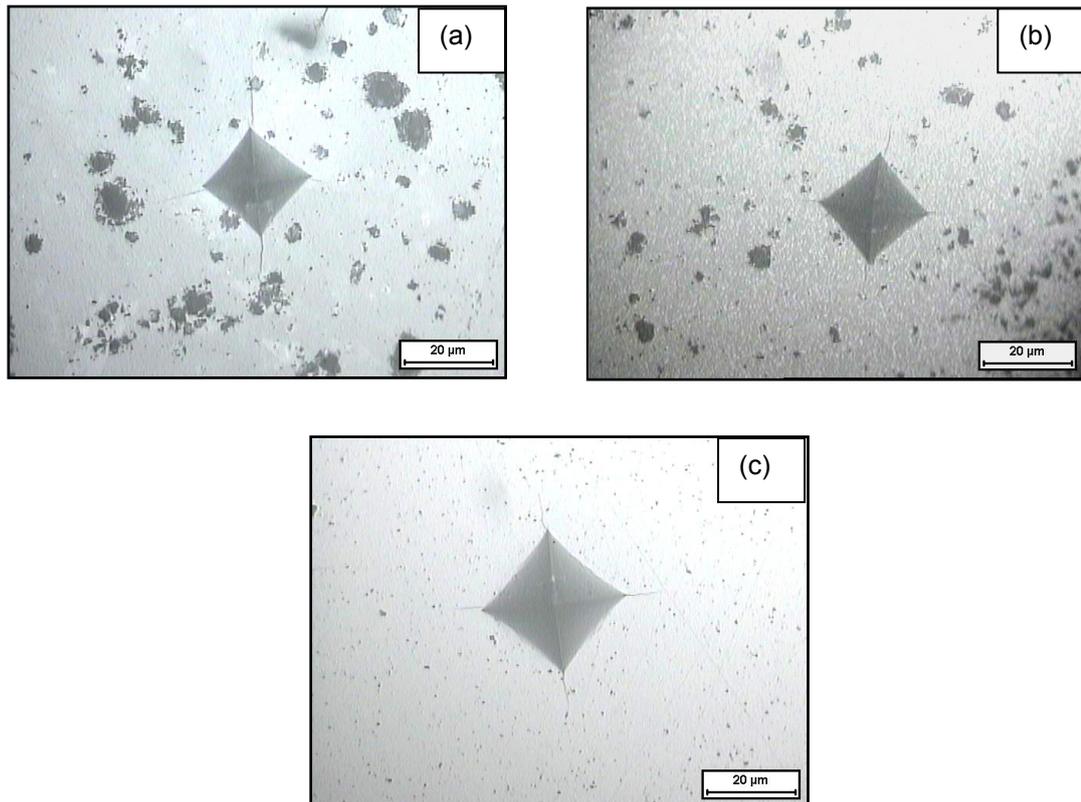


FIGURA 5.4.12 - Micrografias, obtidas por microscopia ótica, de impressão Vickers em cerâmicas de alumina (a), alumina-zircônia (b) e zircônia estabilizada com 3 mol% de ítria (c), submetidas à infiltração com fase vítrea de alumino borossilicato de lantânio.

Imagens das impressões Vickers e das trincas geradas nas cerâmicas de alumina, compósito alumina-zircônia e zircônia estabilizada também são apresentadas nas micrografias obtidas por MEV da FIG. 5.4.13. Nota-se a grande extensão e espessura das trincas das amostras contendo alumina, diferenciando-se das amostras de zircônia, onde atuam os mecanismos de reforço por transformação de fase tetragonal  $\rightarrow$  monoclínica.

