UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA

ÉSOLY MADELEINE BENTO DOS SANTOS

Desenvolvimento e caracterização de cerâmicas biocompatíveis a base de zircônia e ítria visando aplicações em próteses.

Lorena – SP
2008

ÉSOLY MADELEINE BENTO DOS SANTOS

Desenvolvimento e caracterização de cerâmicas biocompatíveis a base de zircônia e ítria visando aplicações em próteses.

Dissertação apresentada à Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo como parte das exigências para a obtenção do título de Mestre em Engenharia de Materiais.

Área de Concentração: Materiais Metálicos, Cerâmicos e Poliméricos.

Orientador: Sebastião Ribeiro

Lorena – SP
2008

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha Catalográfica
Elaborada pela Biblioteca Especializada em Engenharia de Materiais
USP/EEL

Santos, Esoly Madeleine Bento

Desenvolvimento e caracterização de cerâmicas biocompatíveis a base de zircônia e ítria visando aplicações em próteses. / Esoly Madeleine Bento Santos ; orientador Sebastião Ribeiro. --Lorena, 2008.

120 f.: il.

Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Escola de Engenharia de Lorena - Universidade de São Paulo.

1. Zircônia 2. Ítria 3. Sol-gel 4. Amido de milho 5. Biomaterial I. Título.

CDU 666.3

DEDICATÓRIA

A meus pais, Edna e Cassimiro, que sempre me incentivaram a prosseguir nos estudos e me apoiaram desde as primeiras letras.

A minha irmã e amiga, Évelyn que me apoiou com muito carinho nesta jornada.

Ao meu irmão, Wesley que serviu de inspiração para este trabalho.

Ao meu namorado, Robson que ilumina a minha vida com o seu amor.

AGRADECIMENTOS

- A Deus sem o qual a minha vida não faria o menor sentido.
- Ao professor Dr. Sebastião Ribeiro pela orientação e principalmente pela paciência, disponibilidade e pelo incentivo e amizade no decorrer destes anos.
- A Escola de Engenharia de Lorena (EEL) e ao Departamento de Engenharia de Materiais (DEMAR) por viabilizar o desenvolvimento deste trabalho.
- A Divisão de Materiais (AMR) do Centro Técnico Aeroespacial (CTA) especialmente ao Dr. Carlos Alberto Cairo por permitir a utilização de alguns equipamentos.
- Ao Dr. José Augusto do Laboratório Associado de Combustão (LCP) do Instituto nacional de pesquisas espaciais (INPE) pela análise de massa específica.
- Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN) pelos testes de citotoxicidade especialmente, a Sizue O. Rogero.
- A Universidade Federal de São João Del Rei (UFSJ) pelos testes de dilatometria, em especial ao Prof. Dr Kurt Strecker.
- As amigas M.Sc. Roseli Balestra e M.Sc Ana Paula da Luz que sempre me apoiaram de maneira especial no desenvolvimento deste trabalho.
- Aos demais membros do grupo de cerâmica em especial Dr Claudinei dos Santos e Dra Simone Taguchi pelas sugestões e discussão no decorrer deste trabalho.
- A Juliana Daguano pelas análises e pela discussão referente ao teste de citotoxicidade.

- Aos técnicos do DEMAR que foram bastante prestativos no auxílio da parte experimental deste trabalho. Especialmente aos Técnicos: Otávio de Souza, Geraldo Prado, Leandro Rocha, Alberto Amador, Francisco Paiva, Valdir Pereira, José Carlos dos Santos e Marco Antônio Silva.
- À Fundação de Amparo à pesquisa do estado de São Paulo (FAPESP), pelo apoio financeiro através do processo 05/57385-5 e 01/10664-6.
- Aos amigos e colegas que contribuíram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho principalmente Heide Bernardi, Rodrigo Siqueira, Reni Renzetti e Paulo Ricardo Amador.
- A primeira igreja Batista em Lorena, em especial a Unijovem pelo apoio, amizade e orações.
- A todos vocês o meu Muito Obrigada.

“Do Senhor é a terra e a sua plenitude, o mundo e aqueles que nela habitam.”
Salmo 24.1

RESUMO

SANTOS, E. M. B. **Desenvolvimento e caracterização de cerâmicas biocompatíveis a base de zircônia e ítria visando aplicações em próteses.** 2008. 120.f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais), Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, São Paulo.

Nos últimos anos as cerâmicas à base de zircônia, além de outras aplicações, têm sido empregadas em próteses. Isso se deve as suas características como, biocompatibilidade, boa resistência à corrosão e ao desgaste, e tenacidade á fratura. Suas propriedades ópticas permitem reproduzir as características estéticas dos dentes naturais. A resistência da zircônia está relacionada à sua microestrutura, que por sua vez esta relacionada com as características dos pós iniciais. Nesse trabalho foi obtido pó de zircônia estabilizada com ítria pelo processo sol-gel. O tamanho de partículas obtidas foi aproximadamente 2,5 μm , com zircônia predominantemente na fase tetragonal. O pó foi compactado e sinterizado a 1550°C por 120 minutos. Nestas condições as amostras apresentaram densidade relativa 98%, tamanho médio de grão 0,56 μm , e predominantemente na fase tetragonal. Foram realizados ensaios em amostras sinterizadas e sinterizadas e tratadas em líquido corpóreo simulado. O módulo de ruptura obtido foi aproximadamente 482 e 560 MPa, a dureza 8,4 e 9,8 GPa e tenacidade á fratura 9,7 e 8,5 MPa.m^{1/2}, para as amostras sinterizadas e sinterizadas e tratadas respectivamente. Também, foi estudado o comportamento à molhabilidade da zircônia sintetizada e sinterizada com água e com fluido corpóreo, mostrando-se excelentes resultados para aplicações biomédicas. Com os resultados obtidos pode-se supor que a zircônia sintetizada é um material promissor para produção de cerâmicas para aplicações biomédicas.

Palavras – chave: zircônia, ítria, sol–gel, amido de milho, biomaterial.

ABSTRACT

SANTOS, E. M. B. **Development and characterization of biocompatible zirconia and yttrium based ceramics to prostheses applications.** 2008. 120 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais), Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, São Paulo.

Zirconia based ceramic has been used, besides other applications, in implants due to good strength, good fracture toughness, high wear and corrosion resistance and excellent biocompatibility. Its properties permit to reproduce the esthetic characteristics of natural teeth. The zirconia resistance is related with microstructure, that in turn this related with the characteristics of the initials powders. In this work was obtained powder of yttria-stabilized zirconia by sol-gel process. The particles average size 2,5 μm , in the tetragonal phases. The powders were compacted and sintered at 1550° for 120 minutes. Considering this condition, relative density 98% was reached, the samples presented average grain size 0,56 μm , and predominantly in the tetragonal phases. Sintered samples and sintered and treated in the simulated body fluid were tested. The flexural strength obtained were 482 and 560 MPa, the hardness 8,4 and 9,8 GPa and fracture toughness 9,7 e 8,5 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, for sintered samples and sintered and treated respectively. Also, was studied the watability behavior of the sintered zirconia with water and simulated fluid, showing excellent results for biocompatibility application. With obtained results can be supposed the sintetized zirconia is promissory material to biomedical applications.

Key – words: zirconia, ítria, sol–gel, corn starch, biomaterials.

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1	Representação das fases cristalinas da zircônia.	26
Figura 3.2	Diagrama de fases do sistema zircônia-ítria adaptado.	28
Figura 3.3	Retenção da fase tetragonal. Tamanho crítico de grão em função da ítria contida na zircônia tetragonal.	28
Figura 3.4	Rotas envolvidas no processo sol-gel.	36
Figura 3.5	Estrutura da amilose (a) da amilopectina (b).	37
Figura 3.6	Imagem de grânulos de amido obtidos por feixe de luz polarizada	38
Figura 3.7	Moléculas glucose-D e sua interação com metais.	39
Figura 3.8	Micrografias de dispersões de amido.	40
Figura 3.9	Desenho esquemático da compactação por prensagem.	41
Figura 3.10	Ângulo diedral entre as tensões superficiais sólido-sólido e sólido-gás.	44
Figura 3.11	Mecanismos de transporte de massa na sinterização via fase sólida.	45
Figura 3.12	Desenho esquemático de transferência de material evidenciando a formação de pescoço.	45
Figura 3.13	Desenho esquemático dos três modos de abertura de trinca.	48
Figura 3.14	Comparação dos sistemas de trincas ao redor de impressão Vickers.	50
Figura 3.15	Representação esquemática do campo de tensão elástica criada na microestrutura da cerâmica, decorrente da transformação por tensão dos grãos de zircônia tetragonal para monoclínica.	52
Figura 3.16	Interação entre o grão ou precipitado de zircônia monoclínica transformada e a ponta da trinca.	53
Figura 3.17	Determinação do módulo de ruptura na forma de barras utilizando as técnicas de resistência à flexão.	54
Figura 3.18	Representação esquemática da reação entre a água e Zr-O-Zr na ponta da trinca.	56

Figura 3.19	Representação das energias interfaciais e ângulo de contato.	63
Figura 4.1	Fluxograma da produção de zircônia estabilizada com ítria via sol-gel.	70
Figura 4.2	Sistema utilizado para a manutenção das amostras sinterizadas submersas na solução de fluido corpóreo simulado.	76
Figura 4.3	Placa de PVC utilizada como suporte (a) Disposição das amostras no suporte (b).	76
Figura 5.1	Fotomicrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura do pó de zircônia estabilizada com ítria obtido via sol-gel.	85
Figura 5.2	Distribuição granulométrica do pó obtido via sol-gel antes e após a desaglomeração.	86
Figura 5.3	Difratograma de raios x do pó de zircônia estabilizada com ítria obtido via sol-gel.	87
Figura 5.4	Difratograma de raios x do pó comercial de zircônia estabilizada com ítria.	88
Figura 5.5	Comportamento do pó de zircônia sintetizado em função do tempo e da temperatura de aquecimento: (a) retração em função do tempo, (b) velocidade de retração e (c) retração em função da temperatura.	92
Figura 5.6	Fotomicrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura das amostras sinterizadas a 1400° C por 1 hora, a partir do: (a) do pó obtido via sol gel (b) do pó comercial.	93
Figura 5.7	Fotomicrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura das amostras sinterizadas a 1550° C por 1 hora, a partir do: (a) do pó obtido via sol gel (b) do pó comercial.	93
Figura 5.8	Fotomicrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura das amostras sinterizadas a 1550° C por 2 horas, a partir do: (a) do pó obtido via sol gel (b) do pó comercial.	93
Figura 5.9	Fotomicrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura, mostrando fratura das amostras provenientes do processo sol-gel sinterizada a 1550° C (a) por 1 hora e (b) por 2 horas.	95
Figura 5.10	Difratograma de raios X da zircônia estabilizada com ítria sinterizada a 1400°C por 60 minutos.	96

Figura 5.11	Difratograma de raios X da zircônia estabilizada com ítria sinterizada a 1400°C por 120 minutos.	96
Figura 5.12	Difratograma de raios X da zircônia estabilizada com ítria sinterizada a 1550°C por 120 minutos.	97
Figura 5.13	Difratograma de raios X da zircônia estabilizada com ítria comercial sinterizada a 1400°C por 60 minutos.	97
Figura 5.14	Difratograma de raios X da zircônia estabilizada com ítria comercial sinterizada a 1400°C por 120 minutos.	98
Figura 5.15	Difratograma de raios X da zircônia estabilizada com ítria comercial sinterizada a 1550°C por 120 minutos.	98
Figura 5.16	Micrografia obtida por microscopia óptica, da indentação em amostra de zircônia estabilizada com ítria, sinterizada a 1550°C por 120 minutos, obtidas por indentador Vickers.	101
Figura 5.17	Resultados do ensaio de citotoxicidade da amostra de ZrO_2 - Y_2O_3 obtida via sol-gel, sinterizada a 1550 °C por 120 minutos.	104
Figura 5.18	Imagens obtidas por câmera CCD, mostrando o comportamento da molhabilidade da água na amostra comercial polida: (a) 0, (b) 5 e (c)10 minutos.	104
Figura 5.19	Imagens obtidas por câmera CCD, mostrando o comportamento da molhabilidade da água na amostra comercial rugosa: (a) 0, (b) 5 e (c)10 minuto.	104
Figura 5.20	Imagens obtidas por câmera CCD, mostrando o comportamento da molhabilidade da SBF na amostra comercial polida: (a) 0, (b) 5 e (c)10 minuto.	105
Figura 5.21	Imagens obtidas por câmera CCD, mostrando o comportamento da molhabilidade da SBF na amostra comercial rugosa: (a) 0, (b) 5 e (c)10 minutos.	105
Figura 5.22	Imagens obtidas por câmera CCD, mostrando o comportamento da molhabilidade da água na amostra sintetizada polida: (a) 0, (b) 5 e (c)10 minutos.	105
Figura 5.23	Imagens obtidas por câmera CCD, mostrando o comportamento da molhabilidade da água na amostra sintetizada rugosa: (a) 0, (b) 5 e (c)10 minutos.	105
Figura 5.24	Imagens obtidas por câmera CCD, mostrando o comportamento da molhabilidade da SBF na amostra sintetizada polida: (a) 0, (b) 5 e (c)10 minutos.	105

Figura 5.25	Imagens obtidas por câmera CCD, mostrando o comportamento da molhabilidade da na amostra sintetizada rugosa: (a) 0, (b) 5 e (c)10 minutos.	106
Figura 5.26	Comportamento da molhabilidade da água nas amostras comercial e sintética, polidas e rugosas.	106
Figura 5.27	Comportamento da molhabilidade da SBF nas amostras comercial e sintética, polidas e rugosas.	107
Figura 5.28	Comportamento da molhabilidade da SBF e da água nas amostras polidas comercial e sintética.	107
Figura 5.29	Comportamento da molhabilidade da SBF e da água nas amostras rugosas comercial e sintética.	108

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1	Temperatura de transformação.	24
Tabela 3.2	Massa específica teórica.	24
Tabela 3.3	Estrutura Cristalina.	24
Tabela 3.4	Coeficiente de expansão térmica.	25
Tabela 3.5	Propriedades Mecânicas.	25
Tabela 3.6	Concentração de íons do SBF comparado com a do plasma sanguíneo.	58
Tabela 3.7	Ordem e quantidade dos reagentes para preparar 1000 ml de SBF.	59
Tabela 3.8	Propriedades da zircônia estabilizada com ítria encontrados na literatura.	66
Tabela 4.1	Característica do pó de óxido de ítrio.	67
Tabela 4.2	Análise Química do Cloreto de zirconila.	68
Tabela 4.3	Condições de preparação das amostras.	73
Tabela 4.4	Ordem e quantidade dos reagentes utilizados no preparo da solução que simula os fluidos corpóreos.	77
Tabela 5.1	Retração Volumétrica e densidade relativa da zircônia comercial e sintetizada por sol-gel, sinterizadas nas temperaturas e tempos indicados.	89
Tabela 5.2	Temperatura equivalente para cada ponto apresentado na Figura 5.5 (b).	91
Tabela 5.3	Tamanho médio dos grãos das amostras sinterizadas nas temperaturas indicadas.	94
Tabela 5.4	Quantidade da fase tetragonal presente na zircônia após a sinterização em diferentes temperaturas.	99
Tabela 5.5	Módulo de ruptura, tenacidade à fratura e dureza, das amostras sinterizadas e sinterizadas e tratada em SBF.	100

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	19
2 OBJETIVOS JUSTIFICATIVAS	21
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	23
3.1 Zircônia.	23
3.2 Estrutura cristalina da zircônia.	25
3.3 Aplicação da zircônia estabilizada com ítria em implantes ortopédicos.	29
3.4 Produção da zircônia.	32
3.5 Processo Sol-gel.	34
3.6 Compactação e Sinterização.	40
3.6.1 Compactação.	40
3.6.2 Sinterização.	42
3.7 Propriedades Mecânicas.	46
3.7.1 Dureza.	46
3.7.2 Tenacidade à Fratura.	47
3.7.3 Módulo de Ruptura.	54
3.7.4 Influência do ambiente nas propriedades mecânicas.	56
3.8 Teste de Citotoxicidade.	59
3.9 Comportamento interfacial zircônia/ fluido corpóreo-Molhabilidade.	61
3.10 Conformação, caracterização e resultados.	64
4 MATERIAIS E MÉTODOS	67
4.1 Materiais.	67
4.2 Métodos.	69
4.2.1 Obtenção da zircônia parcialmente estabilizada com ítria.	69
4.2.2 Caracterização da zircônia obtida pelo processo sol-gel a das amostras sinterizadas.	71

4. 2.2.1 Análise de fases cristalinas.	71
4.2.2.2 Análise microestrutural.	72
i)Preparação da amostra do pó para microscopia.	73
ii) Preparação das amostras sinterizadas polidas e superfície de fraturas para microscopia.	73
4.2. 2. 3 Distribuição granulométrica.	74
4.2.3 Processamento Cerâmico.	74
4.2.3.1 Compactação do pó obtido via sol–gel.	74
4.2.3.2 Sinterização das amostras compactadas.	74
4.2.3.3 Análise dilatométrica.	75
4.2.4. Propriedades Mecânicas.	75
4.2.4.1 Preparo da solução que simula os fluidos corpóreos.	77
4.2.4.2 Módulo de ruptura.	78
4.2.4.3 Dureza.	78
4.2.4.4 Tenacidade à fratura.	78
4.2.5 Teste de citotoxicidade.	79
4.2.6 Comportamento interfacial zircônia/ fluido corpóreo- Molhabilidade.	79
4.2.6.1 Preparação das amostras.	80
4.2.6.2 Teste de molhabilidade.	80
4.2.6. 3 Captura das imagens.	80
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	82
5.1 Síntese da zircônia parcialmente estabilizada com ítria.	82
5.2 Caracterização do pó da zircônia parcialmente estabilizada com ítria.	83
5.2.1 Análise morfológica e distribuição granulométrica.	83
i) Microestrutura.	83

ii) Distribuição granulométrica.	85
5.2.2 Análise de Fases.	87
5.3 Caracterização dos compactos e amostras sinterizadas.	88
5.3.1 Sinterização.	88
5.2 2 Análise dilatométrica do pó de zircônia estabilizada com ítria.	90
5.3.3 Análise microestrutural.	92
5.3.3 Análise de fases.	95
5.3.4 Propriedades Mecânicas.	100
5.3.5 Análise de Citotoxicidade.	103
5.3.6 Comportamento interfacial zircônia/ fluido corpóreo-Molhabilidade.	104
6 CONCLUSÕES	110
REFERÊNCIAS	112

1 INTRODUÇÃO

O óxido de zircônio, ZrO_2 , conhecido também como zircônia é um dos óxidos cerâmicos que possuem maior potencial de aplicação, devido a sua resistência ao desgaste, inércia química, propriedades térmicas, mecânicas, elétricas, ópticas e biocompatibilidade.

Das muitas aplicações da zircônia pode-se citar: catalisadores, sensores de oxigênio, células combustíveis, partes de motores de automóveis, fieiras para trefilação, ferramenta de corte e implantes ortopédicos.

As cerâmicas a base de zircônia possuem tenacidade à fratura elevada se comparadas a outras cerâmicas podendo ser chamada de cerâmica tenaz. Isso ocorre devido ao processo de tenacificação. A zircônia se apresenta em três formas cristalinas: a monoclinica, estável até $1170^{\circ}C$, a tetragonal, entre $1170^{\circ}C$ e $2370^{\circ}C$, e cúbica estável até $2680^{\circ}C$, quando se funde. A tenacificação da zircônia ocorre em função da retenção da fase tetragonal em temperatura ambiente com a adição de alguns óxidos, como é o caso do óxido de ítrio, Y_2O_3 .

Os avanços na medicina, a preocupação com a qualidade de vida, alimentação e conforto tem aumentado a expectativa de vida do homem o que resulta em um aumento na população idosa e conseqüentemente as doenças relacionadas à velhice, sendo necessário em alguns casos à substituição de ossos. Além disso, acidentes traumáticos ou doenças degenerativas também podem levar a necessidade de substituição. Isto impulsiona o desenvolvimento de novos materiais biocompatíveis.

A zircônia estabilizada com ítria tem sido estudada visando à aplicação em próteses desde meados da década de 80. Em odontologia além das propriedades

mecânicas e biocompatibilidade existe um grande interesse em aplicação devido as suas propriedades ópticas que possibilitam uma melhor estética.

Existem varias técnicas para a produção de zircônia, neste trabalho foi utilizada a sol-gel, utilizando amido de milho como formador de gel. Esta técnica visa obter cerâmicas com composição homogênea, pequeno tamanho de partículas, estreita distribuição de tamanho de partículas e baixo estado de aglomeração.

O pó obtido neste trabalho foi caracterizado e os resultados obtidos tanto de caracterização do pó quanto das amostras sinterizadas foram comparados com os resultados encontrados na literatura. Além disso, os ensaios foram realizados em amostras sinterizadas e sinterizadas e tratadas com fluido corpóreo simulado. Foi verificado o comportamento interfacial zircônia / fluido corpóreo simulado através do teste de molhabilidade. E o material foi avaliado quanto a sua toxicidade através um teste “*in vitro*” de citotoxicidade.

É importante salientar que não foram encontrados na literatura pesquisada, trabalhos que avaliem a dureza, módulo de ruptura e tenacidade à fratura de amostras após tratamento em fluido corpóreo simulado, nem sobre a molhabilidade do fluido corpóreo simulado na zircônia. Desta forma, este trabalho traz uma contribuição para um melhor entendimento do comportamento de zircônia quando em contato com o tecido vivo.

2 OBJETIVOS E JUSTIFICATIVAS

2.1 Objetivos

- 1) Sintetizar pós de zircônia dopada com ítria via sol-gel com pequeno tamanho de partículas, utilizando amido de milho como agente de gelificação.
- 2) Sinterizar e caracterizar amostras quanto às propriedades mecânicas, fases presentes, microestrutura, molhabilidade e biocompatibilidade, visando aplicações em biomateriais.
- 3) Ampliar a atuação do grupo de cerâmica do Departamento de engenharia de materiais (DEMAR), utilizando novas técnicas e novos materiais para aplicações tecnológicas.

2.2 Justificativas

A zircônia vem sendo estudada exaustivamente para aplicações como próteses. Para isso ela deve ter algumas características específicas, entre elas às propriedades mecânicas. As propriedades mecânicas de um material dependem significativamente de sua microestrutura que, por sua vez dependem dos pós iniciais e do processamento, ou seja, conformação e sinterização. As cerâmicas a base de zircônia produzidas para implantes e próteses têm sido obtidas por outros processos diferentes do sol-gel, sendo que por este podem-se produzir pós com características

muito específicas, daí a principal justificativa deste trabalho. Outra justificativa é ampliar o uso da zircônia e seus compostos uma vez que temos reservas significativas de zirconita no Brasil e a Escola de Engenharia de Lorena (EEL) possui a tecnologia de produção tanto de zircônias estabilizadas quanto de compostos de alto valor agregado.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O avanço tecnológico e a necessidade de desenvolvimento de materiais com desempenho cada vez mais elevado fazem dos materiais cerâmicos uns dos principais objetos de estudo da atualidade. As propriedades dos materiais cerâmicos podem torná-los eficientes substitutos em aplicações que exijam resistência mecânica em altas temperaturas, resistência ao desgaste, inércia química, biocompatibilidade além de propriedades elétricas e magnéticas. (LIANG; DUTTA, 2001, SANTOS et al, 2005).

3.1 Zircônia.

Dentre os materiais cerâmicos de alto desempenho, os que apresentam o maior potencial de aplicação são aqueles à base de zircônia (ZrO_2). Isso decorre em função da combinação das propriedades térmicas, mecânicas, químicas, elétricas e ópticas e do bom conhecimento das transformações de fases e do desenvolvimento da microestrutura desses materiais (CHUNG, 1997, LAZAR et al 2005, OBLAK, 2004, PICONI; MACCAURO, 1999, SANTOS et al, 2005).

A principal fonte de zircônia é a zirconita ($ZrSiO_4$) que se trata de um silicato de zircônio. Em termos teóricos, a composição da zirconita é de 67,2% de ZrO_2 e 32,8% de SiO_2 , sendo encontrada em depósitos secundários em Kerala (Índia), New South Walkes (Austrália) e na Flórida (Estados Unidos da América) (FANCIO, 1999, PESSOA, 2005).

As Tabelas 3.1 - 3.5 mostram algumas características importantes da zircônia.

Tabela 3.1 Temperatura de transformação de fases e fusão da zircônia (STEVENS, 1986).

Transformação de Fases e Fusão	Temperatura
Monoclínica-Tetragonal	950 – 1200 °C
Tetragonal-Cúbica	2370 °C
Fusão da fase tetragonal	2677 °C
Fusão da fase Cúbica	2500 – 2600°C

Tabela 3.2 Massa Específica Teórica (STEVENS, 1986).

Fase Cristalina	Massa Específica Teórica
Monoclínica	5560 kg.m ⁻³
Tetragonal	6100 kg.m ⁻³
Cúbica	5830 kg.m ⁻³

Tabela 3.3 Estrutura Cristalina (STEVENS, 1986).

Fase Cristalina	Grupo Espacial	Parâmetros de Rede					
Monoclínica	P2 ₁ /c	a = 5,156 Å	b = 5,191Å	c = 5,304 Å	$\alpha = 90^\circ$	$\beta = 98,9^\circ$	$\gamma = 90^\circ$
Tetragonal	P4 ₂ /nmc	a = 5,094 Å		c = 5,177 Å	$\alpha = 90^\circ$	$\beta = 90^\circ$	$\gamma = 90^\circ$
Cúbica	F _{m3m}	a = 5,124 Å			$\alpha = 90^\circ$	$\beta = 90^\circ$	$\gamma = 90^\circ$

Tabela 3.4 Coeficiente de expansão térmica (STEVENSON, 1986).

Fase Cristalina	Coeficiente de Expansão Térmica
Monoclínica	$a = 1,03 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ \text{C}^{-1}$ $b = 0,135 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ \text{C}^{-1}$ $c = 1,47 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ \text{C}^{-1}$
Cúbica	$7,5 - 13 \cdot 10^{-6} (0^\circ \text{C} - 1000^\circ \text{C}^{-1})$

Tabela 3.5 Propriedades Mecânicas (STEVENSON, 1986).

Material	Y ₂ O ₃ PZP
Módulo de Ruptura	650 MPa
Tenacidade à Fratura	9 MNm ^{3/2}
Módulo Elástico	207 GPa
Comentário	2 % peso Y ₂ O ₃

3.2 Estrutura cristalina da zircônia.

A zircônia pode apresentar-se em três fases cristalinas: a monoclínica, estável até 1170°C, a tetragonal, entre 1170°C e 2370°C, e cúbica, estável até 2680°C, quando se funde. Na Figura 3.1, estão apresentadas as três fases cristalinas da zircônia (HUANG et al, 2000, PAYYAPILLY; BUTT, 2007).

Em 1926 Yardley descreveu a simetria monoclínica para a zircônia, como sendo constituída de quatro unidades de zircônia na célula unitária. Ruff e Ebert, em 1929, utilizaram difração de raios X para demonstrar tal estrutura, tendo também estudado a transformação monoclínica-tetragonal (PESSOA, 2005). Na tetragonal Teufer mostrou que o átomo de zircônio é circundado por oito oxigênios, quatro com distância de 0,2425 nm e os outros quatro de 0,2065 nm (HEUER; HOBBS, 1981).

Figura 3.1. Representação das fases cristalinas da zircônia (PESSOA, 2005).

Smith e Cline, em 1962, foram os primeiros a publicar a descoberta da fase cúbica da zircônia utilizando difração de raios X, obtendo a fase em altas temperaturas. A estrutura cúbica da zircônia é do tipo fluorita, onde cada átomo de zircônio é coordenado por oito átomos de oxigênio e cada oxigênio é coordenado tetraedricamente por quatro átomos de zircônio (FANCIO, 1999, PESSOA, 2005).

A transformação monoclínica-tetragonal foi primeiramente detectado por Ruff e Ebert em 1929 usando difração de raios X em alta temperatura. Desde então e particularmente nos últimos 35 anos, esta transformação tem sido intensivamente estudada para entender a teoria desta importante transição, utilizando várias técnicas como análise térmica diferencial, difração eletrônica e de raios X, microscopia óptica e eletrônica de varredura, resistividade elétrica e espectroscopia.

A sua importância prática ocorre devido a uma variação de volume associada a esta mudança de fase. Ocorre uma expansão volumétrica anisotrópica (de 3 a 5 %), devido ao aumento abrupto nos parâmetros de rede da célula unitária tetragonal para monoclinica. (BECK, H, 2006, HEUER; HOBBS, 1981)

Esta transformação deve ser evitada, pois pode levar á tensões internas, produzindo microtrincas ao redor da partícula transformada, podendo causar a fratura do material, tornando a peça extremamente frágil, diminuindo as propriedades mecânicas e refratárias da zircônia pura (OBLAK et al, 2004, OLIVEIRA; TOREM, 2001, STEVENS, 1986). Por outro lado, nas cerâmicas de zircônia com a adição controlada de óxidos estabilizantes, tais como: óxido de ítrio (Y_2O_3), óxido de cério (Ce_2O_3), óxido de magnésio (MgO), óxido de cálcio (CaO) ou óxidos de terras raras, sendo o mais usado o (Y_2O_3), as estruturas cristalinas de alta temperatura podem ser retidas, como pode ser vista na Figura 3.2 (LI et al, 1998, OLIVEIRA; TOREM, 2001, RIBEIRO, 1991, SANTOS et al, 2005), que representa o diagrama de fases do sistema zircônia-ítria. A característica mais importante do diagrama de fases zircônia-ítria é a diminuição na temperatura da transformação tetragonal-monoclinica com o aumento do componente Y_2O_3 . (STEVENS, 1986).

No caso da zircônia, a estabilização da fase tetragonal é a condição essencial para sua tenacificação (OBLAK et al, 2004, OLIVEIRA; TOREM, 2001).

A fração da fase tetragonal retida em temperatura ambiente é dependente do tamanho dos grãos e da quantidade de ítria contida. A Figura 3.3, demonstra esta dependência. É muito importante considerar a natureza metaestável dos grãos tetragonais. Existe um tamanho crítico de grão ligado à concentração de ítria, acima do qual a transformação tetragonal-monoclinica ocorre espontaneamente,

entretanto esta transformação poderia ser inibida em grãos muito finos (PICONI; MACCAURO, 1999).

Figura 3.2. Diagrama de fases do sistema zircônia-ítria adaptado. T se refere à fase tetragonal, M a fase monoclínica, C a fase cúbica, L a fase líquida e T' a tetragonal não transformada (STEVENS, 1996).

Figura 3.3 Retenção da fase tetragonal. Tamanho crítico de grão em função da ítria contida na zircônia tetragonal (PICONI; MACCAURO, 1999).

Das muitas aplicações da zircônia pode-se citar: catálise, sensores de oxigênio, células combustíveis, partes de motores de automóveis, fieiras para trefilação, ferramenta de corte e implantes ortopédicos (CHRASKA; KING; BERNDT, 2000, SANTOS et al, 2005, ZHANG et al, 2003).

Este trabalho dará maior ênfase a implantes ortopédicos.

3.3 Aplicação da zircônia estabilizada com ítria em implantes ortopédicos.

O aumento da expectativa de vida do homem, como consequência dos avanços da medicina, da maior preocupação com a alimentação e do conforto gerado pela assim denominada “vida moderna”, tem resultado no aumento da população de idosos e, conseqüentemente, das doenças relacionadas à velhice. Dentre os diversos males, os que afetam a estrutura óssea têm sido intensamente estudados, devido a seus efeitos devastadores na qualidade de vida das pessoas. Os problemas de estrutura óssea não são apenas “doença de velhos”, também atingem indivíduos jovens em sua fase mais produtiva, em decorrência de acidentes, notadamente os automobilísticos e os de trabalho. A magnitude destes problemas de saúde tem levado pesquisadores, principalmente dos países mais desenvolvidos, à procura de materiais que possam substituir de forma apropriada os ossos danificados (KAWACHI et al, 2000).

Os materiais utilizados na substituição de ossos enquadram-se em uma classe denominada biomateriais e devem apresentar propriedades físicas e biológicas compatíveis com os tecidos vivos hospedeiros, de modo a estimular uma

resposta adequada dos mesmos. Tais propriedades caracterizam a biocompatibilidade (KAWACHI et al, 2000, VITAL et al, 2006).

Os materiais utilizados como biomateriais são classificados em bioinertes e bioativos. De acordo com a Conferência da Sociedade Européia para Biomateriais, realizada na Inglaterra em 1986, o termo bioinerte não é adequado, já que todo material induz a algum tipo de resposta do tecido hospedeiro, mesmo que mínima, devendo, por este motivo, ser evitado. No entanto, o termo ainda é comumente utilizado, tendo sido definido como um material que apresenta uma resposta interfacial mínima que não resulta na ligação ou rejeição do tecido hospedeiro, formando uma cápsula fibrosa ao redor do material (HENCH; JUNE, 1993, HIN, 2004, KAWACHI et al, 2000). Os materiais bioativos são aqueles que induzem uma atividade biológica específica (KAWACHI et al, 2000).

A utilização de cerâmicas como biomateriais remonta a 1894, quando Dreesman relatou o uso de gesso ($\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$) como um possível substituto para ossos. Este material apresenta uma resistência mecânica muito baixa e é completamente reabsorvido pelo organismo, resultando em uma rápida fragmentação e degradação. Tais propriedades pouco atrativas praticamente excluíram a utilização do gesso como biomaterial implantável. (CAMPOS et al, 2005, KAWACHI et al, 2000).

A década de 70 marcou o início do uso mais intenso de materiais cerâmicos com propriedades que possibilitaram a sua classificação como biocerâmica. A primeira biocerâmica com uso muito difundido neste período foi a alumina densa (α - Al_2O_3), que se apresenta como bioinerte. Este material, devido a sua boa biocompatibilidade e elevada resistência mecânica, vem sendo usado com frequência até hoje em próteses ortopédicas que substituam ossos ou parte deles e

são submetidos, na sua atividade funcional, a esforços elevados. Exemplos típicos do emprego de alumina são as próteses para a substituição da cabeça do fêmur que faz a articulação com o íliaco e a substituição de dentes por dentes artificiais implantáveis (AFFATATO et al, 2001, DE AZA et al, 2002, KAWACHI et al, 2000).

Além da alumina densa, outras cerâmicas como zircônia, o dióxido de titânio (TiO_2), os fosfatos de cálcio e as vitrocerâmicas de sílica/fosfato de cálcio, apresentam o uso muito difundido atualmente (KAWACHI et al, 2000, VOLLENWEIDER et al, 2007).

Nos últimos anos, as cerâmicas oxidas à base de zircônia, e alumina vêm sendo estudadas, devido a suas características mecânicas, além de sua biocompatibilidade e estética (XU et al, 2005).

Assim como a alumina, a zircônia é um material bioinerte que apresenta excelente biocompatibilidade, boa resistência à corrosão e ao desgaste, com a vantagem de apresentar maior resistência à fratura devido à transformação da fase tetragonal para a monoclínica, quando sob solicitação mecânica (LAZAR et al, 2005). O emprego de cerâmicas de zircônia estabilizada na fase tetragonal com ítria (Y-TZP-Yttria tetragonal zirconia polycrystals), como material alternativo à alumina na fabricação de cabeças de fêmur de próteses total de quadril, iniciou-se em meados da década de 1980. Posteriormente, esta cerâmica também passou a ser utilizada como componente de prótese de joelho e de ombro (AFFATATO et al, 2001, LAZAR et al, 2005).

Em odontologia devido o avanço significativo das biocerâmicas a partir de 1990, tornou-se possível à execução de próteses dentais sem a subestrutura metálica. (NÓBREGA; JOÃO; LA CROIX, 2005). O uso de restauração total cerâmica está expandindo com o aumento da exigência estética. (ABBO;

RAZZOOG, 2006, KUYBULU et al, 2005) Há uma tendência natural da substituição da subestrutura metálica por cerâmicas de maior resistência mecânica. A translucência, a iridescência e a opacidade, obtidas por uma peça dental toda cerâmica é bem próxima ao dente natural, superando a prótese metal - cerâmica (NÓBREGA; JOÃO; LA CROIX, 2005).

Atualmente o uso de cerâmicas tenazes como zircônia estabilizada com ítria tem sido largamente utilizada em aplicações dentárias possibilitando o uso de restaurações total cerâmica também em regiões onde são requeridas estrutura de alta resistência. (STUDART et al, 2007).