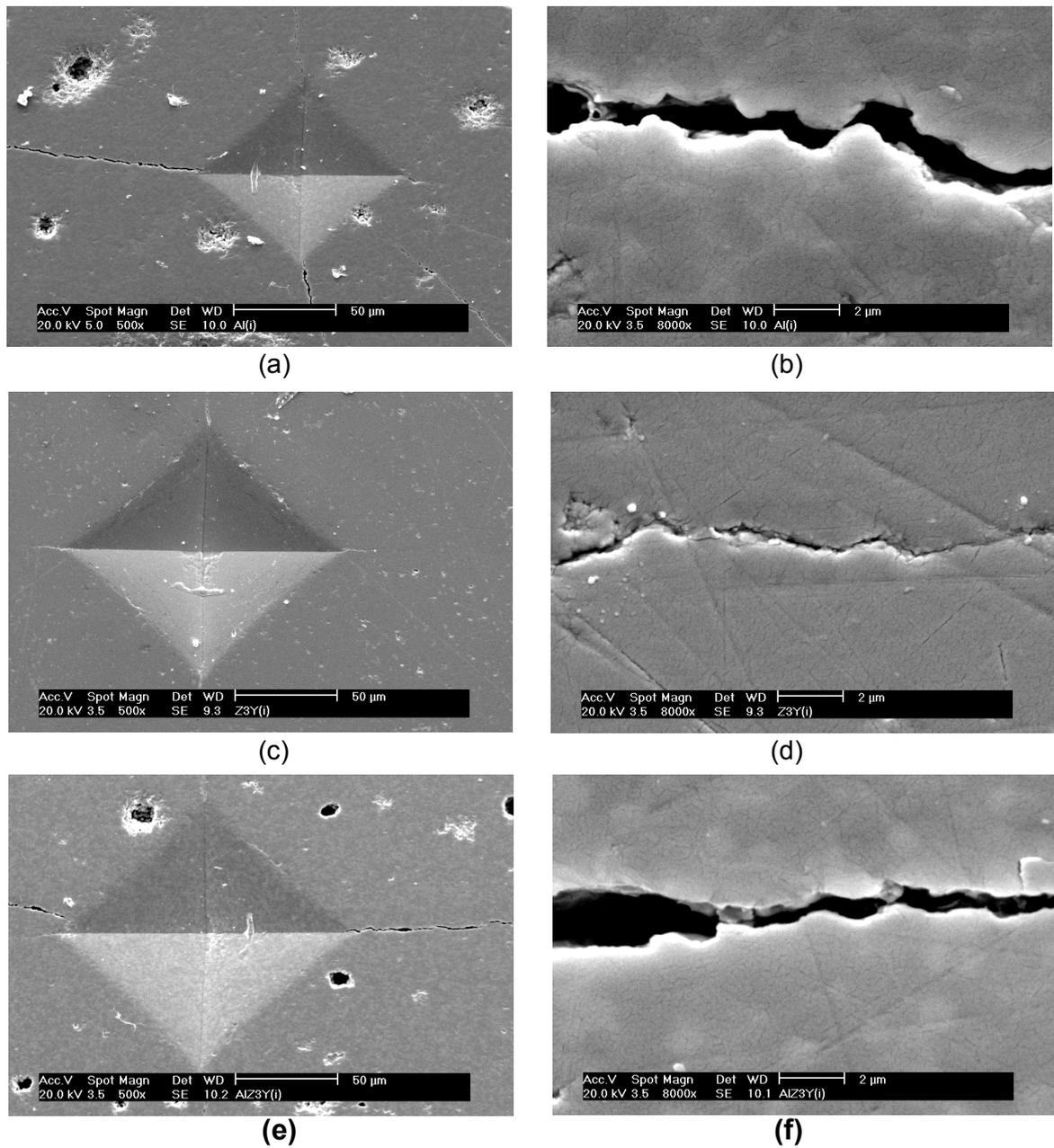


FIGURA 5.4.13 - Micrografias, obtidas por microscopia eletrônica de varredura, mostrando detalhes das indentações e trincas formadas nas cerâmicas infiltradas com fase vítrea, após ensaios de impressão Vickers: (a – b) amostra AL i; (c – d) amostra Z3Y i; (e – f) amostra ALZ3Y i.

Na TAB. 5.4.3, são apresentados os resultados de dureza e tenacidade à fratura das amostras sintetizadas no presente trabalho e, para efeito de comparação, os valores apresentados em trabalhos publicados na literatura. As amostras produzidas por mistura de pós não foram avaliadas quanto à tenacidade, pois o teste ficou comprometido devido à elevada concentração de poros.

Tabela 5.4.3. - Valores de dureza e tenacidade à fratura das cerâmicas à base de alumina e zircônia contendo fase vítrea de aluminoborossilicato de lantânio, de procedência comercial e preparadas neste trabalho.

Codificação	Técnica de conformação da matriz cerâmica porosa	Hv (GPa)	K <sub>IC</sub> (MPa.m <sup>1/2</sup> )	Referência
IA *	Colagem	11,1 ± 0,2	4,1 ± 0,2	
IZ *	Colagem	10,6 ± 0,3	5,5 ± 0,5	
CAZ *	Prensagem	10,3 ± 0,1	5,2 ± 0,4	Lazar et al 47
PA *	Prensagem	18,5 ± 0,5	4,2 ± 0,8	
Y-TZP **	Prensagem	13,5 ± 0,3	6,0 ± 0,2	
IA	Colagem	11,0 ± 0,3	4,4 ± 0,5	
IA	Prensagem	11,0 ± 1,1	3,6 ± 0,3	Guazzato et al <sup>46, 53</sup>
IZ	Colagem	10,5 ± 0,2	4,8 ± 0,5	
IZ	Prensagem	11,0 ± 0,9	4,9 ± 0,4	
AL(i)		6,7 ± 0,4	3,6 ± 0,3	
ALZ3Y(i)		6,9 ± 0,1	4,9 ± 0,7	
Z3Y(i)	Prensagem	8,7 ± 0,1	7,5 ± 0,2	Este trabalho
V -AL(m)		4,2 ± 1,8	—	
V- AL Z3Y(m)		2,5 ± 0,9	—	
V -Z3Y(m)		4,2 ± 1,0	—	

\* Denominação comercial das cerâmicas

IA = In-Ceram Alumina (Vita-Zahnfabrik)

IZ = In-Ceram Zirconia (Vita-Zahnfabrik)

CAZ = In-Ceram Zirconia (Block Vita-Zahnfabrik)

PA = Procera Al Ceram (Nobel Biocare)

\*\* Y-TZP = Zircônia estabilizada com 3 mol% de ítria sintetizada experimentalmente por co-precipitação