Com a expansão das restaurações total-cerâmicas o numero de tratamentos para a perda da estrutura do dente também tem expandido. Este tipo de restauração tem sido usado para tratamento de fraturas traumáticas, má formação congênita e remodelamento estético, recentemente têm sido publicados casos clínicos utilizando restaurações a base de zircônia. (ABBO; RAZZOOG, 2006, KUYBULU et al, 2005)

Este trabalho foi desenvolvido tendo em vista à larga aplicação de cerâmicas a base de zircônia e a expansão de suas aplicações como biomaterial.

3.4 Produção da zircônia.

Para produção da cerâmica de zircônia de elevada resistência à flexão, alta tenacidade à fratura, bem como resistência ao desgaste, esses materiais devem

apresentar granulometria fina e uniforme, predominantemente na estrutura tetragonal.

Existem várias técnicas para a produção de zircônia a partir do hidróxido ou de sais de zircônio. Esses materiais são obtidos da zirconita, cujo processo envolve as seguintes etapas: fusão alcalina, lixiviação ácida, precipitação sulfúrica e hidroxilação (LI et al, 1998). A zircônia pura ou estabilizada pode ser produzida por várias rotas: processo hidrotérmico, hidrólise de alcóxidos, precipitação homogênea em meio básico, formação e decomposição de géis, por exemplo, método Pechini, entre outros. Nessas sínteses busca-se produzir pós de zircônia parcialmente estabilizada com tamanho de partículas muito pequenas, com elevada pureza e elevada superfície específica (PIELICHOWSKI; TOMASIK; SIKORA, 1998).

Um dos processos atuais para fabricação de cerâmicas de zircônia estabilizada com ítria ($\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$) para implantes é a rota de co-precipitação de hidróxidos em meio amoniacal (LAZAR et al, 2005).

Outro processo utilizado na fabricação de zircônia estabilizada com ítria é a técnica sol-gel, que é um processo químico que oferece uma versatilidade de acesso a materiais avançados. O uso de alcóxidos como precursores no processo sol-gel permite o projeto molecular dos pós precursores resultando em uma significativa melhora nas propriedades e estruturas da cerâmica final (EGGER; SORARÚ; DIRÉ, 2004).

3.5 Processo Sol-gel.

O termo sol gel é usado para descrever vários processos na área da química e síntese química de materiais inorgânicos assim como cerâmicas e vidros. Uma sol é uma suspensão de partículas coloidais em um líquido ou uma solução de moléculas poliméricas. O termo gel se refere a uma massa semi-rígida formada quando as partículas coloidais são ligadas por forças superficiais em uma rede, ou quando moléculas poliméricas estão ligadas ou interligadas (RAHAMAN, 1995).

A produção de pós pelo processo sol-gel pode ser realizada por duas rotas distintas, dependendo se o gel consiste de uma rede de partículas coloidais (gel particulado ou gel coloidal) ou se consiste em uma cadeia polimérica (gel polimérico). Em muitos casos, contudo, a distinção entre os dois casos não é muito clara (RAHAMAN, 1995).

O material de partida para a fabricação de cerâmicas e vidros pela rota de gel polimérico é a solução de compostos organometálicos especialmente alcóxidos metálicos. A reação química que ocorre durante a conversão de uma solução para gel tem influência significativa na estrutura e homogeneidade química do gel. O problema básico, entretanto, é entender como a taxa das reações químicas é controlada pelas variáveis do processo assim como composição química de alcóxidos metálicos, concentração de reagentes, pH da solução e temperatura. E se torna mais complexo quando a solução de dois ou mais alcóxidos são usados na fabricação de géis de multicomponentes. Haverá uma perda da homogeneidade química se esta etapa da reação não for controlada (PINTO; RIBEIRO, 2005, RAHAMAN, 1995,).

Depois da preparação, o gel contém uma grande quantidade de líquido nos finos canais interconectados. Sendo necessário passar pelo processo de secagem. A evaporação do solvente presente no gel leva a uma grande contração no material, originando os xerogéis (LII et al, 2002) que depois são calcinados e convertidos no material final (RAHAMAN, 1995).

A secagem dos géis pode ter o maior consumo de tempo e ser o passo mais difícil em todo o processo de fabricação, especialmente quando um material monolítico é requerido diretamente do gel. Normalmente o líquido está presente no gel em finos canais (10-50 nm de diâmetro), e remover esse líquido por evaporação pode ter duas consequências importantes: uma alta tensão capilar é gerada e o gel sofre uma grande contração. Se a evaporação for realizada lentamente para controlar o gradiente de pressão no líquido, a secagem pode levar semanas, para um gel com espessura de poucos centímetros. Então é requerida a adição de certos agentes químicos como formamida, glicerol e ácido oxálico na solução precursora, os quais podem acelerar o processo de secagem consideravelmente (PINTO; RIBEIRO, 2005, RAHAMAN, 1995). A rota do gel polimérico pode trazer benefícios na fabricação quando comparado com métodos convencionais assim como sinterização de pós ou amolecimento e solidificação de vidros. Estes benefícios incluem boa homogeneidade química, alta pureza, e baixa temperatura de processo. Entretanto possui também desvantagens. Alguns metais alcóxidos são caros, e a maioria é muito sensível à umidade, então precisam ser guardados em ambiente seco. O processo sol-gel é raramente usado para produção de peças grandes.

O processo sol-gel é um método utilizado para obtenção de precursores de materiais cerâmicos em geral, incluindo pós, fibras, filmes superficiais, monólitos, compósitos e membranas porosas, Figura 3.4, e apresenta várias vantagens como

maior pureza dos precursores utilizados, melhor homogeneidade, controle químico da morfologia, menor temperatura de síntese (BASTOS, 2004, RAHAMAN, 1995).

Vários óxidos têm sido obtidos via sol-gel, como o óxido de Titânio, TiO_2 , óxido de neodímio Nd_2O_3 , zircônia e zircônia estabilizada com ítria. (CHANDRADASS, 2005, KSAPABUTR; GULARI; WONGKASEMJIT, 2004, PINTO; RIBEIRO, 2005, YANG et al, 2004, YU et al, 2005).

Os tamanhos de partículas obtidos por este processo são por volta de 30 – 40 nm (YANG et al, 2004, YU et al, 2005).

Figura 3.4. Rotas envolvidas no processo sol-gel (LII et al, 2002).

Para a produção desses pós pelo processo sol-gel tem sido utilizado como complexante ácido cítrico (KSAPABUTR; GULARI; WONGKASEMJIT, 2004, PINTO; RIBEIRO, 2005, YANG et al, 2004, YU et al, 2005). O complexante tem a função de capturar os íons presentes na solução e liga-los a uma macromolécula, mantendo-os desta forma distribuídos homogeneamente.

Alguns aditivos têm sido utilizados para facilitar a queima do xerogel como é o caso da uréia que possibilita uma economia tanto de tempo quanto de energia e o álcool isopropílico que acelera o tempo de secagem e calcinação das amostras. (PINTO; RIBEIRO, 2005).

Como agente de gelificação tem sido utilizado polietilenoglicol, etilenoglicol, álcool polivinílico e recentemente o amido de milho (CHANDRADASS, 2005, KSAPABUTR; GULARI; WONGKASEMJIT, 2004, PINTO; RIBEIRO, 2005, YANG et al, 2004, YU et al, 2005).

O amido é constituído por duas macromoléculas principais: a amilose, Figura 3.5 (a), que é uma molécula essencialmente linear a amilopectina, Figura. 3.5 (b). Ambas possuem massas molares elevadas (STEVENSON, 1986).

Figura 3.5 Estrutura da amilose (a) da amilopectina (b) (CORRADINE, 2005).

Os grânulos de amido apresentam birrefringência quando observados em microscópio óptico sob luz polarizada, o que indica certo grau de organização molecular (SOUZA et al, 2000), Figura 3.6.

A parte linear das moléculas de amilopectina forma estruturas helicoidais duplas, estabilizadas por pontes de hidrogênio entre grupamentos hidroxila. São elas

que dão origem às regiões cristalinas dos grânulos. A região amorfa é composta pelas cadeias de amilose e pelas ramificações da amilopectina (SOUZA et al, 2000).

Figura 3.6 Imagem de grânulos de amido obtidos por feixe de luz polarizada (MORRISON; BOYD, 1972)

Tanto a amilose como a amilopectina são constituídas por unidades de glicose-D, Figura 3.7, mas diferem uma da outra pelo tamanho e forma da molécula (MORRISON; BOYD, 1972).

A interação do amido com os metais do grupo de transição se dá por meio de ligações covalentes coordenativas entre o íon do metal e os átomos de oxigênio da hidroxila da molécula de glicose-D, e adicionalmente os átomos podem estar coordenados com outros átomos de oxigênio que estão na matriz de amido (BACZKOWICZ et al, 2003, CIESIELSKI et al, 2003).

Ainda se sabe que a complexação é acompanhada pela liberação de prótons da hidroxila, para formar ligações metal-oxigênio. Assim, o amido funciona como um macroligante, formando ligações amido-O-metal-O-amido. A Figura 3.7, mostra como as moléculas glucose-D interagem com os metais de transição (TOMASIK et al, 2000).

Figura 3.7. Moléculas glucose-D e sua interação com metais (TOMASIK et al, 2000).

O processo de formação do gel consiste no aquecimento de uma solução de amido - água até temperatura de 60 - 70 °C. Durante esse fenômeno ocorre a ruptura das estruturas cristalinas do grânulo de amido, o qual absorve água e entumece irreversivelmente, adquirindo tamanho maior que o original (MONHOZ; WEBER; CAHNG, 2004).

A temperatura na qual ocorre este tipo de transformação é chamada de temperatura de gelificação, T(G) (SOUZA et al, 2000).

Para a determinação da temperatura de gelificação, amido de milho foi espalhado sobre lâminas de vidro. Gotas de água foram adicionadas de modo a obter-se uma dispersão de 5 g/l. A dispersão foi analisada utilizando um microscópio óptico, e as análises foram realizadas em diferentes temperaturas, entre 40 a 75°C. Figura 3.8 (CORRADINE et al, 2005).

Observou-se que um aumento da temperatura de 40 para 60°C provoca uma maior absorção de água pelos grânulos, que se tornam inchados como pode ser visto na Figura 3.8 (a) e (b). A Figura 3.8 (b) mostra que a 75°C, os grânulos de

amido se tornam excessivamente inchados. Desta forma ocorre uma grande absorção de água (CORRADINE et al, 2005).

Figura 3.8 Micrografias de dispersões de amido a 5g/l (a) 40°C, (b) 60°C e (c) 75°C (SOUZA et al, 2000).

O pó de zircônia estabilizada com ítria que foi utilizado neste trabalho foi obtido pelo processo sol gel utilizando amido de milho como agente de gelificação tendo como base o descrito anteriormente.

3.6 Compactação e Sinterização.

3.6.1 Compactação.

A compactação é o processo onde se consolida o pó em um formato pré-determinado. Neste processo as dimensões finais são pré-estabelecidas, minimizando-se assim os efeitos de variações dimensionais na sinterização e o nível de porosidade. Depois de efetuada a compactação, obtém-se resistência mecânica

adequada para o manuseio (RAHAMAN, 1995, SOMIYA; INOMATA, 1991). A boa compactação do material resulta em um alto empacotamento, ou seja, um maior número de coordenação entre as partículas, fazendo com que haja redução nos tamanhos dos poros, proporcionando densidades mais elevadas do corpo à verde, com isso uma provável densificação melhor do material sinterizado. A distribuição granulométrica do pó de partida tem bastante influência na compactação final.

A compactação pode ser realizada por vários métodos dentre eles a prensagem uniaxial de simples ou dupla ação de pistões, ou também por prensagem isostática a frio ou a quente. A Figura 3.9, ilustra alguns destes processos de compactação.

Figura 3.9. Desenho esquemático da compactação por prensagem: (a) uniaxial de simples ação de pistão, (b) dupla ação de pistões e (c) isostática.

Para as amostras prensadas uniaxialmente, a relação altura/diâmetro das amostras prensadas é muito significativa, pois quanto maior o valor desta relação, maior serão os gradientes de pressão, o que leva a formação de defeitos no corpo

compactado, interferindo negativamente nas propriedades mecânicas do material sinterizado.

A prensagem uniaxial com dupla ação de pistões, em que os dois pistões são móveis, ameniza o gradiente de pressão em relação à prensagem uniaxial simples, porém, não tanto quanto a prensagem isostática, pois esta terá os gradientes de pressão bem menores, devido à aplicação de carga em todas as direções. Para melhorar a compactação, é necessário o uso de lubrificantes, diminuindo o atrito entre as partículas e/ou paredes da matriz de compactação (GERMAN, 1996, RAHAMAN, 1995).

Neste trabalho foi utilizada a prensagem uniaxial seguida de isostática para a compactação. Após a compactação foi realizada a sinterização.

3.6.2 Sinterização.

Pode-se descrever a sinterização como um processo complexo no qual, pós cristalinos ou não, compactados, são tratados termicamente, em uma temperatura abaixo de sua temperatura de fusão, envolvendo uma mudança na microestrutura desse material, por meio de um ou mais mecanismos de transporte de massa, que podem ser concorrentes ou consecutivos, para se obter um único sólido coerente (FLORIO, 1998).

As reações que ocorrem na sinterização via estado sólido são termicamente ativadas e algumas dessas reações ocorrem espontaneamente quando uma temperatura particular é atingida; outras reações ocorrem lentamente em um amplo intervalo de temperatura e somente entre as partículas em contato. Nesse caso, não só a temperatura, mas também o tamanho de partícula e a área de contato entre

elas são muito importantes. Na produção de cerâmicas à base de zircônia o processo de sinterização mais importante é, sem dúvida, a sinterização no estado sólido. Este método é preferível na produção de cerâmicas com boas propriedades mecânicas, elétricas ou ópticas. Nesse processo de sinterização, todos os constituintes do pó compactado permanecem sólidos durante todo o processo de sinterização. A densificação máxima do material é atingida basicamente pela mudança na forma dos grãos constituintes. O parâmetro mais importante da sinterização é a redução da energia livre de superfície do sistema, ou seja, a tendência do sistema de atingir o estado de menor energia livre. Esta é acompanhada por uma redução nas áreas das superfícies e interfaces das partículas dos pós compactados, sendo que essa redução se consegue pela combinação de dois processos. Basicamente o que ocorre é a conversão de muitas partículas pequenas em partículas maiores em menor número, ou seja, crescimento de grão e a substituição das interfaces gás sólido, por interfaces sólido-sólido de menor energia, ou seja, densificação (FLORIO, 1998). O balanço de energia para estes processos está expresso nas equações seguintes (RAHAMAN, 1995):

No equilíbrio tem-se:

$$\gamma_{ss} = \gamma_{sl} \cos\left(\frac{\phi}{2}\right) + \gamma_{sl} \cos\left(\frac{\phi}{2}\right) \quad (3.1)$$

Que é encontrado frequentemente na literatura da seguinte forma

$$\gamma_{ss} = 2\gamma_{sl} \cos\left(\frac{\phi}{2}\right) \quad (3.2)$$

Onde,

γ_{ss} é a tensão superficial sólido-sólido

γ_{sg} é a tensão superficial sólido-gás

ϕ é ângulo formado entre os vetores de energias superficiais sólido-gás,

Figura 3.10, que também é conhecido como ângulo diedral.

Para que ocorra a sinterização γ_{ss} tem que ser menor que $2\gamma_{sl} \cos\left(\frac{\phi}{2}\right)$.

Figura 3.10. Ângulo diedral entre as tensões superficiais sólido-sólido e sólido-gás.

No primeiro estágio da sinterização via fase sólida, as partículas sofrem um rearranjo primário devido a uma adesão que ocorre espontaneamente com a formação de ligação entre as partículas (GERMAN, 1996, RAHAMAN, 1995). Os mecanismos de transporte de massa, na sinterização via fase sólida demonstrados na Figura 3.11 são:

- Superficiais: (1) difusão superficial; (3) evaporação-condensação; e
- Volumétricos: (4) difusão pelo contorno de grão; (2, 5) difusão volumétrica; (6) escoamento plástico.

Figura 3.11 Mecanismos de transporte de massa na sinterização via fase sólida (GERMAN, 1996).

O crescimento do pescoço, Figura 3.12, é predominante no estágio inicial, pois o gradiente de curvatura entre as duas partículas em contato gera uma diferença de potencial que é a força principal para que se inicie o transporte de massa e ocorra uma diminuição da energia livre no sistema (GERMAN, 1996).

A densificação ocorre com maior intensidade no estágio intermediário, provocando uma grande retração no material, devido à eliminação dos poros nos contornos de grãos. A eliminação da energia superficial remanescente é a força principal neste estágio, os pescoços se tornam grandes e ocorre um desaparecimento da porosidade aberta.

Figura 3.12. Desenho esquemático de transferência de material evidenciando a formação de pescoço.

No último estágio há uma densificação lenta devido à difusão de volume e é caracterizado pela presença de poros isolados. Os poros restantes ao final deste estágio se tornam esferoidizados devido às tensões de *Laplace* (GERMAN, 1996).

Neste trabalho foi realizada a sinterização via fase sólida. Foram realizados vários testes com o objetivo de determinar os tempos e temperaturas que promovem melhores densificações. Após a determinação das melhores condições de sinterização, as amostras foram sinterizadas e posteriormente foram realizados ensaios mecânicos, testes de molhabilidade e testes biológicos com as que apresentaram melhores densidades relativas. As propriedades mecânicas da cerâmica obtida neste trabalho foram comparadas com as encontradas na literatura.

3.7 Propriedades Mecânicas.

O comportamento mecânico de um material reflete a relação entre sua resposta a uma carga aplicada. As propriedades mecânicas dos materiais são verificadas pela execução de experimentos que reproduzem o mais fielmente possível as condições de serviço (CALLISTER 2000). Dentre as propriedades verificadas experimentalmente podemos citar: dureza, tenacidade à fratura e módulo de ruptura.

3.7.1 Dureza.

A dureza é a medida da resistência de um material a uma deformação localizada. A medida da dureza é sempre dada pela carga aplicada no material por unidade de área. Existem vários modos de impressão, dependendo se o indentador é uma esfera, cone ou pirâmide (BERNS; FRANCO, 1997, CALLISTER 2000, MALZBENZER, 2003, TAGUCHI, 2005).