Por apresentarem a mesma composição, a amostra AL(i) pode ser comparada à amostra IA, enquanto a amostra ALZ3Y(i) apresenta correspondência com as cerâmicas comerciais IZ e CAZ. Observa-se que apesar dos menores valores de dureza, os valores de tenacidade à fratura das cerâmicas à base de alumina (IA e AL(i)) são bastante próximos. A mesma semelhança foi observada para a tenacidade das amostras ALZ3Y(i) e seus correspondentes comerciais IZ e CAZ. A análise comparativa entre as amostras preparadas experimentalmente neste trabalho, de diferentes composições, mostra que maiores valores de tenacidade à fratura foram obtidos para as contendo zircônia estabilizada, resultado justificado pelo mecanismo de reforço por transformação. Entretanto, uma avaliação global da microestrutura e aspecto macroscópico mostra que as cerâmicas à base de alumina são mais adequadas para a infiltração da fase vítrea.

Os resultados apresentados na FIG. 5.4.14 referem-se ao teste de citotoxicidade das amostras cerâmicas estudadas, assim como dos controles positivo e negativo. O índice de citotoxicidade ( $IC_{50(\%)}$ ) corresponde à concentração de extrato do material que provoca a morte de 50% da população das células. Conforme previsto, o controle positivo (Fenol 0,3%) produz efeito citotóxico, sendo neste caso ( $IC_{50(\%)} = 34,5$ ). Por sua vez, o controle negativo (pó de alumina) não apresenta efeito citotóxico, ( $IC_{50(\%)} > 100$ ). As amostras cerâmicas avaliadas também não apresentaram efeito citotóxico, resultado este que permite a programação de testes in vivo com o intuito de verificar as interações implante-tecido.

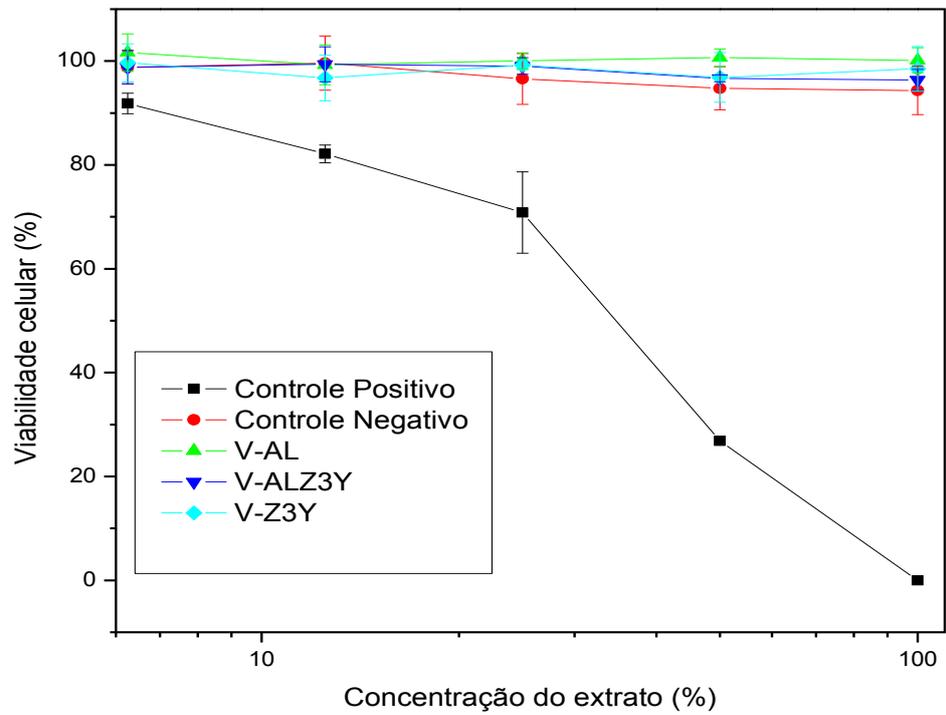


FIGURA 5.4.14 - Curvas de viabilidade celular obtidas no teste de citotoxicidade dos extratos das cerâmicas à base de alumina e zircônia infiltradas com fase vítrea de aluminoborossilicato de lantânio V-AL(m), V-ALZ3Y (m) e V-Z3Y (m), e controles positivos e negativos.

## CONCLUSÕES

A rota de síntese por coprecipitação de hidróxidos permitiu a obtenção de pós cerâmicos à base de alumina e zircônia de alta reatividade ( $66\text{-}160\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ), quando calcinados a  $800^\circ\text{C}$  e submetidos à moagem em moinho de bolas. Os pós, embora aglomerados, apresentaram dimensão nanométrica (20 nm). Entretanto, a elevada área de superfície específica dos pós de alumina e compósitos deste óxido não propiciou melhor sinterabilidade das cerâmicas de alumina, quando comparadas às de zircônia estabilizada com 3 mol% de ítria, uma vez que ocorre, durante a sinterização, a transformação da fase  $\theta$  da alumina para a fase  $\alpha$ , de menor reatividade ( $\sim 5\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ) e maior tamanho de partícula ( $>100\text{nm}$ ).