A medida de dureza em cerâmica é sempre realizada com indentador de diamante devido à ausência de deformação plástica e excepcional dureza, o qual modifica a superfície com baixo coeficiente de atrito. O tipo de indentador é sempre piramidal e não esférico, devido ao tipo de tensão desenvolvida e tipo da trinca em volta do indentador. Com o indentador piramidal somente no descarregamento são geradas as tensões, evitando um largo anel de trinca por volta da superfície. A dureza Vickers é dada pela seguinte equação:

$$H_v = \frac{0,322P}{a^2 \sin 136} = \frac{0,464P}{a^2} \quad (3.3)$$

onde o indentador é piramidal com ângulos de 136 °, a é o comprimento da semidiagonal da impressão deixada pelo indentador dado em (μm), e P é a carga aplicada pelo indentador na cerâmica dada em (N) (MCCOLM,1990, TAGUCHI, 2005).

Alguns resultados de dureza da zircônia estabilizada com ítria publicados recentemente estão demonstrados a seguir na Tabela 3.10. Estes resultados foram comparados com os resultados de dureza obtidos para a zircônia produzida neste trabalho.

3.7.2 Tenacidade à Fratura.

Assim como a dureza a tenacidade à fratura também é uma propriedade mecânica que reflete a relação entre a resposta do material a carga aplicada.

A carga pode agir sobre uma trinca de três maneiras fundamentais, e cada uma afeta de maneira diferente crescimento da trinca, Figura 3.13

O modo I consiste em um modo de abertura ou de tração, e os modos II e III, são modos de cisalhamento e torção, respectivamente. (CALLISTER, 2000, LI; HAUSNER, 1992).

A tenacidade à fratura está relacionada ao nível de tensão elástica, a qual pode ser alcançada em torno da extremidade da trinca antes do processo de fratura ser iniciado, este campo elástico na ponta de trinca é descrito por um parâmetro chamado fator intensidade de tensão K , que depende da geometria do sólido, do tamanho e localização das trincas e da magnitude e distribuição da carga imposta no sólido.

Figura 3.13. Desenho esquemático dos três modos de abertura da trinca. (LI; HAUSNER, 1992).

A fratura frágil na presença de um defeito como uma trinca ocorre quando a tensão na ponta da trinca excede um valor crítico (DIETER, 1976, PAGANI; MIRANDA; BOTTINO, 2003). Esse valor crítico é conhecido por tenacidade à fratura, K_C . O modo I é o mais usado para materiais cerâmicos. A tenacidade à fratura em deformação plana, K_{IC} , pode ser considerada com uma propriedade do material que descreve a resistência do material a falha na presença de um defeito. Para um dado tipo de carregamento e geometria é definida de acordo com a seguinte equação (BAO, 1994, CALLISTER, 2000, DIETER, 1976).

$$K_{IC} = Y\sigma\sqrt{\pi a} \quad (3.4)$$

onde,

K_{IC} é a tenacidade à fratura do material [MPa.m^{1/2}]

Y é o fator geométrico que caracteriza a forma e a localização dos defeitos

σ é a tensão aplicada [N],

a é o tamanho da trinca [m]

Quanto maior o valor de K_{IC} de um material, mais resistente será à iniciação e propagação de trincas no mesmo (BAO, 1994, CALLISTER, 2000).

A tenacidade à fratura de materiais frágeis pode ser determinada através de indentação e medida das trincas, ou ensaios com indentação e posterior quebra das barras em flexão, em ambos os casos é aplicada uma carga capaz de gerar trincas nas extremidades da impressão (BERNS; FRANCO, 1997, BRADT; CUNHA-DUNCAN, 2003, PAGANI; MIRANDA; BOTTINO, 2003, PONTON, 1989, RIBEIRO, 1997).

Na indentação Vickers o material apresenta uma resposta à aplicação da carga, envolvendo deformação elástica, recuperação plástica e deformação plástica, podendo incluir o início à propagação de diferentes sistemas de trincas, de forma radial/mediano, sistema “*half-penny*”, e a extensão das trincas radiais da superfície é aproximadamente igual à profundidade das trincas medianas. Além do sistema radial/mediano, as trincas induzidas pela impressão Vickers, Figura 3.14, podem se desenvolver e propagar segundo o sistema “*Palmquist*”, Figura 3.14, que geralmente

é associado a aplicações de cargas de baixa intensidade (BERNS; FRANCO, 1997, CALLISTER, 2000, LI; HAUSNER, 1992).

Figura 3.14 Comparação dos sistemas de trincas ao redor de impressão Vickers (BERNS; FRANCO, 1997, TAGUCHI, 2005).

Para os cálculos de tenacidade à fratura (K_{IC}), baseado nos ensaios de indentação Vickers, é utilizada a equação a seguir, pois as trincas formadas em zircônia se desenvolvem em sistemas do tipo “*half-penny*” (LI; HAUSNER, 1992, PAGANI; MIRANDA; BOTTINO, 2003).

$$K_{IC} = 0,016 \left(\frac{E}{H_V} \right)^{1/2} \left(\frac{P}{c^{3/2}} \right) \quad (3.5)$$

onde,

E é o módulo de elasticidade [GPa],

H_V é a dureza Vickers [GPa],

P é a carga aplicada [N],

c é a semidiagonal da impressão somada do comprimento da trinca [m].

Quando as trincas formadas se desenvolvem em sistemas do tipo “*Palmquist*” utilizada a seguinte equação: (LEON et al,2002)

$$K_{IC} = 9,052.10^{-3} . H^{3/5} . E^{2/5} . d.c.^{-1/2} \quad (3.6)$$

onde,

E é o módulo de elasticidade [GPa],

H é a dureza Vickers [GPa],

d é a diagonal da indentação [m],

c é o comprimento da trinca [m].

No método da flexão em quatro pontos com indução de trinca por impressão Vickers, primeiro é feito uma indentação no centro da amostra e depois esta é submetida ao ensaio de resistência à flexão em quatro pontos. A idéia central deste método é o uso da impressão Vickers para gerar uma trinca com propagação estável. O emprego da mecânica da fratura para trinca sob esforços tensores, associados com as fórmulas básicas de esforços solicitantes da resistência dos materiais conduz à determinação de K_{IC} . Neste sistema, a Equação 3.3 é utilizada para se calcular os valores K_{IC} (LI; HAUSNER, 1992).

Neste trabalho foi utilizada a medida das trincas para o cálculo de tenacidade a fratura, considerando que as trincas se desenvolvem segundo o sistema “*Palmquist*”. Embora com freqüência a tenacidade à fratura de cerâmicas a base de zircônia a equação 3.4, “*half-penny*” tem sido utilizada, recentes pesquisas mostram que as trincas formadas em zircônia estabilizada com ítria se desenvolvem segundo o sistema “*Palmquist*” (COTTOM; MAYO, 1995, GLANDUS; ROUXEL; TAI, 1991, LEON et al, 2002).

A tenacidade á fratura de alguns materiais podem ser melhoradas através de mecanismos de tenacificação.

A tenacificação na zircônia ocorre quando uma trinca se propaga sob a ação de uma tensão mecânica, gera um campo de tensões de tração com deformação elástica ao seu redor, principalmente na sua extremidade, Figura 3.15. Os grãos ou precipitados, geralmente intragranulares da fase tetragonal são impedidos de se transformar em monoclinica, pela impossibilidade de sofrer a expansão volumétrica inerente ao processo. Esta retenção física da expansão gera no material um campo de tensões compressivas contrapondo a tensão trativa necessária para a propagação da trinca. Torna-se, portanto, necessária à adição de mais energia para conduzir o material à ruptura. (BECK, 2006)

Figura 3.15. Representação esquemática da transformação induzida por tensão no processo de tenacificação (PICONI; MACCAURO, 1999).

O aumento do volume resultante da transformação tetragonal-monoclínica gera tensões tangenciais ao redor do grão ou precipitado transformado, que induz ao aparecimento de microtrincas, Figura 3.16 (BECK, 2006).

A trinca propaga-se até encontrar um grão de fase monoclínica, depois é desviada e torna-se ramificada, absorvendo parte da energia de elástica associada à propagação inicial. Esta capacidade de absorver ou dissipar a energia da trinca propagante resulta em um aumento da tenacidade à fratura da cerâmica (BECK, 2006, PETZOW; TELLE; DANZER, 1991).

A trinca propaga-se até encontrar um grão de fase monoclínica, depois é desviada e torna-se ramificada, absorvendo parte da energia de elástica associada à propagação inicial. Esta capacidade de absorver ou dissipar a energia da trinca propagante resulta em um aumento da tenacidade à fratura da cerâmica (BECK, 2006, PETZOW; TELLE; DANZER, 1991).

Figura 3.16. Interação entre o grão ou precipitado de zircônia monoclínica transformada e a ponta da trinca.

Devido ao processo de tenacificação, a zircônia estabilizada com ítria pode ser utilizada em aplicações que requerem elevada dureza, elevado módulo de ruptura e tenacidade elevada.

3.7.3 Módulo de ruptura.

A medida do módulo de ruptura é um procedimento básico do controle de qualidade da maioria das indústrias de cerâmica que pode indicar se uma cerâmica foi adequadamente sinterizada. Uma cerâmica sinterizada acima da temperatura adequada causa um excessivo crescimento de grão, e em temperatura mais baixa resulta em porosidade excessiva; ambos promovem a redução do módulo de ruptura (TAGUCHI, 2005).

O módulo de ruptura é a resistência à fratura do material sob aplicação de uma carga. A medida pode ser realizada por resistência à flexão ao longo de uma amostra de seção retangular ou seção circular, suportada por dois roletes nas extremidades, com a carga sendo aplicada por rolete(s) situado(s) sobre a posição central da amostra (JONES; BERARD, 1993, TAGUCHI, 2005,).

Existem dois métodos para aplicar a carga: três e quatro pontos como indicado na Figura 3.17. Uma indicação de ter ocorrido um resultado correto em um carregamento de três pontos, em uma barra, é a fratura exatamente no centro, mas no carregamento de quatro pontos a fratura pode ocorrer entre os dois pontos de apoio. Por causa desta baixa restrição do ponto de fratura o carregamento de quatro pontos é preferido por ser mais preciso (JONES; BERARD, 1993, TAGUCHI, 2005).

Figura 3.17 Determinação do módulo de ruptura na forma de barras utilizando as técnicas de resistência à flexão (a) em 3 pontos, e (b) em 4 pontos (TAGUCHI, 2005).

As equações seguintes são utilizadas para o cálculo do módulo de ruptura.

Para carregamentos em 3 pontos de seção de amostra retangular, tem-se:

$$\sigma_f = \frac{3PL}{2bh^2} \quad (3.7)$$

Para carregamentos em 3 pontos de seção de amostra circular, tem-se:

$$\sigma_f = \frac{8PL}{\pi D^3} \quad (3.8)$$

Para carregamentos em 4 pontos de seção de amostra retangular, tem-se:

$$\sigma_f = \frac{3Pa}{bh^2} \quad (3.9)$$

Para carregamentos em 4 pontos de seção de amostra circular, tem-se:

$$\sigma_f = \frac{16Pa}{\pi D^3} \quad (3.10)$$

Onde:

σ_f é o módulo de ruptura [MPa]

P é a força para fraturar amostra [N]

L é a distância entre os suportes inferiores [m]

a é a distância entre os roletes superior e inferior na mesma extremidade da amostra [m]

b é a largura da amostra [m]

h é a altura da amostra [m]

D é o diâmetro da amostra [m]

3.7.4 Influência do ambiente nas propriedades mecânicas.

As propriedades dos materiais cerâmicos podem ser influenciadas pelo ambiente que são expostos, por exemplo, a propagação da trinca é atribuída à tensão assistida por corrosão na ponta da trinca, ou defeitos pré-existent na cerâmica. Na ponta da trinca a presença de água ou fluidos do corpo reduz a tensão superficial o que induz a propagação de trinca em materiais cerâmicos utilizados em odontologia (DE AZA, 2002).

Isso ocorre devido à reação entre água e a ligação Zr-O-Zr, Figura 3.18, que envolve três estágios: (1) adsorção de água pela ligação Zr-O, (2) reação envolvendo simultaneamente a transferência de prótons e elétrons e (3) a formação de hidróxidos na superfície (DE AZA, 2002).

Figura. 3.18 Representação esquemática da reação entre a água e Zr-O-Zr na ponta da trinca (DE AZA, 2002).

Outra explicação para a aceleração da degradação do material pela presença de água é devido ao processo envolvendo vacâncias de oxigênio. Em alguns óxidos as vacâncias de oxigênio podem ser aniquiladas pela incorporação de moléculas de água e defeitos prótons $(OH)_o$, são produzidos de acordo com Kreuer (GUO; HE, 2003).

Baseado nesse conceito um novo mecanismo foi proposto: (1) adsorção química da água em superfície da zircônia, (2) reação da água com O^{2-} na superfície da zircônia para formar o OH^- , (3) penetração de OH^- na parte interna provavelmente por difusão no contorno de grão, (4) aniquilação de vacâncias de oxigênio por OH^- (5). quando as vacâncias de oxigênio têm a concentração reduzida à fase tetragonal não é estável e ocorre a transformação tetragonal para monoclinica. Devido à expansão de volume associado à transformação de fase trincas abrem novas superfícies para reagir com moléculas de água (GUO; HE, 2003).

Ensaio mecânicos em materiais cerâmicos, como dureza, tenacidade à fratura e resistência a flexão devem ser estudados a fundo para avaliar a sua aplicabilidade em cerâmicas biocompatíveis à base de zircônia - ítria onde é exigida elevada resistência mecânica.

Como o material estudado visa aplicação em próteses deve ser levada em consideração à degradação que o material sofrerá em função do ambiente úmido que será exposto. Para simular a condição mais próxima da possível aplicação, podem ser utilizados fluidos que simulam os corpóreos.

Atualmente estas soluções são utilizadas para investigar a bioatividade de materiais utilizados em aplicações biomédicas (COLEMAN; NICHOLSON; AWOSANYA, 2007, KOKUBO; TAKADAMA, 2006).

Dentre as soluções desenvolvidas com a mesma finalidade, encontram-se a de Ringer, Neuman e a de Kokubo. Esta última também conhecida com “simulated body fluid (SBF)” é a que tem sido mais utilizada, pois é a que mais se aproxima da composição iônica do plasma. (RESENDE, 2007). A Tabela 3.6 mostra a composição dessa solução. (COLEMAN; NICHOLSON; AWOSANYA, 2007).

Embora a utilização de soluções como SBF sejam com o objetivo de avaliar a bioatividade dos materiais utilizados em próteses a proposta deste trabalho foi utilizá-la para avaliar a tenacidade à fratura, dureza e módulo de ruptura, simulando a condição de aplicação mais próximo da realidade.

Tabela 3.6 - Concentração de íons do SBF comparado com a do plasma sanguíneo.

Espécies químicas	Fluido corpóreo simulado (mM)	Plasma sanguíneo humano (mM)
Na ⁺	142	142
K ⁺	5,0	5,0
Mg ²⁺	1,5	1,5
Ca ²⁺	2,5	2,5
Cl ⁻	147,3	103
HCO ³⁻	4,2	27
HPO ₄ ²⁻	1,0	1,0
SO ₄ ²⁻	0,5	0,5
pH	7,4	7,2-7,4

Para a preparação de 1000 ml da solução que simula os fluidos corpóreos, a quantidade dos reagentes utilizados e a seqüência da utilização estão listadas na Tabela 3.7 (KOKUBO; TAKADAMA, 2006)

Tabela 3.7 - Ordem e quantidade dos reagentes para preparar 1000 ml de SBF.

Ordem	Reagente	Quantidade
1	NaCl	8,035 g
2	NaHCO ₃	0,355 g
3	KCl	0,225 g
4	K ₂ HPO ₄ .3H ₂ O	0,231 g
5	MgCl ₂ .6H ₂ O	0,311 g
6	1,0M- HCl	39 ml g
7	CaCl ₂	0,292 g
8	Na ₂ SO ₄	0,072 g
9	(CH ₂ OH) ₃ CNH ₂	6,118 g
10	11,0M- HCl	0 -5 ml g

3.8 Teste de Citotoxicidade.

Hoje em dia, com o crescente uso de biomateriais na prática médica e odontológica, torna-se cada vez mais importante o desenvolvimento e/ou implementação de testes para a avaliação da biocompatibilidade de materiais. Os testes de citotoxicidade representam uma fase inicial do teste de biocompatibilidade de um material com potencial para aplicações médicas, (MALMONGE et al, 1999) sendo utilizados em uma pré-seleção para detectar se o material em questão provoca morte das células ou outros efeitos negativos nas funções celulares (MALMONGE et al, 1999).

De acordo com o Órgão Internacional de Padronização (International Standard Organization), ISO 10993, o ensaio de citotoxicidade “*in vitro*” é o primeiro

teste para avaliar a biocompatibilidade de qualquer material para uso em dispositivos biomédicos e depois de comprovada a sua não toxicidade é que o estudo da biocompatibilidade do produto pode ter continuidade realizando-se os ensaios necessários em animais de laboratório (ROGERO et al, 2003).

Para ser aprovado num teste de citotoxicidade “*in vitro*”, um material não deve causar a morte das células nem afetar suas funções celulares. Assim sendo, com o uso de técnicas de cultura de células, os testes podem detectar se ocorre a lise (quebra) das células, a inibição do crescimento celular e outros efeitos que possam ser causados nas células pelo material e/ou extrato oriundo do material (MALMONGE et al, 1999).

Existem dois tipos de testes “*in vitro*”: métodos de contato direto e métodos de contato indireto. No primeiro, as células são colocadas em contato com o material em teste, sendo normalmente semeadas na forma de uma suspensão celular sobre o material. Já os métodos de contato indireto podem ser divididos em dois tipos: aqueles em que o material a ser testado é separado das células por uma barreira de difusão (água ou agarose) e o segundo tipo no qual substâncias são extraídas do material a ser testado, através de um solvente e colocada em contato com as células (MALMONGE et al, 1999).

Normalmente utilizam-se nestes testes células de linhagens estabelecidas, devido à facilidade de obtenção e manutenção em laboratório. As linhagens celulares mais recomendadas para testes de citotoxicidade são a NTC clone 929, a Balb/ 3T3 clone A31; a MRC-5 a WI-38, a VERO, a BHK-21 e a V-79. Existem diferentes protocolos padrões já estabelecidos para os testes de citotoxicidade, dentre os quais podem ser citados: ASTM F-813-83, ASTM F-895-84, ISO 10993-5. (MALMONGE et al, 1999).