Utilizando-se as condições de calcinação e moagem, acima mencionadas, as cerâmicas à base de alumina atingem densificação em torno de 50%DT, mesmo após sinterização à  $1400^\circ\text{C}$ , enquanto a densidade das cerâmicas de zircônia estabilizada é de 71%DT a  $1050^\circ\text{C}$ . O aumento da temperatura de calcinação dos pós de zircônia de  $800^\circ\text{C}$  para  $950^\circ\text{C}$  também possibilita a redução da densidade relativa de 86%DT para 70%DT, valor este indicado na literatura para incorporação da fase vítrea de reforço, quando realizada sinterização a  $1100^\circ\text{C}$ .

A incorporação da fase vítrea do pó de aluminoborossilicato de lantânio, por infiltração, em duas etapas, a  $1200^\circ\text{C}$  por 2 horas, mostrou-se mais eficiente que por mistura de pós seguida de sinterização a  $1300^\circ\text{C}$  por 2 horas. Este resultado está relacionado à melhor molhabilidade do vidro na matriz cristalina nas condições adotadas no processo de infiltração.

No caso dos materiais à base de alumina preparados neste trabalho, observou-se maior integridade física, homogeneidade microestrutural e valores de dureza e tenacidade à fratura ( 3,6 – 4,9 MPa.m<sup>1/2</sup>), comparáveis aos obtidos para as cerâmicas comerciais.

Por sua vez, observou-se maior dificuldade para a infiltração das cerâmicas de zircônia estabilizada, provavelmente devido à maior sinterabilidade desses materiais e conseqüente redução de porosidade na microestrutura. Com base nesses resultados pode-se afirmar que nas condições de síntese e processamento adotados no presente trabalho, as cerâmicas à base de alumina foram mais adequadas para a preparação de infraestruturas dentais contendo fase vítrea de reforço.

## **SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

- Estudos de degradação das propriedades mecânicas de cerâmicas à base de alumina em solução de saliva artificial, para prever o comportamento deste material quando em função na cavidade bucal.
- Estudo de síntese e processamento cerâmico de compósitos de alumina-zircônia co-dopada com céria e ítria, visando minimizar a degradação da cerâmica em meio aquoso.
- Estudos de processamento cerâmico de infraestruturas dentais por colagem de barbotinas.
- Estudo do processamento e etapa de infiltração de cerâmicas à base de alumina preparadas a partir de pós contendo a fase  $\alpha$ .

## **TRABALHOS PUBLICADOS**

DUARTE, D. G.;USSUI, V. ;LAZAR, D. R. R. Processamento cerâmico de infraestrutura porosa à base de alumina e zircônia aplicada em prótese dentária com reforço de fase vítrea. In: 52<sup>o</sup> CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 2008, Florianópolis, SC *Anais...* CD-ROM ref. 13-014.

DUARTE, D. G.; YOSHITO, W.K.; USSUI, V. ;LAZAR, D. R. R. Infiltração de fase vítrea em biocerâmicas odontológicas à base de alumina e zircônia. Trabalho a ser apresentado no 53<sup>o</sup> CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 2009, Guarujá, SP, 07-10 de junho de 2009.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. CHEVALIER, J.; GREMILLARD, L. Ceramics for medical applications: A Picture for the next 20 years. **J. Eur. Ceram. Soc.**, v.29, p.1245-1255, 2009.
2. CHEVALIER, J. What future for zircônia as a biomaterial? **Biomaterials**, v.27, p. 535-543, 2006.
3. BAYNE, S.C. Dental biomaterials: where are we and where are we going? **J Dent Edu**, v.69(5), p. 571-585., 2005.
4. MCLEAN, J.W.; HUGHES, T.H. The reinforcement of dental porcelain with ceramic oxides. **Br Dent J**, v.119, p. 251-254, 1965.
5. DENRY, I.; KELLY, R. State of art of zirconia for dental applications. **Dent Mater**, v.24, p.299-307, 2008.
6. DENRY, I. Recent advances in ceramics for dentistry. **Crit Rev Oral Biol Med**, v.7(2), p.134-143, 1996.
7. KELLY, J.R. Evidence-based decision making: Guide to reading the dental materials literature. **J Prosthet Dent**, v.95(2), p. 152-160, 2006.
8. MCLEAN, J.W. The alumina reinforced porcelain jacket crown. **J Am Dent Assoc**, v.75, p.621-628, 1967.
9. DELLA BONA, A.; MECHOLSKY JUNIOR, J.J.; BARRETT, A.A.; GRIGGS, J.A. Characterization of glass-infiltrated alumina-based ceramics. **Dent Mater**, v.24(11), p. 1568-1574, 2008.
10. APHOLT, W.; BIINDL, A.; LÜTHY, H.; MÖRMANN, W.H. Flexural strength of Cerec 2 machined and jointed InCeram-Alumina and InCeram-Zirconia bars. **Dent Mater**, v.17, p. 260-267, 2001.
11. CLAUS H. Vita In-Ceram, a new system for producing aluminum oxide crown and bridge substructures. **Quintessenz Zahntech**, v.16, p. 16-35, 1990.
12. CONRAD, H.J.; SEONG, W-J.; PESUN, I.J. Current ceramic materials and systems with clinical recommendations: a systematic review. **J Prosthet Dent**, v.98, p. 389-404, 2007.
13. GUAZZATO, M.; ALBAKRY, M.; SWAIN, M.V.; IRONSIDE, J. Mechanical properties of In-Ceram Alumina and In-Ceram Zirconia. **Int J Prosthodont**, v.15, p. 339-346, 2002.

14. RAIGRODSCKI, A.J. Contemporary materials and technologies for all-ceramic fixed partial dentures: a review of the literature. **J Prosthet Dent**, v.92, p.557-562, 2004.
15. WAGNER, W.C.; CHU T.M. Biaxial flexural strength and indentation fracture toughness of three new dental core ceramics. **J Prosthet Dent**, v.76, p. 140-146, 1996.
16. SEGHI, R.R.; DENRY I.L.; ROSENTIEL S.F. Relative fracture toughness and hardness of new dental ceramics. **J Prosthet Dent**, v.74, p. 145-150, 1995.
17. ROSEMBLUM, M.A.; SCHULMAN, A. A review of all-ceramic restorations. **J Am Dent Assoc**, v.128, p.297-307, 1997.
18. LAWSON S. Environmental degradation of zirconia ceramics. **J Eur Ceram Soc**, v.15, p.485-502, 1995.
19. GARVIE, R.C.; CHAN, S.K. Stability limits in the monoclinic-tetragonal transformations of zirconia. **Physica B**, v.150, p.203-211, 1988.
20. SINGH, R.; GILL, R.S.C.; LAWSON, S.; DRANSFIELD, G.P. Sintering, microstructure and mechanical properties of commercial Y-TZPs. **J Mater Sci**, v.31, p.6055-6062, 1996.
21. RUIZ, L.; READEY, M.J. Effect of heat treatment on grain size, phase assemblage and mechanical properties of 3mol% Y-TZP. **J Am Ceram Soc**, v.79(9), p.2331-2340, 1996.
22. DEVILLE, S.; CHEVALIER, J.; FANTOZZI, G.; BARTOLOMÉ, J.F.; REQUENA, J.; MOYA, J.S.; TORRECILLAS, R.; DÍAZ, L.A. Low-temperature ageing of zirconia-toughened alumina ceramics and its implication in biomedical implants. **J. Eur. Ceram. Soc.**, v. 23, p. 2975-2982, 2003.
23. GREGORI, G.; BURGER, W.; SERGO, V. Piezo-spectroscopic analysis of the residual stress in zirconia-toughened alumina ceramics: the influence of the tetragonal-to-monoclinic transformation, **Mater. Sci. Eng. A**, v.271, p. 401-406, 1999.
24. YIN, L.; SONG, X. F.; SONG, T.; HUANG, J. L. An overview of in vitro abrasive finishing & CAD/CAM of bioceramics in restorative dentistry. **Int. J. Machine Tools & Manufacture**, v. 46, p. 1013-1026, 2006.
25. GUAZZATO, M. QUACH, L.; ALBAKRY, M.; SWAIN, M. Influence of surface and heat treatments on the flexural strength of Y-TZP dental ceramic. **J. Dent.**, v. 21(5), p. 454-463, 2005.
26. OKESON, J.P. **Tratamento das desordens temporomandibulares e oclusão**. 4ª Edição, São Paulo, SP.: Artes Médicas, 2000.

27. MISCH, C.E. **Implantes dentários contemporâneos**. 2ª Edição, São Paulo, SP.: Santos, 2000.
28. ORÉFICE, R.L.; PEREIRA, M.M.; MANSUR, H.S. **Biomateriais: Fundamentos e aplicações**. 1ª Edição, Rio de Janeiro, RJ.: Cultura Médica, 2006.
29. JONES, F.H. Teeth and bones: applications of surface science to dental materials and related biomaterials. **Surf. Sci. Rep.**, v.42, p. 75-205, 2001.
30. SHILLINBURG JUNIOR, H.T.; HOBBS, S.; WHITSETT, L.D.; JACOBI, R.; BRACKETT, S.E. **Fundamentos de prótese fixa**. 3ª edição, São Paulo, SP.; Quintessence, 1998.
31. KELLY, J. R.; CAMPBELL, S. D. Ceramics in dentistry: historical roots and current perspectives. **J Prosthet. Dent.**, v.75, p. 18-32, 1996.
32. DENRY, I. L. Recent advances in ceramics for dentistry. **Crit. Rev. Oral Biol. Med.**, v. 7(2), p. 134-143, 1996.
33. QUALTROUGH, A. J. E., PIDDOCK, V. Ceramics update. **J. Dent.**, v. 25(2), p. 91-95, 1997.
34. McLEAN, J. W. Evolution of dental ceramics in the twentieth century. **J. Prosthet. Dent.**, v. 85, p.61-66, 2001.
35. SANTOS, C.; TEIZEIRA, L.H.P; DAGUANO, J.K.M.F.; ROGERO, S.O.; STRECKER, K.; ELIAS, C.N. Mechanical properties and cytotoxicity of 3Y-TZP bioceramics reinforced with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles. **Ceram Int**, v.35, p.709-718, 2009.
36. BLATZ, M. B.; SADAN, A.; KERN, M. Resin-ceramic-bonding: a review of the literature. **J. Prosthet. Dent.**, v. 89, p.268-273, 2003.
37. MICHIDA, S. M. A.; VALANDRO, L. F.; YOSHIGA, S. ; ANDREATA FILHO, O. D.; BALDUCCI, I. BOTTINO, M.A. Efeito do tratamento de superfície de uma cerâmica aluminizada infiltrada de vidro sobre a resistência à microtração. **J. Appl. Oral Sci.**, v.11(4), p.361-366, 2003.
38. VALANDRO, L.F.; BOTTINO, M. C.; DELLA BONA, A.; BRESSIANI, A.H.A.; BRESSIANI, J.; BOTTINO, M.A. Estudo da resistência adesiva entre um cimento resinoso e três sistemas cerâmicos odontológicos. In: ANAIS DO 48º CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 28 de junho a 1º de julho de 2004, Curitiba, PR, ref 16-15.
39. BOTTINO, M.A.; VALANDRO, L.F.; BUSO, L. Prótese metal-free: tratamento da superfície cerâmica pré-cimentação. In: **Atualização Clínica em Odontologia**, 22º CIOSP, São Paulo, Ed. Artes Médicas, p, 369-410, 2004.