Todos os protocolos padrões prevêm a utilização e especificam materiais a serem utilizados como controle positivo e negativo. Controle positivo é uma substância que apresenta efeito citotóxico de maneira reprodutível e controle negativo é o material ou substância que não produza efeito citotóxico. (MALMONGE et al, 1999).

A determinação da citotoxicidade pode ser através de avaliação qualitativa ou quantitativa. A avaliação qualitativa é realizada pelo exame microscópico das células para verificação de mudanças na morfologia geral, vacuolização, destacamento, lise celular ou de membrana e o resultado é relatado como atóxica, leve, moderada ou severa citotoxicidade. Na avaliação quantitativa é realizada a medida de morte celular, proliferação celular ou formação de colônias celulares (ROGERO et al, 2003).

Como o objetivo deste trabalho foi desenvolver um material visando à aplicação em prótese foi determinada a sua citotoxicidade.

3.9 Comportamento interfacial zircônia / fluido corpóreo-Molhabilidade.

Como o descrito anteriormente materiais durante a utilização em próteses ficam em contato com os fluidos corpóreos desta forma avaliar molhabilidade destes fluidos sobre os substratos pode fornecer informações interessantes do ponto de vista de aplicação.

Molhabilidade de um substrato sólido por um líquido é um fenômeno fundamental relacionado com diversas aplicações, incluindo lubrificação,

recobrimento, pintura, detergentes e biocompatibilidade. Sendo assim entender e avaliar a molhabilidade da superfície sólida é muito importante (HAO; LAWRENCE; LI, 2005, MEIRON; MARMUR; SAGUY, 2004, TOSHEV; PLATIKANOV, 2006). O ângulo de contato é a medida quantitativa da molhabilidade de um sólido por um líquido. E é definida geometricamente como o ângulo formado entre o líquido e a superfície sólida na linha de contato entre as três estados, líquido (l), gás (g) e sólido (s) (TOSHEV; PLATIKANOV, 2006).

Os sistemas sólido-líquido podem ser de dois tipos: não reativos e reativos. Em sistemas não reativos o ângulo de contato θ é expresso com função das energias superficiais sólido-líquido (γ^{SL}), líquido-vapor (γ^{LV}), sólido-vapor (γ^{SV}).

A Figura 3.19 ilustra modelos esquemáticos de ângulo de contato com a fase líquida. A primeira delas, Figura 3.19 (a) exibe as energias interfaciais do sistema sólido-líquido-vapor (RAHAMAN, 1995).

Observa-se na Figura 3.19 na seqüência (b)-(c)-(d) que quanto menor o ângulo de contato maior é a molhabilidade, ou seja, maior é a capacidade do líquido molhar o substrato (RAHAMAN, 1995).

A dependência mútua da energia de superfície, trabalho de adesão e ângulo de contato é descrito pelas equações de Young e Young – Dupré conforme as equações a seguir (BALESTRA et al, 2006, MOTTA et al, 2004, TAGUCHI et al, 2004, TOSHEV; PLATIKANOV, 2006).

$$\gamma^{SV} = \gamma^{SL} + \gamma^{LV} \cos \theta \quad (3.12)$$

$$W_a = \gamma^{LV}(1 + \cos \theta) \quad (3.13)$$

De acordo com a equação 3.13 quando $\theta = 0^\circ$, $w^{SL} = 2\gamma^{LV}$, o trabalho de adesão sólido-líquido é igual ao trabalho de coesão do líquido, e o líquido espalha indefinidamente sobre o sólido, o molhamento é total, quando $\theta = 180^\circ$, $w^{SL} = 0$, não haverá dispêndio de energia de Gibbs para separar o sólido do líquido, o molhamento é nulo (CASTELLAN, 1986, KINGERY, 1957).

Figura 3.19. (a) Representação das energias interfaciais e ângulo de contato, (b) ângulo maior que 90° , (c) ângulo de contato menor que 90° e (de) ângulo de contato 0° (RAHAMAN, 1995).

Grupos de pesquisadores têm estudado a relação entre a molhabilidade da superfície e biocompatibilidade. A molhabilidade tem uma influência significativa no comportamento de atrito de sistemas tribológicos e dá indicação de biotolerância, em uma primeira aproximação quanto maior a molhabilidade do material melhor é a tolerância com o corpo humano (HAO; LAWRENCE; LI, 2005). Células do osso assim como osteoblastos são células de ancoragem e aderem melhor no substrato com molhabilidades mais elevadas (HAO; LAWRENCE; LI 2005).

As cerâmicas a base de zircônia, largamente usadas em implante ortopédico, são inertes, mas uma melhora da molhabilidade poderá aumentar a sua performance (HAO; LAWRENCE; LI, 2005).

A alteração das propriedades da superfície da cerâmica pode melhorar as características de molhabilidade. (HAO; LAWRENCE; LI, 2005), além disso, é capaz de alterar a resposta das células aos tecidos adjacentes modificando a migração, inserção, proliferação e síntese de colágeno no local, determinando assim o tipo de tecido que será obtido na interface osso-implante e sua integração (NAGEN FILHO et al, 2007).

Neste trabalho foi avaliada a molhabilidade da água e do SBF em superfície polida e rugosa da zircônia estabilizada com ítria. Neste item foi também usada a zircônia parcialmente estabilizada com 3% de ítria comercial para simples comparação com a sintetizada neste trabalho.

3.10 Conformação, Caracterização e Resultados.

Foi realizado um levantamento de resultados de propriedades mecânicas de zircônia estabilizada com 3% mol de ítria citados na literatura recentemente para determinadas condições de conformação e sinterização para comparar com os resultados obtidos neste trabalho. Estes resultados estão listados na Tabela 3.10. Como pode ser observado as amostras tem sido conformadas por prensagem uniaxial e em alguns casos a prensagem isostática. Temperaturas de sinterização entre 1500 e 1600°C permite obter densidades relativas altas, por volta de 99% e

tamanhos de grão entre 0,3 e 0,6 μm . Neste trabalho foram utilizadas as condições de sinterização semelhantes às citadas na literatura e foram determinadas as propriedades mecânicas e comparadas com as descritas na Tabela 3.9, apesar de serem sistemas e condições diferentes, mas que dá uma idéia geral da situação existente e observada neste presente trabalho.

Tabela 3.8 - Propriedades da zircônia estabilizada com ítria encontrados na literatura.

Conformação	Temperatura (°C) e tempo (h) de sinterização	Densidade Relativa (%)	Tamanho de grão (μm)	Módulo de elasticidade (GPa)	Módulo de ruptura (MPa)	Tenacidade á fratura (MPa.m ^{1/2})	Dureza (GPa)	Referência
Prensagem isostática 300 MPa	1500 - 1h	~100	0,58	Não citado	Não citado	Não citado	6,7	CHEVALIER et al, 1999
Não citado	1500 – 2h	99,9	0,5	Não citado	Não citado	5,5 ± 0,2	12,9	* DE AZA et al 2002
Não citado	Prensagem á quente 1450 1h 28MPa	100	0,31	194	1007 ± 126	2,5 ± 0,1	11,9± 0,2	ROEBBEN et al, 2003.
Prensagem uniaxial	1600 – 1 h	99	Não citado	Não citado	Não citado	8	13	* SANTOS et al 2005
Prensagem uniaxial	1500 – 1h	99	Não citado	Não citado	Não citado	11	13	* SANTOS et al 2005
Prensagem uniaxial	1500 – 1 h	97,5± 0,5	0,34± 0,13	204	Não citado	6,0 ± 0,2	13,5 ± 0,3	* LAZAR et al 2005
Não citado	Não citado	≥ 99,8	< 0,5	210	> 950	8	12,26	* ISO(13356) LAZAR et al 2005
Não citado	1600 – 2 h	99, ± 0,2	0,624	Não citado	900 ± 25	8,1 ± 0,3	1350 ± 100	* DAGUANO et al 2007

* Zircônia estabilizada com ítria visando aplicações como biomaterial.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

- ✓ Óxido de ítrio (Y_2O_3): Tipo GRADE C (fine), produzido pela HCST.

A Tabela 4.1 apresenta as características do pó de óxido de ítrio utilizado neste trabalho.

Tabela 4.1 Característica do pó de óxido de ítrio.

Característica do Pó		
Composição Química	Ferro (ppm)	< 15
	Alumínio (ppm)	< 2
	Cálcio (ppm)	< 15
Características Físicas	Superfície Específica (m^2/g)	12,76
	Tamanho médio de partícula (μm)	0,80

- ✓ Ácido cítrico monohidratado PA $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$.
- ✓ Amido de Milho, Maizena.
- ✓ Dispersante DISPERLAM LA 1:4 v/v, Lambra.
- ✓ Ácido clorídrico 1:1 v/v, PA, Hiperquímica.
- ✓ Álcool isopropílico-Isopropanol ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$): tipo P.A. da VETEC (ES9709/0069) /ACS, 1:15 v/v.
- ✓ Uréia P.A. ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$), da Vetec, 99,98%.
- ✓ Água deionizada

- ✓ Hidróxido de amônio 1:1 v/v, NH_4OH , Óce – Brasil Comércio e Indústria Ltda, 99%.
- ✓ Cloreto de zirconila ($\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$), produzido no DEMAR.

A Tabela 4.2 apresenta a análise química obtida, por Espectrofotometro de Indução a Plasma do Cloreto de zirconila usado com precursor da zircônia obtida neste trabalho.

Tabela 4.2 Análise Química do Cloreto de zirconila.

Óxidos presentes	Massa (%)
Fe_2O_3	0,0106
Al_2O_3	0,0026
SiO_2	0,011
TiO_2	0,0063
CaO	0,00014
Na_2O	0,00000072
HfO_2	0,000262
ZrO_2	99,969

- ✓ Zircônia tetragonal estabilizada com 3% mol de ítria – TZ-3YSB contendo ligante depositado por spray-drier, adquirida da Tosoh – Japão.
- ✓ Cloreto de Cálcio 2 hidratado PA – Merck
- ✓ Cloreto de Potássio PA – Labsynth
- ✓ Sulfato de Sódio PA Quimibras
- ✓ Tri(hidroximetil)-amino metano PA – Merck
- ✓ Fosfato de potássio trihidratado PA – Merck
- ✓ Cloreto de sódio PA – Grupo Química

- ✓ Bicarbonato de sódio PA - Merck
- ✓ Cloreto de magnésio hexahidratado PA - Merck

4.2 Métodos

4.2.1 Obtenção da zircônia parcialmente estabilizada com ítria.

A partir dos resultados do trabalho recente desenvolvido pelo grupo de pesquisa de materiais cerâmicos do DEMAR (PINTO; RIBEIRO, 2005) foi obtido pó de zircônia parcialmente estabilizada, com partículas muito finas, homogêneas em termos de morfologia e composição, o que permitem produzir cerâmicas com propriedades especiais sob o ponto de vista de propriedades mecânicas e químicas.

O processo para produção do pó precursor foi o sol-gel, utilizando amido de milho como formador de gel. O fluxograma da Figura 4.1, ilustra o processo utilizado.

A seguir é descrito as etapas contidas no fluxograma da Figura 4.1.

Uma solução contendo os íons de Zr^{4+} foi preparada pela dissolução do cloreto de zirconila ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$) em água deionizada. A solução contendo os íons Y^{3+} foi preparada a partir da ítria (Y_2O_3), reagindo com o ácido clorídrico formando o cloreto de ítrio de acordo com a reação 4.1.

Em seguida as soluções foram misturadas sendo obedecida à relação de 97% em mol de ZrO_2 contido e 3% em mol de Y_2O_3 contido, de acordo com o descrito anteriormente. Foram adicionados a essa solução ácido cítrico em quantidade suficiente para complexar os íons Zr^{4+} e Y^{3+} .

Figura 4.1 Fluxograma da produção da zircônia estabilizada com ítria via sol-gel

Todos os reagentes citados foram adicionados em quantidades pré-estabelecidas a partir da estequiometria das reações a seguir. A solução precursora foi mantida em aquecimento e agitação por uma hora para formar os complexos, em seguida foi adicionado hidróxido de amônio 1:1 até ajustar o pH para 4.

A solução contendo os íons Zr^{4+} e Y^{3+} foi adicionado uréia (50 g /1000ml) e amido de milho (100 g /1000 ml) e mantida a temperatura em 70 °C até que ocorresse a gelificação. O gel formado foi colocado em um recipiente de vidro

“pirex”, adicionado álcool isopropílico (7:100) para acelerar o processo de secagem devido o “enfraquecimento” da tensão superficial do amido com a água. O recipiente foi colocado em uma estufa Quimis aparelhos científicos LTDA inicialmente a 80 °C por 24 horas, e posteriormente a 120 °C por 72 horas. Após a secagem o xerogel foi submetido a uma pré-calcinação em cápsula de porcelana, em um forno Schaly, fornos e estufas industriais, 400 °C por 2 horas ao ar atmosférico. Após a pré-calcinação as amostras foram desaglomeradas em o almofariz e passado por peneiras de 200 “mesh”. Em seguida foi realizada a calcinação final, utilizando uma cápsula de porcelana, a 600°C por 1 hora e 30 minutos ao ar.

O pó obtido foi passado em moinho de atrito, por 1 hora, a 1000 rpm, em meio álcool isopropílico. Em seguida a suspensão foi seca em evaporador rotativo a 90°C e passada em peneira de 40 “mesh”, para desaglomeração do pó.

Após estes procedimentos os pós foram submetidos á análises para posterior caracterização dos mesmos.

4.2.2 Caracterização da zircônia obtida pelo processo sol–gel a das amostras sinterizadas.

4.2.2.1 Análise de fases cristalinas.

As fases cristalinas dos pós sintetizados e das amostras sinterizadas foram analisadas por difração de raios X em difratômetro da marca SHIMADZU, modelo Lab X XRD-6000, com radiação Cu-K α , varredura no intervalo de 10 a 90°, com passe de 0,05.

Para a avaliação quantitativa das fases, primeiramente foi feita uma tentativa de refinamento dos difratogramas utilizando o programa “*Fullprof*”, mas devido a uma deficiência do programa não foi possível à conclusão. Em seguida foi realizado a tentativa de uma avaliação semi-quantitativa através do refinamento utilizando o programa “*PowderCell*”. O refinamento demonstrou coerência quando se tratava de apenas duas fases, com a presença de uma terceira fase o resultado se demonstrou incoerente, desta forma este programa não foi utilizado. A avaliação quantitativa das fases presentes nos difratogramas apresentados neste trabalho foi realizada então, através da determinação de fração volumétrica através da área correspondente aos picos de cada fase presente utilizando o programa “*Origin*”. A determinação da área correspondente a cada pico foi realizada através da integração da área sob a curva, considerando a intensidade zero do difratograma como referência.

4.2.2.2 Análise microestrutural.

As amostras de pós e sinterizados foram submetidas a análises de microscopia eletrônica de varredura em microscópio LEO modelo 1450 VP utilizando-se elétrons secundários e retroespalhados com voltagem de 20kV para avaliação da morfologia, homogeneidade e tamanho de partículas.

A determinação do diâmetro médio de grão foi realizada pela sobreposição de uma linha teste sobre a microestrutura em estudo e contando se o numero de intersecções dos contornos de grão da microestrutura com a linha teste, de acordo com a norma ASTM (Standart test methods for determining average grain size) E112(PADILHA, 1997, ALVES: STAINER: BERGMANN, 2004)

i) Preparação da amostra do pó para microscopia

As amostras foram preparadas utilizando as condições listadas na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 Condições de preparação das amostras.

Amostra	ZrO ₂ -Y ₂ O ₃ (g)	Água Deionizada (mL)	Dispersante (gotas)	Álcool Isopropílico
1	0,5	10	0	0
2	0,5	10	1	0
3	0,5	10	2	0
4	0,5	10	3	0
5	0,5	5	0	5
6	0,5	0	0	5

O dispersante utilizado foi diluído em água deionizada 1:4 v/v. Todas as amostras foram passadas em almofariz. As amostras 1, 2, 3 e 4 foram desaglomeradas num ultrasson Mini-som Thornton – INPEC eletrônica S. A, por 10 minutos. Posteriormente depositou-se uma gota de cada suspensão sobre um suporte de aço inoxidável. As amostras foram secas ao ambiente por aproximadamente 24 horas e posteriormente metalizadas com uma camada de ouro.

ii) Preparação das amostras sinterizadas polidas e superfície de fraturas para microscopia

As amostras sinterizadas foram lixadas e polidas em suspensão de diamante com granulometria até 3 µm, em politriz semi-automática Jean Wirtz, modelo Phoenix 4000 da Buehler. Foi realizado o ataque térmico a 1300° C por 30 minutos para a revelação da microestrutura, e metalização com camada de ouro para que a amostra ficasse condutora.

Para a obtenção da superfície fraturada as amostras foram lixadas e polidas como o descrito anteriormente e foram submetidas a choques térmicos cíclicos até que a fratura fosse obtida.

4.2.2.3 Distribuição granulométrica

Foi realizada a análise granulométrica do pó obtido em um Sedigrafo 5000 ET da Micronitos no Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa) da Universidade Federal de São Carlos (UFScar).

4.2.3 Processamento Cerâmico

4.2.3.1 Compactação do pó obtido via sol–gel.

As amostras foram compactadas por prensagem uniaxial a 30 MPa seguida de prensagem isostática a 300 MPa.

4.2.3.2 Sinterização das amostras compactadas.

As amostras compactadas foram sinterizadas a 1400, 1500 e 1550° C por 60 e 120 minutos e as medidas de densidade foram realizadas pelo método geométrico.

4.2.3.3 Análise dilatométrica

Foi realizada a análise dilatométrica na Universidade Federal de São João Del Rei, (UFSJ), utilizando o Dilatometro NETZSCH, Modelo DIL-402. A temperatura máxima utilizada foi 1550°C, taxa de aquecimento de 10 °C por minuto, com patamar 120 minutos a 1550°C para avaliar o comportamento pós obtido neste trabalho durante o aquecimento. Este estudo foi realizado com o objetivo de verificar de modo sistemático o comportamento da zircônia produzida durante todo o processo de aquecimento e isoterma de sinterização uma vez que nos testes de sinterização em fornos comuns são obtidos somente resultados finais e não os eventos ocorridos durante todo o processo.

4.2.4 Propriedades Mecânicas

Para medidas das propriedades mecânicas foram consideradas somente as amostras que apresentaram maiores densidades em função das condições de sinterização, 1550°C por 120 minutos.