40. GUAZZATO, M.; ALBAKRY, M.; QUACH, L.; SWAIN, M. V. Influence of grinding, sandblasting, polishing and heat treatment on the flexural strength of a glass-infiltrated alumina-reinforced dental ceramic. **Biomaterials**, v.25, p. 2153-2160, 2004.
41. Vita Zahnfabrik – disponível em: <http://www.vita-vip.com/en/dentists/materials/products/vita-in-ceram/> Acessado em: 20/02/2009.
42. PICONI, C.; MACCAURO, G. Zirconia as ceramic biomaterial. **Biomaterials**, v.20, p. 1-25,1999.
43. UO, M.; SJOREN, G.; SUNDH, A.; WATARI, F.; BERGMAN, M.; LERNER, V. Cytotoxicity and bond property of dental ceramics. **Dental Mater.**, v.19, p. 487-492, 2003.
44. LAZAR, D.R.R.; USSUI, V.; BOTTINO, M.C.; LORENZETTI, S.G.; HIGA, O.Z.; PASCHOAL, J.O.A; BRESSIANI, J.C.; BRESSIANI, A.H.A. Efeito de óxidos de terras raras pesadas na biocompatibilidade de cerâmicas Y-TZP. . In: Anais do 49º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 6-9 de junho de 2005, São Pedro, SP, ref 16-23.
45. GARVIE, R.C.; HANNINK, R.H.; PASCOE, R.T. Ceramic steel? **Nature**, v.258, p. 703-704, 1975.
46. GUAZZATO, M.; ALBAKRY, M.; RINGER, S. P.; SWAIN, M.V. Strength, fracture toughness and microstructure of a selection of all-ceramic materials. Part II – zirconia based dental ceramics. **Dental Mater.**, v. 20(5), p. 449-456, 2004.
47. LAZAR, D. R. R.; USSUI, V.; BOTTINO, M. C.; VALANDRO, L. F.; BOTTINO, M. A.; PASCHOAL, J. O. A.; BRESSIANI J. C.; BRESSIANI, A. H. A. Caracterização de cerâmicas à base de alumina e zircônia para aplicações odontológicas. In: Anais do 48º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 28 de junho a 1º de julho de 2004, Curitiba, PR, ref 16-12.
48. Craig RG, Powers JM. Ceramic metal systems. In: Craig RG. **Restorative dental materials**. Sant Louois: Mosby, 1993. p.491-501.
49. ANUSAVICE, K. J. **Phillips materiais dentários**. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan. 1998.
50. DE SOUZA, C.F. **Resistência à Fratura de Subestruturas para Próteses Parciais Fixas Posteriores de Zircônia Densa sob Testes de Fadiga Cíclica**. 2007. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, COOPE, Rio de Janeiro.
51. KELLY, J.R. Dental ceramics: current thinking and trends. **Dent Clin N Am**, v.48, p.513-530, 2004.