As amostras sinterizadas foram cortadas e retificadas nas dimensões aproximadas de 37 x 4 x 3 mm³. Em seguida as amostras foram lixadas e polidas com suspensão de diamante de até 3 µm, em politriz semi-automática Jean Wirtz, modelo Phoenix 4000 da Buehler.

Parte das amostras, identificadas daqui em diante por amostras sinterizadas foi reservada e outra parte, identificada como sinterizadas + SBF, foi deixada por horas em solução que simula os fluidos corpóreos a 36,5 ± 1 ° C em um sistema como o ilustrado na Figura 4.2.

Figura 4.2 Sistema utilizado para a manutenção das amostras sinterizadas submersas na solução de fluido corpóreo simulado.

As amostras foram colocadas em um suporte de PVC, Figura 4.3, que permitiu que toda a amostra ficasse em contato com o fluido. Foi realizado em um banho de areia que permitiu que a temperatura se mantivesse constante todo o período de exposição das amostras em fluidos corpóreo simulado.

Figura 4.3 Placa de PVC utilizada como suporte (a) Disposição das amostras no suporte (b.)

4.2.4.1 Preparo da solução que simula os fluidos corpóreos

Foram colocados 750 ml de água deionizada em um béquer de polietileno de 1000 ml. A água foi mantida sob agitação a $36,5 \pm 1$ °C. Em seguida cada reagente foi adicionado na água, na ordem e quantidade, listada na Tabela 4.4.

Cada reagente foi adicionado após a dissolução completa do reagente que o antecedeu, até o 5° reagente, em seguida foi adicionado o HCl até que o pH da solução fosse 7,5. Após o ajuste do pH os demais reagentes foram adicionados com um cuidado especial ao reagente 9 que foi colocado em quantidades menores que 1 g. Em seguida o pH da solução foi ajustado para 7,25 com adição de HCl. A solução foi transferida para um balão volumétrico de 1000 ml e foi adicionada água deionizada para ajustar o volume da solução. O balão foi resfriado até a temperatura ambiente, quando foi mantido em refrigerador na temperatura de 5 – 10°C.

Tabela 4.4 Ordem e quantidade dos reagentes utilizados no preparo da solução que simula os fluidos corpóreos.

Ordem	Reagente	Quantidade
1°	NaCl	8,0475 g
2°	NaHCO ₃	0,3517g
3°	KCl	0,2203 g
4°	K ₂ HPO ₄ .3H ₂ O	0,2294 g
5°	MgCl ₂ .6H ₂ O	0,3116 g
6°	HCl - 8,301 mL de 37% de HCl diluído em 100 mL de água deionizada	Ajustar o pH para 7,25
7°	CaCl ₂ . 2H ₂ O	0,4019 g
8°	Na ₂ SO ₄	0,0719 g
9°	(CH ₂ OH) ₃ CNH ₂	6,082 g

4.2.4.2 Módulo de ruptura

Para a determinação do módulo de ruptura foram realizados ensaios de flexão em três pontos, utilizando-se uma máquina universal de ensaios MTS com velocidade de carregamento de 0,05 mm/s e espaçamento entre os roletes de 20 mm. Os cálculos foram realizados utilizando a equação da Tabela 3.7 para ensaio de flexão em três pontos em seção retangular.

4.2.4.3 Dureza

Para a medida da dureza foram utilizadas partes das amostras obtidas no ensaio de flexão, tanto da forma convencional quanto das amostras tratadas em SBF. Foram analisadas dez amostras em cada condição. A medida foi realizada em um durômetro Mod Micrimet 2004 da Buehler, munido de software para execução dos cálculos. As indentações foram realizadas utilizando carga de 2 kgf por 30s.

4.2.4.4 Tenacidade à fratura.

A tenacidade à fratura foi determinada por intermédio da medida da trinca formada durante a indentação em um durômetro, REICHERTER da Panambra, utilizando a carga de 10 kgf por 15 s. Após a indentação as trincas foram medidas utilizando um microscópio óptico e o programa computacional LEICA versão QWIN.

Para o cálculo da tenacidade foi utilizada a equação 3.6 descrita na revisão bibliográfica.

4.2.5 Teste de citotoxicidade

Foi realizado o teste de citotoxicidade indireto. Foram utilizados extratos do material que foram colocados em contato com uma cultura de células de mamíferos, em microplacas para cultura celular e utilizado o método de incorporação de um corante para distinguir as células vivas e mortas pela medida da intensidade de cor final. A avaliação da citotoxicidade do material foi realizada por incorporação do corante Vermelho Neutro. A leitura de densidade óptica do material realizado no leitor Elisa, foi comparada com a média celular, considerada 100% de viabilidade celular no ensaio. Foram utilizados controles negativos e positivos para verificar a eficácia do ensaio. O controle negativo deve ser um material que não cause dano nas células em cultura, já o controle positivo deve ser um material que cause dano. Como controle positivo foi utilizado foi uma solução fenol enquanto para controle positivo que foi utilizado alumina. Estes ensaios foram realizados no Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN) que é uma instituição credenciada para realização desse teste.

4.2.6 Comportamento interfacial zircônia / fluido corpóreo - molhabilidade.

Para a aplicação da zircônia como biocerâmica a propriedade de molhabilidade é muito importante. Para realizar este estudo foram preparadas amostras conforme segue.

4.2.6.1 Preparação das amostras

Amostras de zircônia sintetizada pelo método sol gel e zircônia comercial foram sinterizadas a 1550°C por 120 minutos. Após a sinterização as amostras foram preparadas de duas formas: apenas lixadas utilizando lixa de 125 μm , e lixadas e polidas até 0,3 μm . As amostras foram lavadas e secas em estufa por 2 horas a 100°C.

4.2.6.2 Teste de molhabilidade

Para o teste de molhabilidade, a amostra foi colocada em ambiente saturado em água, a $36,5 \pm 1^\circ\text{C}$. Em seguida uma gota de água destilada foi adicionada com a utilização de uma micropipeta com volume ajustável. Foi feita a primeira captura de imagem imediatamente após o contato da gota com a placa, e as imagens seguintes foram feitas a cada 30 segundos por um período de 10 minutos. Este procedimento foi realizado para as duas formas de preparação. Além do teste com água foram realizados testes com SBF. Os testes foram interrompidos após 10 minutos, pois esse tempo foi suficiente para obtenção de resultados para avaliar o comportamento interfacial zircônia/ água e zircônia/ SBF.

4.2.6.3 Captura das imagens

A captura de imagem foi realizada utilizando uma câmera analógica JVC CCD COLOUR com lente objetiva 4/50 mm com anel adaptador a uma distância de

aproximadamente 17 cm da mostra. A câmera foi acoplada a um microcomputador com placa de captura de imagem YC + Mono.

As imagens foram analisadas utilizando-se um “*software*” da LEICA versão QWIN 2.3 STANDARD. Com o programa, foram medidos os ângulos de contato, adotando-se como valor médio as medidas realizadas nos dois extremos de cada amostra.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Síntese do pó da zircônia parcialmente estabilizada com ítria.

O ácido cítrico adicionado à solução que continha os íons Zr^{4+} e Y^{3+} permitiu que ocorresse a complexação, ou seja, os íons presentes na solução se ligam aos do grupo funcional do ácido formando um complexo. Neste ponto a solução apresenta aspecto transparente. Uréia foi adicionada à solução, pois a uréia após a decomposição térmica desprende na forma de gás promovendo a formação de elevada porosidade, facilitando a combustão do xerogel. Uma das etapas que mais consome tempo é a secagem do gel, portanto a utilização da uréia otimiza o processo de produção da zircônia estabilizada com ítria pelo processo sol-gel. Quando foi adicionado o amido de milho à solução, a mesma tornou-se turva e em seguida com um aspecto leitoso. A viscosidade do líquido foi aumentando gradativamente à medida que a temperatura aumentava e por volta de 70 °C, após dez minutos aproximadamente ocorreu a gelificação completa. O aquecimento de soluções contendo amido resulta na ruptura das estruturas cristalinas do grânulo do amido o qual absorve a água e incha adquirindo um tamanho maior que o original. A temperatura de gelificação T(G) neste caso foi de aproximadamente 70 °C em concordância com (SOUZA; ANDRADE, 2000), que observou que a 70 °C cerca de 70% dos grânulos são rompidos. O gel formado apresenta um aspecto leitoso e bastante viscoso. Após a secagem o gel se transforma em xerogel e se apresenta na forma de placas com coloração marrom esverdeada. Após a pré-calcinação a

400 °C por 2 h, placas do material apresentou uma coloração bege e com aglomerados fracamente ligados entre si, permitindo a desaglomeração em peneira.

Após a desaglomeração e calcinação a 600 °C por 1 h e 30 min. foi obtido pó de zircônia estabilizada com ítria de coloração branca. Todo o material que foi utilizado para o desenvolvimento deste trabalho foi obtido de acordo com o descrito no item 4.2.1.

O resultado do rendimento do processo foi 89,4%, ou seja, 10,6 % de material foram perdidos durante o processamento. Esta perda ocorreu durante o processo de secagem devido a dificuldade de retirar totalmente o xerogel do “pirex” após a secagem. O rendimento do processo pode ser otimizado melhorando o manuseio do produto nesta etapa.

5.2 Caracterização do pó da zircônia parcialmente estabilizada com ítria.

5.2.1 Análise Morfológica e distribuição granulométrica.

i) Microestrutura.

Das varias formas de preparação do pó para análise no microscópio eletrônico de varredura como o descrito anteriormente, foi possível observar que no caso do preparo sem dispersante ocorreu formação de um aglomerado de partículas o que dificulta a caracterização da amostra porque não permite a observação da morfologia do pó assim como o tamanho de partícula. Isso pode ser explicado pelo

fato de não ser utilizado dispersante no preparo, que tem a função de desaglomerar partículas finas que possuem uma tendência natural de se aglomerar. Com a adição de uma gota da solução de dispersante, verifica-se que as partículas ficam mais dispersas que na condição anterior. Já com a adição de duas a três gotas de dispersante, a qualidade da observação foi comprometida pela formação de um filme polimérico que prejudicou a visualização das partículas. No caso das amostras em que foram adicionados álcool isopropílico e água e só álcool isopropílico foi observado novamente a formação de aglomerados. Devido à volatilidade do álcool, a amostra seca rapidamente e tende a se aglomerar. A melhor condição de preparo obtida foi com uma gota da solução de dispersante.

As imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura utilizando a melhor condição de preparo, utilizando uma gota da solução de dispersante, estão demonstradas na Figura 5.1.

Foram obtidas imagens com várias ampliações com o objetivo de verificar se as partículas maiores eram realmente partículas individuais ou se eram aglomerados de partículas menores. De acordo com as imagens, as partículas apresentam desde morfologia esférica até irregular. Os tamanhos variam desde finas partículas da ordem de 0,5 μm até partículas maiores da ordem de 3 μm . A presença de partículas com esta faixa de tamanhos pode ser em função de uma possível pré-sinterização durante a calcinação final que ocorreu a 600°C. As reações de sinterização via fase sólida são termicamente ativada, além disso, o tamanho das partículas e a área de contato entre elas também influenciam o processo.

Como pode ser visto na Figura 5.1 (d) é possível observar a presença de pescoços que caracteriza o início da sinterização via fase sólida. Isto poderia fornecer um tamanho de partícula maior do que o original.

Figura 5.1 Fotomicrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura do pó de zircônia estabilizada com ítria obtido via sol – gel, com ampliações: (a) 2000x, (b) 5000x, (c) 8000x e (d) 10000x.

ii) Distribuição granulométrica.

A Figura 5.2 mostra a distribuição granulométrica do pó sintetizado antes e após desaglomeração em moinho de atrito.

Com o resultado da análise de distribuição granulométrica, Figura 5.2 (sem desaglomerar) juntamente com as imagens do MEV, Figura 5.1, levantou-se a possibilidade de haver um estado de aglomeração. Sendo realizado a desaglomeração com o objetivo de minimizar este efeito.

O pó original foi submetido a uma desaglomeração, conforme descrito anteriormente, cuja análise granulométrica mostrou um deslocamento significativo na curva quando comparada com a do pó sem sofrer desaglomeração. A redução do

tamanho médio foi 54,70% (tamanho antes da desaglomeração 5,32 μm e depois 2,41 μm).

Figura 5.2 Distribuição granulométrica do pó obtido via sol-gel antes e após a desaglomeração.

A curva granulométrica após desaglomeração também mostra um perfil melhor quando avaliada sob o ponto de vista de processamento cerâmico, uma curva mais larga, indicando que o material pode ser compactado com melhores densidades que o original. Realmente o comportamento comparativo das duas curvas pode indicar um forte indício da quebra de aglomerados formados durante a calcinação do pó precursor.

O objetivo inicial deste trabalho era a obtenção de pós nanométricos. De acordo com o descrito anteriormente o pó obtido apresentou o tamanho maior que o esperado, da ordem de micrometros, porém com os recursos utilizados neste

trabalho não foi possível afirmar com certeza se o tamanho determinado se trata do tamanho real do pó ou de aglomerados formados durante o processo de obtenção.

Para a determinação do tamanho real do pó, para o caso de pós nanométricos, outros recursos deveriam ser utilizados tais como: Difração de raios X, utilizando a equação de Scherer, microscopia eletrônica de varredura e porosimetria. Todas essas técnicas deveriam se utilizadas em conjunto para a obtenção de um resultado preciso, porém isto demandaria muito tempo, sendo necessário o desenvolvimento de um trabalho especificamente para esta caracterização, o que não era o objetivo do trabalho.

5.2.2 Análise de fases.

A Figura 5.3 mostra o difratograma do pó de zircônia estabilizada com ítria obtidos neste trabalho e a Figura 5.4 de um pó comercial, analisado com o objetivo de comparação.

Figura 5.3 Difratograma de raios x do pó de zircônia estabilizada com ítria obtido via sol-gel.

Figura 5.4 Difratoograma de raios x do pó comercial de zircônia estabilizada com ítria.

De acordo com esses difratogramas foi possível observar as fases presentes. As reflexões indicadas pela letra T representam a fase da ZrO_2 tetragonal e M, ZrO_2 monoclinica.

Como pode ser observado o pó sintetizado, Figura 5.3, é formado predominantemente pela fase tetragonal, mas contém uma certa quantidade de fase monoclinica. A porcentagem de fase monoclinica é aproximadamente 19%. Já o pó comercial, Figura 5.4 foi observada uma quantidade muito maior da fase monoclinica aproximadamente 72%. A quantidade das fases foi determinada de acordo com o descrito anteriormente no item 4.2.2.1.

5.3 Caracterização dos compactos e amostras sinterizadas.

5.3.1 Sinterização

A Tabela 5.1 ilustra os resultados de retração volumétrica e densidade relativa para amostras sinterizadas a 1400, 1500 e 1550 °C, por uma e duas horas.

Tabela 5.1 Retração Volumétrica e densidade relativa da zircônia comercial e sintetizada por sol-gel, sinterizadas nas temperaturas e tempos indicados.

Temperatura e tempo de sinterização	Retração Volumétrica (%)		Densidade Relativa (%)	
	Comercial	Sintetizada	Comercial	Sintetizada
1400 °C 1 hora	40,92 ± 2,83	46,88 ± 0,95	90,05 ± 2,15	74,26 ± 2,23
1400 °C 2 horas	42,54 ± 0,75	50,13 ± 1,04	92,63 ± 0,65	79 ± 2,11
1500 °C 1 hora	45,79 ± 4,33	54,14 ± 0,71	97,07 ± 0,36	84,59 ± 0,70
1500 °C 2 hora	49,99 ± 3,75	55,48 ± 0,49	97,61 ± 0,38	87,64 ± 0,92
1550 °C 2 horas	49,53 ± 3,68	55,21 ± 0,93	100,20 ± 0,86	98,02 ± 1,18

A densidade relativa das amostras obtidas a partir do pó comercial foi maior que do sintetizado para as várias condições de sinterização e assim como a retração quanto maior o tempo, ou a temperatura maior a densidade relativa para os dois materiais.

Amostras do pó comercial retraíram menos que o sintetizado, mas a densidade relativa obtida foi maior, o que confirma o fato de ter ocorrido uma maior densificação.

Com pode ser observado na Tabela 5.1 quanto maior a temperatura de sinterização maior a densidade relativa, como a sinterização via fase sólida é termicamente ativada isto explica o aumento na densidade em função do aumento da temperatura de sinterização. Além disso, sabe-se que não só a temperatura, mas também o tempo, o tamanho de partícula e a área de contato entre elas influenciam a sinterização (FLORIO, 1998).

A maior densidade relativa, 98 %, obtida na temperatura de 1550°C com 2 horas de patamar de sinterização, está em concordância com os resultados levantados na literatura, Tabela 3.8. Para determinação das propriedades mecânicas foram utilizadas amostras sinterizadas na condição que apresentou maior densidade relativa.

5.3.2 Análise dilatométrica do pó de zircônia estabilizada com ítria.

Como dito anteriormente, os ensaios dilatométricos foram realizados após os testes de sinterização, mas permitiu um melhor entendimento do comportamento da zircônia sintetizada neste trabalho durante todo o processo de sinterização.

A Figura 5.5 mostra o comportamento térmico da zircônia sintetizada neste trabalho. A Figura 5.5 (a) mostra a retração da amostra em função do tempo e a Figura 5.5 (b) a derivada da curva de (a). De acordo com esses dois gráficos tem-se um perfeito conhecimento do pó de zircônia em relação à temperatura e conseqüentemente seu comportamento à sinterização. A Tabela 5.2 indica a temperatura equivalente a cada ponto apresentado na Figura 5.5 (b) para facilitar a análise a seguir.

Tabela 5.2 Temperatura equivalente para cada ponto apresentado na Figura 5.5 (b).

Ponto	1	2	3	4	5	6	7	9
Temperatura (°C)	150	500	700	930	1200	1300	1450	1550

De acordo com a Figura 5.5 entre os pontos 1 e 3 ocorrem pequenas variações dimensionais na amostra significando que há pequena acomodação das partículas do pó precursor. No ponto 3 tem-se início da retração com uma velocidade significativamente grande, atingindo o ponto 6, onde ocorre a velocidade máxima de retração. Então pode-se dizer que entre 700 e 1300°C ocorreu a maior densificação da zircônia sintetizada neste trabalho. Entre os pontos 6 e 7 pode-se observar que ocorre uma diminuição da velocidade de sinterização causada, possivelmente, pela mudança de mecanismo de sinterização. Já entre os pontos 7 e 8 há nova ativação e a velocidade de retração volta a aumentar, sendo ativado mais um mecanismo de sinterização, e a partir deste ponto a velocidade volta a diminuir, tendendo para uma situação de equilíbrio final, observado tanto no gráfico (a) quanto no (b).