52. CONRAD, H.J.; SEONG, W-J; PESUN, I.J. Current ceramic materials and systems with clinical recommendations: A systematic review. *J Prosthet Dent*, v.98, p.389-404, 2007.
53. GUAZZATO, M.;ALBAKRY, M.; Ringer, S.P.; Swain, M.V. Strength, fracture toughness and microstructure of a selection of all-ceramic materials. Part I. Pressable and alumina glass-infiltrated ceramics. *Dent Mater.*, v.20, p.441-448, 2004.
54. Jorgenson MW, Goodkind RJ. Spectrophotometric study of five porcelain shades relative to the dimensions of color, porcelain thickness, and repeated firing. *J Prosthet Dent*, v.42, p.96-105, 1979.
55. McLean JW, Hughes TH. The reinforcement of dental porcelain with ceramic oxides. *Br Dent J* 1965;119:251-67 apud McLean JW. Evolution of dental ceramics in the twentieth century *J Prosthet Dent*, v.85, p. 85:61-6, 2001.
56. Dörre E, Hübner H. *Alumina – Processing, Properties and Applications*. Berlim, Springer-Verlag, 1984.
57. Garcia RHL. *Síntese e processamento de compósitos zircônia-alumina para aplicação como eletrólito em células de óxido sólido*. 2007 Dissertação (Mestrado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.
58. FARNWORTH, F.; JONES, S.L.; MCALPINE, I. The production, properties and use of zircônia chemical. In: THOMPSON, R. (Ed) *Speciality inorganic chemicals*. London: Royal Soc. Of Chemistry, 1980, p. 249-284.
59. Heuer AH, Lange FF, Swain MV, Evans AG. Transformation toughening: an overview. *J Am Ceram Soc*, v.69, p. i-iv, 1986.
60. GREEN, D.J.; HANNINK, R.H.J.; SWAIN, M.V. *Transformation toughening of ceramics*. Boca Raton, Fla.: CRC, 1989.
61. MENEZES, C.A.B. *Estudo da influência do teor de elementos de terras raras leves nas cerâmicas de zircônia-céria-ítria*. 2001. Tese (Doutorado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.
62. KINGERY, W.D.; BOWEN, H.K.; UHLMANN, D.R. *Introduction to ceramics*. Second Edition, New York, NY.: John Wiley & Sons, 1976.
63. STEVENS, R. *Zirconia and zircônia ceramics*. London, UK.: Magnesium Elektron, 1986.
64. KUMAR, A.S.; DURAI, A.R.; SORNAKUMAR, T. Development of yttria and ceria toughened alumina composite for cutting tool application. *Int J Refrac Metals & Hard Mater*, v.25, p.214-219, 2007.

65. SINGH, R.; GILL R.S.C.; LAWSON S.; DRANSFIELD G.P. Sintering, microstructure and mechanical properties of commercial Y-TZPs. *J Mater Sci*, v.31, p.6055-6062, 1996.
66. CHEVALIER J.; DEVILLE S.; MÜNCH E.; JULLIAN R.; LAIR F. Critical effect of cubic phase on aging in 3mol% yttria-stabilized zirconia ceramics for hip replacement prosthesis. *Biomaterials*, v.25, p.5539-5545, 2004.
67. GUAZZATO, M.; PROOS, K.; QUACH, L.; SWAIN MV. Strength, reliability and mode of fracture of bilayered porcelain/zirconia (Y-TZP) dental ceramics. *Biomaterials*, v.25, p.5045-5052, 2004.
68. SCHERRER, S.S.; DENRY, I.L.; WISKOTT, H.W.A. Comparison of three fracture toughness testing techniques using a dental glass and a dental ceramic. *Dent Mater*, v.14, p.246-255, 1998.
69. SCOTT, H.G. Phase relationships in the zirconia–yttria system. *J Mater Sci*, 1975;10:1527–35.
70. RODRÍGUEZ, A.D.; GARCÍA, D.G.; MARTÍN, C.L.; BERNABÉ, A.M. Influence of yttrium segregation at grain boundaries in the superplasticity of yttria tetragonal zirconia polycrystals. *J Eur Ceram Soc*, v.23, p.2969-2973, 2003.
71. DEVILLE, S.; CHEVALIER, J.; FANTOZZI, G.; BARTOLOME, J.; REQUENA, J.; MOYA J. Low-temperature ageing of zirconia-toughened alumina ceramics and its implication in biomedical implants. *J Eur Ceram Soc*, v.23, p.2975-2982, 2003.
72. GUTKNECHT, D.; CHEVALIER, J.; GARNIER, V.; FANTOZZI, G. Key role of processing to avoid low temperature ageing in alumina zirconia composites for orthopaedic application. *J Eur Ceram Soc*, v.27, p.1547-1552, 2007.
73. KOSMAC, T.; OBLAK, C.; MARION, L. The effects of dental grinding and sandblasting on ageing and fatigue behavior of dental zirconia (Y-TZP) ceramics. *J Eur Ceram Soc*, v.28, p.1085-1090, 2008.
74. NETTLESHIP, I.; STEVENS, R. Tetragonal Zirconia Polycrystal (TZP) – A Review. *Int J High Tech Ceram*, v.3, p.1-32, 1987.
75. SANTOS, C.; SOUZA, R.C.; ALMEIDA, N.; ALMEIDA, F.A.; SILVA, R.R.F.; FERNANDES, M.H.F.V. Toughened ZrO<sub>2</sub> ceramics sintered with La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-rich glass as additive. *J, Mater. Proc. Technol.* V.200, p.126-132, 2008.
76. GUO, X. On the degradation of zirconia ceramics during low-temperature annealing in water or water vapor. *J Phys Chem Solids*, v.60, p.539-546, 1999.