De acordo com o gráfico (c) pode-se observar que aproximadamente 85% da retração ocorreram durante o aquecimento da amostra no dilatômetro e que a contribuição da isoterma, na densificação, foi de apenas 15%, mas que é necessária para total densificação.

Esse comportamento avaliado por dilatometria vem a confirmar a escolha perfeita da temperatura e tempo adotados para a sinterização das amostras que após essa etapa do processamento cerâmico foram caracterizadas quanto às propriedades mecânicas, físico-químicas e biológicas.

Figura 5.5 Comportamento do pó de zircônia sintetizado em função do tempo e da temperatura de aquecimento: (a) retração em função do tempo, (b) velocidade de retração e (c) retração em função da temperatura.

5.3.3 Análise microestrutural.

As Figuras 5.6 – 5.8 mostram as fotomicrografias das amostras sinterizadas nas temperaturas e tempos indicados nas suas respectivas legendas.

De acordo com as Figuras 5.6 – 5.8 foi possível observar que as microestruturas tanto da zircônia comercial quanto da zircônia obtida via sol-gel apresentam morfologia arredondada e com homogeneidade no tamanho. Foi possível observar que na zircônia comercial independente da temperatura de sinterização apresenta menor o tamanho médio de grão.

Figura 5.6 Fotomicrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura das amostras sinterizadas a 1400° C por 1 hora, a partir do: (a) do pó obtido via sol gel (b) do pó comercial.

Figura 5.7 Fotomicrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura das amostras sinterizadas a 1550° C por 1 hora, a partir do: (a) do pó obtido via sol gel (b) do pó comercial.

Figura 5.8 Fotomicrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura das amostras sinterizadas a 1550° C por 2 horas, a partir do: (a) do pó obtido via sol gel (b) do pó comercial.

Na Tabela 5.3 estão expostos os tamanhos médios de grão obtidos nas diferentes condições de sinterização, medidos de acordo com a norma ASTM E112.

Tabela 5.3 Tamanho médio dos grãos das amostras sinterizadas nas temperaturas indicadas.

	Sinterização a 1400°C por 1 h	Sinterização a 1400°C por 2 h	Sinterização a 1550°C por 2 h
Comercial	$0,24 \pm 0,03 \mu\text{m}$	$0,35 \pm 0,01 \mu\text{m}$	$0,29 \pm 0,03 \mu\text{m}$
Sintetizada	$0,37 \pm 0,09 \mu\text{m}$	$0,55 \pm 0,05 \mu\text{m}$	$0,56 \pm 0,4 \mu\text{m}$

O tamanho médio de grão obtido neste trabalho, para temperatura de 1550 °C está de acordo com o encontrado na literatura, Tabela 3.8. De acordo com a Tabela 3.8 o tamanho de grão obtido em diversos trabalhos está entre 0,3 e 0,6 μm . O tamanho de grão obtido neste trabalho foi 0,56 μm . A variação do tamanho de grão com a temperatura e tempo de sinterização para a zircônia comercial não foi grande, em todas as condições citadas o tamanho médio foi aproximadamente 0,3 μm . Na zircônia obtida via sol-gel a diferença de tamanho médio de grão, da amostra sinterizada a 1400°C para a 1500°C por 1 hora foi de 0,18 μm , maior que a diferença entre a amostra sinterizada a 1500°C por 1 e 2 horas que foi de 0,01 μm .

Com relação à porosidade foi possível observar que independente da temperatura e do tempo de sinterização a zircônia comercial apresenta menor porosidade que a zircônia obtida via sol-gel, o que confirma os resultados demonstrados na Tabela 5.1, em que a zircônia comercial apresenta as densidades relativas maiores que a obtida via sol-gel. Foi possível observar também que quanto

maior o tempo e a temperatura de sinterização menor é a porosidade, também confirmando os resultados de densidade relativa demonstrados na Tabela 5.1.

A importância do tamanho de grão e da porosidade se dá pelo fato de estar intimamente ligado com as propriedades mecânicas do material.

A Figura 5.9 ilustra a microestrutura da amostra de zircônia estabilizada com ítria, sinterizada a 1500 °C por 60 e 120 minutos dando destaque para a região fraturada.

As fraturas foram obtidas devido ao choque térmico cíclico com o descrito anteriormente no item 4.2.2.2.

De acordo com a Figura 5.9, através de uma observação tridimensional pode se observar que os grãos apresentam uma morfologia arredondada e distribuição do tamanho homogênea confirmando o sugerido nas Figuras 5.6 – 5.8.

Figura 5.9 Fotomicrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura, mostrando fratura das amostras provenientes do processo sol-gel sinterizada a 1550° C (a) por 1 hora e (b) por 2 horas.

5.3.3 Análise de fases.

As Figuras 5.10 – 5.15 mostram os difratogramas de raios X da zircônia sinterizada a 1400°C por 1 e 2 horas e 1550°C por 2 horas.

Figura 5.10 Difratoograma de raios X da zircônia estabilizada com ítria, sinterizada a 1400°C por 60 minutos.

Figura 5.11 Difratoograma de raios X da zircônia estabilizada com ítria, sinterizada a 1400°C por 120 minutos.

Figura 5.12 Difratoograma de raios X da zircônia estabilizada com ítria, sinterizada a 1550°C por 120 minutos.

Figura 5.13 Difratoograma de raios X da zircônia estabilizada com ítria, comercial, sinterizada a 1400°C por 60 minutos.

Figura 5.14 Difratoograma de raios X da zircônia estabilizada com ítria, comercial, sinterizada a 1400°C por 120 minutos.

Figura 5.15 Difratoograma de raios X da zircônia estabilizada com ítria, comercial, sinterizada a 1550°C por 120 minutos.

De acordo com as Figuras 5.10 – 5.15 a zircônia sintetizada apresenta predominantemente a fase tetragonal. Não existem diferenças significativas na intensidade nem na distância dos picos nas amostras sinterizadas em diferentes temperaturas. A zircônia comercial apresenta predominantemente picos tetragonais, apenas na Figura 5.15 foi encontrado um pico monoclinico.

A Tabela 5.4 mostra a porcentagem da fase tetragonal da zircônia comercial e da obtida via sol – gel nas temperaturas descritas. A quantidade das fases foi determinada de acordo com o descrito anteriormente no item 4.2.3.

Tabela 5.4 Quantidade da fase tetragonal presente na zircônia após a sinterização em diferentes temperaturas.

Temperatura de sinterização	Fase Tetragonal	
	Zircônia Comercial	Zircônia via sol-gel
1400°C por 60 minutos	100 %	96,3 %
1400°C por 120 minutos	99,8 %	96,5 %
1550°C por 120 minutos	100 %	95,6 %

De acordo com os difratogramas, Figuras 10 - 15 e da Tabela 5.4 foi possível observar que a fase monoclinica proveniente do pó de partida, Figura 5.3 e 5.4 se transformou em tetragonal, em conformidade com o diagrama de fases, Figura 3.2, e com a literatura (GUPTA et al, 2004, LAZAR et al, 2005). Isto ocorreu tanto na zircônia comercial quanto na zircônia obtida via sol gel. Segundo a literatura (LAZAR et al, 2005) a porcentagem de aproximadamente 4% da fase monoclinica foi obtida para zircônia estabilizada com ítria utilizada como biomaterial, valor próximo do observado na zircônia sintetizada via sol–gel sinterizadas nas condições de sinterização citada na Tabela 5.4.

De acordo com Figura 3.3, existe um tamanho crítico de grão ligado à concentração de ítria contida no material, acima do qual ocorre a transformação espontânea monoclinica – tetragonal. Considerando a quantidade de ítria que foi utilizada neste trabalho, 3% em mol, para tamanhos de grãos até 1µm a retenção da fase tetragonal deve ser maior que 90%, como o descrito anteriormente o tamanho de grão obtido neste trabalho é aproximadamente 0,5 µm e a retenção da fase

tetragonal é aproximadamente 96 %, o que demonstra uma conformidade com os dados da literatura. Isto também foi observado na zircônia comercial que apresentou tamanho médio de grão aproximadamente $0,3 \mu\text{m}$ e a retenção da fase tetragonal aproximadamente 100% .

5.3.4 Propriedades Mecânicas.

A Tabela 5.5 apresenta os resultados de dureza, módulo de ruptura e tenacidade à fratura das amostras que foram sinterizadas e das amostras sinterizadas e submetidas ao tratamento com SBF a $36,5 \pm 1^\circ\text{C}$ por 90 horas.

Tabela 5.5 Módulo de ruptura, tenacidade à fratura e dureza, das amostras sinterizadas e sinterizadas e tratada em SBF.

Amostras	Módulo de ruptura (MPa)	Tenacidade à fratura ($\text{MPa.m}^{1/2}$)	Dureza (GPa)
Sinterizada	$482,77 \pm 58,35$	$9,74 \pm 1,44$	$8,45 \pm 0,7$
Sinterizada + SBF	$559,96 \pm 88,63$	$8,47 \pm 1,74$	$9,79 \pm 0,8$

De acordo com a Tabela 5.5 da zircônia obtida neste trabalho comparada com as propriedades listadas na Tabela 3.8 pode-se dizer que o módulo de ruptura da zircônia obtida neste trabalho é inferior aos apresentados na literatura, aproximadamente 500 MPa.

A dureza listada na Tabela 3.8 está entre 6,7 – 13 GPa, a dureza da zircônia obtida neste trabalho está em concordância com a literatura aproximadamente 9 GPa. A tenacidade á fratura da zircônia obtida neste trabalho foi bastante satisfatória, chegando a $9,74 \text{ MPa.m}^{1/2}$, enquanto que na literatura, Tabela 3.8 a tenacidade máxima foi $8 \text{ MPa.m}^{1/2}$.

A Figura 5.16 ilustra a indentação utilizada para a medida de dureza e para o cálculo da tenacidade pelo método da medida do comprimento da trinca.

Figura 5.16 Micrografia obtida por microscopia óptica, da indentação em amostra de zircônia estabilizada com ítria, sinterizada a 1550°C por 120 minutos, obtidas por indentador Vickers.

As amostras foram tratadas em SBF com o objetivo de verificar se o ambiente poderia influenciar as propriedades mecânicas. Estes resultados são importantes visto que não foram encontrados na literatura pesquisada trabalhos que avaliem estas propriedades após tratadas em SBF. Alguns trabalhos encontrados avaliam a fadiga em amostras que foram tratadas em água antes do ensaio ou ensaiadas na água. Como o descrito anteriormente, a SBF é utilizado para a avaliação da bioatividade, desta forma estes resultados podem contribuir para um melhor entendimento do comportamento da zircônia quando em contato com o tecido vivo.

Como se pode observar na Tabela 5.5 houve diferenças nas propriedades mecânicas das amostras sinterizadas e sinterizadas e tratadas em SBF. De acordo

com a Tabela 5.5 o módulo de ruptura, e a dureza aumentaram com o tratamento, já a tenacidade à fratura diminuiu. Segundo a literatura (DE AZA, 2002), a presença tanto da água quanto dos fluidos corpóreos diminui as propriedades mecânicas da zircônia, porém neste trabalho foi observado um aumento tanto da dureza quanto do módulo de ruptura. Isto pode ter ocorrido em função da resposta interfacial da zircônia ao ambiente de SBF. Segundo KAWACHI et al, 2000 embora a zircônia seja classificada como bioinerte, todo o material induz algum tipo de resposta ao tecido hospedeiro, mesmo que mínimo. Como o descrito anteriormente ocorre a formação de uma cápsula fibrosa ao redor do implante quando em contato com o tecido. (HENCH;JUNE,1993, HIN, 2004, KAWACHI et al, 2000). Desta forma este aumento tanto da dureza quanto do módulo de ruptura poderia estar relacionado à resposta interfacial da zircônia em ambiente de SBF, porém para avaliar o quanto esta resposta influencia as propriedades mecânicas, deveria ser realizado um estudo semelhante ao das análises de bioatividade em conjunto com ensaios mecânicos.

Desde meados de 1980 a zircônia vem sendo estudada como material alternativo à alumina (AFFATATO et al, LAZAR ET AL, 2005) para aplicações biomédicas. Para essas aplicações a alumina deve apresentar módulo de ruptura maior 400 MPa, segundo a ISO6474 (RATNER et al, 1996, PICONI et al, 1999). O resultado de módulo de ruptura obtido neste trabalho foi aproximadamente de 500 MPa, que é um valor superior ao adotado para a alumina. Além disso, apresentou tenacidade à fratura de $9,74 \text{ MPa.m}^{1/2}$, que é bem superior ao da alumina, $5-6 \text{ MPa}^{1/2}$ (RATNER et al, 1996). Diante disso pode-se classificar a zircônia obtida com boas perspectivas de utilização em próteses como substituta da alumina.

5.3.5 Análise de citotoxicidade.

Através da placa utilizada nesse ensaio, pôde-se verificar que onde ocorreu a maior morte celular, controle positivo, a coloração se torna transparente, pois não há a captura do corante; ao contrário, micropoços onde há células vivas, a coloração é rosada.

Foi calculada a média das leituras de densidade óptica da cada diluição que foi comparada com média do controle das células (100 %) fornecendo a porcentagem de sobrevivência das células em cada diluição.

Projetando-se a média da porcentagem de sobrevivência das células em função da concentração de extrato (%), obteve-se uma curva na qual pode ser encontrado o índice de citotoxicidade ($IC_{50\%}$) do material. A concentração $IC_{50\%}$ significa a concentração de extrato que lesa 50% da população celular no ensaio de citotoxicidade. Para ser considerado não citotóxico a viabilidade celular da amostra deve estar acima do $IC_{50\%}$.

A Figura 5.17 apresenta o resultado da avaliação da citotoxicidade da zircônia obtida via sol gel.

A amostra apresenta o comportamento semelhante ao controle negativo, ou seja, não apresenta toxicidade.

Desta forma pode-se afirmar que a amostra utilizada não causa prejuízo à população celular, desta forma pode-se caracterizar este material como promissor para aplicação em próteses.

Figura 5.17 Resultados do ensaio de citotoxicidade da amostra de $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ obtida via sol-gel, sinterizada a 1550°C por 120 minutos.

5.3.6 Comportamento interfacial zircônia / fluido corpóreo - Molhabilidade

As Figuras 5.18 – 5.25 ilustram o comportamento quanto molhabilidade da água e da SBF em superfícies rugosas e polidas da zircônia comercial, Figuras 5.18 – 5.21 e da zircônia sintetizada, Figuras 5.22 – 5.25.

Figura. 5.18 Imagens obtidas por câmera CCD, mostrando o comportamento da molhabilidade da água na amostra comercial polida: (a) 0, (b) 5 e (c) 10 minutos.

Figura. 5.19 Imagens obtidas por câmera CCD, mostrando o comportamento da molhabilidade da água na amostra comercial rugosa: (a) 0, (b) 5 e (c) 10 minutos.

Figura. 5.20 Imagens obtidas por câmera CCD, mostrando o comportamento da molhabilidade da SBF na amostra comercial polida : (a) 0, (b) 5 e (c) 10 minutos.

Figura. 5.21 Imagens obtidas por câmera CCD, mostrando o comportamento da molhabilidade da SBF na amostra comercial rugosa: (a) 0, (b) 5 e (c) 10 minutos.

Figura. 5.22 Imagens obtidas por câmera CCD, mostrando o comportamento da molhabilidade da água na amostra sintetizada polida: (a) 0, (b) 5 e (c) 10 minutos

Figura. 5.23 Imagens obtidas por câmera CCD, mostrando o comportamento da molhabilidade da água na amostra sintetizada rugosa: (a) 0, (b) 5 e (c) 10 minutos

Figura. 5.24 Imagens obtidas por câmera CCD, mostrando o comportamento da molhabilidade da SBF na amostra sintetizada polida: (a) 0, (b) 5 e (c) 10 minutos

Figura. 5.25 Imagens obtidas por câmera CCD, mostrando o comportamento da molhabilidade da na amostra sintetizada rugosa: (a) 0, (b) 5 e (c) 10 minutos

Como pode-se observar o ângulo de molhamento diminui com o aumento do tempo. A molhabilidade tanto da água quanto SBF foi melhor nas amostras sintetizadas.

As Figuras 5.26 a 5.29 demonstram o comportamento do ângulo de molhamento em função do tempo, da água e da SBF para as amostras de zircônia comercial e sintetizada neste trabalho, com superfícies polidas e rugosas.

Figura 5.26 Comportamento da molhabilidade da água nas amostras comercial e sintetizada, polidas e rugosas.

Figura 5.27 Comportamento da molhabilidade da SBF nas amostras comercial e sintetizada, polidas e rugosas.

Figura 5.28 Comportamento da molhabilidade da SBF e da água nas amostras polidas comercial e sintetizadas.

Figura 5.29 Comportamento da molhabilidade da SBF e da água nas amostras rugosas comercial e sintetizadas.

Como pode ser observado nas Figuras 5.18 – 5.25 juntamente com as Figuras 5.26 – 5.29, a molhabilidade em todos os casos diminui com o tempo. Tanto a molhabilidade da água quanto da SBF nas amostras é excelente visto que atingem ângulos de contato baixos, como o descrito anteriormente quanto menor o ângulo maior a molhabilidade. Pode ser observado também que a molhabilidade tanto da água quanto da SBF é melhor na amostra obtida com pó sintetizado neste trabalho. E as amostras polidas possuem uma melhor molhabilidade em relação às rugosas. Nas amostras polidas, a comercial apresenta maior molhabilidade da SBF que da água, já a sintetizada neste trabalho apresenta uma maior molhabilidade da água que da SBF.

Nas amostras rugosas tanto a comercial quanto a sintetizadas apresentam maior molhabilidade da água que da SBF, porém esta diferença é muito pequena na amostra comercial.

De acordo com a literatura (HAO et al, 2005), a zircônia obtida neste trabalho se mostra mais interessante do ponto de vista em aplicações biomédicas que

amostras de zircônia comercial porque quanto melhor a molhabilidade, melhor é a biotolerância, pois as células do osso aderem melhor a substratos que apresentam maiores molhabilidades.