77. MENEZES, C.A.B.; LAZAR, D.R.R.; USSUI, V.; LIMA, N.B.; PASCHOAL, J.O.A. Influence of dopant content on thermal degradation of ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramics. *Key Eng. Mater.*, v.189-91, p.192-197, 2001.
78. MENEZES, C.A.B.; LAZAR, D.R.R.; USSUI, V.; LIMA, N.B.; PASCHOAL, J.O.A. The role of light rare earth on thermal degradation behaviour of ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramics. *Mater. Sci. Forum*, v.416-418, p.573-578, 2003.
79. ROSENBLUM, M.A.; SCHULMAN A. A review of all-ceramic restorations. *J Am Dent Assoc*, v.3, p.297-307, 1997.
80. SHENG, X.; XU, H.; JIN, Z.; WANG, Y. Preparation of glass-infiltrated 3y-TZP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/glass composites. *Mater Letter*, v.58, p.1750-1753, 2004.
81. CHOI, S.R.; BANSAL, N.P. Mechanical behavior of zirconia/alumina composites. *Ceram Int*, v.341, p.39-46, 2005.
82. TSUKUMA, K.; SHIMADA, M. Strength, fracture toughness and Vickers hardness of CeO<sub>2</sub>-stabilized tetragonal ZrO<sub>2</sub> polycrystals (Ce-TZP). *J Mater Sci*, v.20, p.1178-1184, 1985.
83. DUH, J.G.; LEE, M.Y. Fabrication and sinterability in Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>. *J Mater Sci*, v.24, p.4467-4474, 1989.
84. DUARTE, D.G.; BOTTINO, M.A.; LEITE, F.P.P.; VALANDRO, L.F.; KIMPARA, E.T. Avaliação da resistência de união entre uma cerâmica prensada e dois cimentos resinosos. *Rev Odon Unesp*, v.35(2), p.119-124, 2006.
85. LU, R.; HARCOURT, J.K.; TYAS, M.J.; ALEXANDER, B. An investigation of composite resin/porcelain interface. *Aust Dent J*, v.37(1), p. 12-19, 1992.
86. AIDA, M.; HAYAKAWA, T.; MIZUKAWA, K. Adhesion of composite to porcelain with various surface conditions. *J Prosthet Dent*, v.73(5), p.464-470, 1995.
87. HAYAKAWA, T.; HAYAKAWA, T.; HORIE, K.; AIDA, M.; KANAYA, H.; KOBAYASHI, T.; MURATA Y. The influence of surface conditions and silane agents on the bond of resin to dental porcelain. *Dent Mater*, v.8, p.238-240, 1992.
88. AMARAL, R.; ÖZCAN, M.; BOTTINO, M.A.; VALANDRO, L.F. Microtensile bond strength of a resin cement to glass infiltrated zirconia-reinforced ceramic: The effect of surface conditioning. *Dental Mater*, v.22, p.283-290, 2006.
89. VALANDRO, L.F.; DELLA BONA, A.; BOTTINO, M.A.; NEISSER, M.P. The effect of ceramic surface treatment on bonding to densely sintered alumina ceramic. *J Prosthet Dent*, v.93, p.253-259, 2005.

90. AWLIYA, W.; AWLIYA, W.; ODÉN, A.; YAMAN, P.; DENNISON, J.B.; RAZZOOG, M.E. Shear bond strength of resin cement to densely sintered high-purity alumina with various surface conditions. **Acta Odontol Scand**, v.56, p. 9-13, 1998.
91. BLIXT, M.; ADAMCZAK, E.; LINDÉN, L.A.; ODÉN, A.; ARVIDSON, K. Bonding to densely sintered alumina surfaces: effect of sandblasting and silica coating on shear bond strength of luting cements. **Int J Prosthodont**, v.13, p.221-226, 2000.
92. TEUFER, G. The Crystal structure of tetragonal ZrO<sub>2</sub>. **Acta Crystallogr.** v.15(11), p.1187, 1962.
93. GARCIA, R. H. L. ; USSUI, V. ; LIMA, N. B. ; LAZAR, D. R. R. 3Y-TZP-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powders synthesized by the coprecipitation route. **Mater. Sci. Forum**, v. 530-531, p. 677-682, 2006.
94. IOST, A.; BIGOT, R. Indentation size effect: reality or artefact? **J. Mater. Sci.**, v.31, p.3573-3577, 1996.
95. PONTON, C.B.; RAWLINGS, R.D. Vickers indentation fracture toughness test. Part 1 - Review of literature and formulation of standardised indentation toughness equations. **Mater. Sci. Technol.**, v.5, p.865-872, 1989.
96. PONTON, C.B.; RAWLINGS, R.D. Vickers indentation fracture toughness test. Part 2 – Application and critical evaluation of standardised indentation toughness equations. **Mater. Sci. Technol.**, v.5, p.961-976, 1989.
97. ISO document 10993-5. **Biological evaluation of medical devices, Part 5, Tests for cytotoxicity: in vitro methods**, 1992.
98. KOMEYA, K.; MATSUI, M. High temperature engineering ceramics. In: CAHN, R. W.; HAASEN, P.; KRAMER, E. J. (Eds) **Materials Science and Technology. A comprehensive treatment v. 11: Structure and properties of ceramics**. New York, N. Y.: VCH, 1994, p. 517-565.
99. BIGHETTI, C. M. M.; SANTOS, C.; TAGUCHI, S.P. Estudo da molhabilidade de um vidro rico em lantânia, em zircônia e zircônia-alumina. In: 18<sup>o</sup> CBECIMAT – CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 2008, Porto de Galinhas, PE Anais... v.1, p.114-125. CD-ROM ref 101-023.
100. ACCAR, W. **Materiais Cerâmicos – Caracterização e Aplicações**. Natal, RN: Edufrn, 2006