A importância desta etapa do trabalho se dá pelo fato de que não foi encontrado na literatura pesquisada trabalhos sobre a molhabilidade de SBF na zircônia, alguns trabalhos avaliaram a molhabilidade de SBF em outros biomateriais no caso da zircônia foram encontrados apenas trabalhos que avaliam a molhabilidade de outras soluções. Desta forma este trabalho contribui para um melhor entendimento sobre o comportamento da zircônia como biomaterial.

6 CONCLUSÕES

Os resultados obtidos neste trabalho indicam a viabilidade da produção de zircônia parcialmente estabilizada com ítria, a partir do cloreto de zirconila e óxido de ítrio, via processo sol-gel, utilizando amido de milho como agente de gelificação, obtendo-se um pó com morfologia desde esférica até irregular, tamanho de partículas aproximadamente 2,5 μm , que podem ser aglomerados, e com zircônia predominantemente na fase tetragonal.

O pó obtido neste trabalho, quando sinterizado 1550°C por 120 minutos permite a obtenção de amostras cerâmicas com densidade relativa de 98%, com o tamanho médio de grão obtido foi 0,56 μm , e com a fase tetragonal predominante, cerca de 95,6 % em volume.

A dilatometria é uma ferramenta extraordinária para planejar ciclos de sinterização de cerâmica, evitando gastos excessivos de materiais e tempo de equipamentos e pessoas.

Quando a zircônia sintetizada neste trabalho foi colocada em ambiente de SBF, ocorreu a diminuição no módulo de ruptura, e um aumento na dureza e na tenacidade à fratura. Isso ocorreu possivelmente, em função da resposta interfacial da zircônia com SBF.

Em função dos resultados de citotoxicidade e molhabilidade da zircônia obtida pode-se esperar que a mesma venha a substituir com vantagem materiais a base de alumina que tradicionalmente vem sendo aplicada para implantes biomédicos, principalmente em próteses.

Em função dos resultados obtidos, apresentados e discutidos, pode-se concluir que a zircônia parcialmente estabilizada com ítria obtida via sol-gel utilizando amido

de milho como agente de gelificação é um material promissor para a aplicação em próteses.

REFERÊNCIAS

ABBO, B.; RAZZOOG, M. E. A procedure for repairing a fixed implant-supported complete denture. **The Journal of Prosthetic Dentistry**, v. 93, p. 588-589, 2005.

AFFATATO, S.; GOLDONI, M.; TESTONI, M.; TONI, A. Mixed oxides prosthetic ceramic ball heads. Part 3: effect of the ZrO_2 fraction on the wear of ceramic on ceramic hip joint prostheses. A long - term in vitro wear study. **Biomaterials**, v. 22, p. 717-723, Jul. 2001.

BACZKOWICZ, M.; WÓJTOWICZ, D.; ANDEREGG, J. W.; SCHILLING, C. H., TOMASIK, P. Starch complexes with bismuth (III) and (V). **Carbohydrate Polymers**, v. 52, p. 263-268, 2003.

BALESTRA, R. M.; RIBEIRO, S.; TAGUCHI, S.P.; MOTTA, F. V.; BORMIO- NUNES, C. Wetting behavior of Y_2O_3 /AlN additive on SiC ceramics. **Journal of the European Ceramics Society**, v. 26, p. 3881-3886, 2006

BAO, Y.; JIN, Z.; LI, X. Evalution of K_{Ic} depending on sample size for ceramics. **Engeneering Fracture Mechanics**, v 48, n. 1, p 85-90, 1994.

BASTOS, L. C. A. **Síntese e avaliação catalítica de oxicarbetos mistos de molibdênio e tungstênio**. 2004. 57 f Exame de Qualificação-Programa de Pós Graduação em Engenharia de Materiais-Faculdade de Engenharia Química de Lorena, Lorena, 2004.

BECK, H. **Estudo do comportamento mecânico de cerâmicas de CeO_2 - ZrO_2 - Al_2O_3 consolidadas com vidro e por infiltração, visando aplicações estruturadas**. 2006. 141 f Dissertação (Mestrado Engenharia e Tecnologias Espaciais) Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2006.

BERNS, H.; FRANCO, S. D. Caracterização *in situ* de propriedades mecânicas dos materiais resistentes ao desgaste abrasivo usando o método de indentação. **Cerâmica**, v. 43, p. 281-282, 1997.

BRADT, R. C.; CUNHA-DUNCAN, F. N. Fratura de refratários. **Cerâmica**, v. 46 p.199-215, 2003.

CALLISTER, Jr., W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma introdução**. 5^a ed. São Paulo: LTC. 2000, 589p

CAMPOS, S. D.; CAMPOS, E. A.; SILVEIRA C. B.; BINI, R.A. Biomateriais á base de $\text{Na}_2\text{O-CaO-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ preparados com serragem e com glucose de milho: influência na porosidade e na cristalinidade. **Cerâmica**. v. 51, p.274-279, 2005.

CASTELLAN, G. **Fundamentos de Físico-Química**. 1^a ed. reimpressão Rio de Janeiro:Técnicos e Científicos Editora, 1994. 528p.

CHADRADASS, J.; BALASUBRAMANIAN, M. Sol–gel processing of alumina-zirconia minishperes. **Ceramics International**. v. 31, p. 743 –748, 2005.

CHEVALIER, J.; OLAGNON, C.; FANTOZZI, G. Subcritical Crack propagation in 3Y-TZP Ceramics: Static and Cyclic Fatigue. **Journal America Ceramics Society**, v. 82, p. 3129-3138,1999.

CHRASKA, T.; KING, A. H., BERNDT, C. C. On the size-dependent phase transformation in nanoparticulate zirconia. **Materials Science and Engineering A**, v. 286, p. 169-178, 2000.

CHUNG, T.J. Microstructure and Phase Stability of Yttria-Doped Tetragonal Zirconia Polycrystals Heat Treated in Nitrogen Atmosphere. **Journal American Ceramic Society**, v. 80, n. 10, p. 2607-2612, 1997.

CIESIELSKI, W.; LII, C.; YEN, M. T.; TOMASIK, P. Interactions of starch with salts of metals from the transition groups. **Carbohydrate Polymers**, v. 51, p. 47-56, 2003.

COLEMAN, N.J.; NICHOLSON, J.W.; AWOSANYA K. A preliminary investigation of the in vitro bioactivity of white Portland cement. **Cement and Concrete Research** v.37, p. 1518-1523, 2007.

CORRADINE, E.; LOTTI, C.; MEDEIROS, E. S.; CARVALHO, A.J. F.; CURVELO, A A .S.; MATTOSO, L. H. C. Estudo comparativo de amidos termolpástidos derivados do milho com diferentes teores de amilose. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 15, p.26-273, 2005.

COTTOM, B. A.; MAYO, M. J. Fracture toughness of nanocrystalline $\text{ZrO}_2\text{-3mol\% Y}_2\text{O}_3$ determined by vickers indentation. **Scripta Materialia**, v. 34, p. 809-814, 1996.

DAGUANO, J. K. M. F.; SANTOS, C.; SOUZA, R.C.; BALESTRA, R. M.; STRECKER, K., ELIAS, C.N. Properties of $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ composite as a function of isothermal holding time. **International Journal of Refractory Metals& Hard Materials**, v. 25, p. 374-379, 2007.

DE AZA, A. H.; CHEVALIER, J.; FANTOZZI, G.; SCHEHL, M.; TORRECILLAS, R., Crack growth resistance of alumina, zirconia and zirconia toughened alumina ceramics for joint prostheses. **Biomaterials**, v. 23, p. 937-945, 2002.

DIETER, G.E. **Mechanical Metallurgy**. 2nd ed. [S.L.] McGraw – Hill, 1976. 774p.

EGGER, P., SORARÚ, G. D.; DIRÉ, S. Sol-gel synthesis of polymer-YSZ hybrid materials for SOFC technology. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 24, p. 1371-1374, 2004.

FANCIO, E. **Aplicação do método de Rietveld para análise quantitativa de fases dos polimorfos da zircônia por difração de raios X**.1999. 156 f Dissertação (Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear - Aplicações)-Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 1999.

FLORIO, D. Z. **Estudos de sinterização e de envelhecimento térmico de cerâmicas de zircônia-ítria por espectroscopia de impedância**. 1998. 101 f Dissertação (Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear-Aplicações)-Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 1998.

GERMAN, R. M. **Sintering Theory and Practice**. [S.L.] John Wiley & Sons, 1996. 550p.

GLANDUS, J. C.; ROUXEL, T.; TAI. Q. Study of the Y-TZP toughness by an indentation method. **Ceramics International**, v. 17, p. 129-135, 1991.

GUO, X., HE, J. Hydrothermal degradation of cubic zirconia. **Acta Materialia**, v. 51, p. 5123-5130, 2003.

HAO, L.; LAWRENCE, J.; LI, L. The wettability modification of bio-grade stainless steel in contact with simulated physiological liquids by the means of laser irradiation. **Applied Surface Science**, v. 247, p. 453-457, 2005.

HENCH, L.L.; WILSON, J. **An Introduction to Bioceramics**. World Scientific, 1993. 366 p.

HEUER, A. H.; HOBBS. Science and technology of zirconia: Advances in ceramics, Ohio **The american ceramic society**, 1981.

HIN, T. S. **Engineering Materials for Biomedical Applications**. World Scientific. 2004, 294 p.

HUANG, C.; TANG, Z.; ZHANG, Z.; GONG, J. Study on a new, environmentally benign method and its feasibility of preparing nanometer zirconia powder. **Materials Research Bulletin**, v. 35, p. 1503-1508, 2000.

JONES, J.T.; BERARD, M. F. Ceramics: Industrial processing and testing. 2nd ed.[S.L.] Iowa State University.1993.304p

KAWACHI, E. Y.; BERTRAN, C. A.; REIS, R. R.; ALVES, O. L. Biocerâmicas: tendências e perspectivas de uma área interdisciplinar, **Química nova**, v. 23, p. 518-522, 2000.

KINGERY, W. D. **Sintering in the presence of a liquid phase**, [S.L.] MIT Press, 1957, 235p.

KOKUBO, T.; TAKADAMA, H. How useful is SBF in predicting in vivo bone bioactivity? **Biomaterials**, v. 27, p. 2907–2915, 2006.

KSAPABUTR, B.; GULARI, E.; WONGKASEMJIT, S. Preparation of zirconia powder by sol-gel route of sodium glycozorcanate complex. **Powder Thecnology**, v. 148, p. 11-14, 2004.

KUYBULU, E. O.; GEMALMAZ, D.; KOSE K. N. The use of all-ceramic restorations to splint periodontally compromised teeth: A clinical report. **The Journal of Prosthetic Dentistry**, v. 94, p. 504-506, 2005.

LAZAR, D. R. R.; USSUI, V.; BOTTINO, M.C.; HIGA, O. Z.; LORENZETTI, S.G.; PASCHOAL, J. O. A.; BRESSIANI, J. C.; BRESSIANI, A. H. A. Efeito de óxidos de terras raras pesadas na biocompatibilidade da cerâmica 3Y-TZP. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 49, 2005, São Pedro-SP. **Anais...**São Paulo: Associação Brasileira de Cerâmica, 2005. p 1-11.

LEON, A. B.; MORIKAWA, Y.; KAWAHARA, M.; Mayo, M. J. Fracture toughness of nanocrystalline tetragonal zirconia with low yttria content. **Acta Materialia**, v. 50, p. 4555-4562, 2002.

LI, J. G. ; HAUSNER, H. Wetting and Adhesion in Liquid Silicon ceramic system. **Materials Letters**, v. 14, p. 329-332, 1992.

LI, W.; GAO, L.; GUO, J. K. Synthesis of yttria-stabilized zirconia nanoparticles by heating of alcohol - aqueous salt solutions. **NanoStructured Materials**, v. 10, p. 1043-1049, 1998.

LIANG, Y.; DUTTA, S. P. Application trend advanced ceramic technologies **Technovations**, v. 21, p. 61-65, 2001.

LII, C. Y.; TOMASIK, P.; HUNG, W. L.; LAI, V. M. F. Revised look at the interaction of starch with electrolyte: effect of salts of metals from the first non-transition group. **Food Hydrocolloids**, v. 16, p. 35-45, 2002.

MALMONGE, S. M.; ZAVAGLIA, C. A. C.; SANTOS Jr, A. R.; WADA, M. L. F. Avaliação da citotoxicidade de hidrogéis de pilhema: um estudo in vitro. **Revista Brasileira de Engenharia Biomédica**, v. 15 p. 49-54, jan/ago.1999.

MALZBENDER, J. Comment on hardness definitions. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 23, p. 1355-1359, 2003.

MCCOLM, J. **Ceramic: Hardness**. [S.L.] ed Plenum Press, 1990. 324p.

MEIRON T. S.; MARMUR, A.; SAGUY I. S. Contact angle measurement on rough surfaces. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 274, p. 637-644, 2004.

MONHOZ, M. P.; WEBER, F. H.; CAHNG, Y. K. Influência de hidrocolóides na textura de gel de amido de milho. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 24, p. 403-406, 2004.

MORRISON, R., BOYD, R **Química Orgânica**. 5 Ed. Lisboa: Editora Fundação Calouste Gulbenkian, 1972

MOTTA, F.V.; BALESTRA, R. M.; RIBEIRO, S.; TAGUCHI, S.P. Wetting behavior of SiC ceramics. Part I - E_2O_3 / Al_2O_3 additive system. **Materials Letters**, v. 58, p. 2805-2809, 2004.

NAGEN FILHO, H.; FRANCISCONI, P. A. S.; CAMPI JÚNIOR, L.; FARES, N. H. Influência da textura superficial dos implantes. **Revista Odonto Ciência** v. 22, p 82.

NÓBREGA, M. C.; JOÃO, M.; LA CROIX, S. P. Prensagem uniaxial de cerâmica dental, **Medcenter.com-Odontologia**, p. 1-17, 2005.

OBLAK, C.; JEVNIKAR, P.; KOSMAC, T.; FUNDUK, N.; MARION, L., Fracture resistance and reliability of new zirconia posts. **The Journal of Prosthetic Dentistry**, v.91, n. 4, p. 342-348, 2004.

OLIVEIRA, A. P.; TOREM, M. L., The influence of precipitation variables on zirconia powder synthesis. **Powder Technology**, v. 119, p. 181-193, 2001.

PAGANI, C.; MIRANDA, C. B.; BOTTINO, M. C. Avaliação da tenacidade à fratura de diferentes sistemas cerâmicos. **J. Appl Oral Sci**, v. 11, p. 69-75, 2003.

PADILHA, A.F. **Materiais de Engenharia: Microestrutura e propriedades**. 1ª ed. [S.L.]:Hemmus. 1997, 349p

PAYYAPILLY, J.J.;BUTT, D.P. Kinetics of hydrothermally induced transformation of yttria partially stabilized zirconia. **Journal of Nuclear Materials**, v. 360, p.92-98, 2007.

PESSOA, R. C. **Estabilização da Zircônia em Matriz de sílica Amorfa**. 2005. 83 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Rio Grande do Norte, 2005.

PETZOW, G.; TELLE R.; DANZER, R. Microstructural defects and mechanical properties of high-performance ceramics. **Materials Characterization**, v 26, p. 289-302, 1991.

PICONI, C.; LABANTI. M.; MAGNANI, G.; CAPORALE, M.; MACCAURO, G.; MAGLIOCCHETTI, G. Analysis of a failed alumina THR ball head. **Biomaterials**, v. 20, p. 1637-1646, 1999.

PICONI, C.; MACCAURO, G. Zirconia as a ceramic biomaterial. **Biomaterials**, v. 20, p. 1-25, 1999.

PIELICHOWSKI, K.; TOMASIK, P.; SIKORA, M. Kinetics of gelatinization of potato starch studied by non-isothermal DSC. **Carbohydrate Polymers**, v. 35, p.49-54, Jun. 1998.

PINTO, R. O.; RIBEIRO, S. Estudo preliminar de obtenção de zircônia estabilizada com ítria via géis de amido de milho. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 49., 2005, São Pedro-SP. **Anais...**São Paulo: Associação Brasileira de Cerâmica, 2005. p 1-9.

PONTON, C. B.; RAWLINGS, R.D. Vickers Indentation fracture toughness. Test part I. Review of literature and formulation of standardised indentation toughness equation. *Mater. Sci. and Tech*, v.5, p.865-871, 1989

RAHAMAN, M. N. **Ceramic Processing and sintering**. N.Y.: Maecel Decker Inc, 1995. 770 p.

RATNER, B. D.; HOFFMAN, A. S.; SCHOEN, F.J.; LEMONS, J. E. **Biomaterials science: An Intriduction to materials in medicine**. San Diego: Academic Press, 1996. 484 p

RESENDE, C. X. **Estudo teórico-experimental de duas soluções para testes de bioatividade e revestimento de metais**. 2007. 97 f Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais)- Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.

RIBEIRO, S. **Estudo comparativo das propriedades do nitreto de silício sinterizado com óxidos de ítrio /óxido de silício concentrado de óxido de ítrio e terras raras/óxido de silício**. 1997.148 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) Departamento de Engenharia de Materiais, Faculdade de Engenharia Química de Lorena, Lorena, 1997.

RIBEIRO, S. **Obtenção de óxido de zircônio e óxido de zircônio parcialmente estabilizado com óxidos de ítrio e terras raras a partir da zirconita brasileira para fins cerâmicos**. 1991. 91 f Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materias) Centro de Materiais Refratários, Fundação de Tecnologia Industrial, Lorena, 1991.

ROEBBEN, G.; BASU, B.; VLEUGELS, J.; VAN DER BIEST, O. Transformation-induced camping behavior of Y-TZP zirconio ceramics. **Journal of the European Ceramics Society**, v. 23, p. 481-489, 2003.

ROGERO, S. O.; LUGÃO, A. B.; IKEDA, T. I.; CRUZ, A. S. Teste in vitro de citototoxicidade: Estudo comparativo entra as duas metodologias. **Materials Research**, v. 6, p. 317-320, jan. 2003.

SANTOS, C.; TEIXEIRA, L. H. P.; SUDO, D. M. B.; STRECKER, K.; ELIAS C. N. Influência da temperatura de sinterização nas propriedades das cerâmicas biocompatíveis ZrO_2 e Y_2O_3 . In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 49., 2005, São Pedro-SP. **Anais...**São Paulo: Associação Brasileira de Cerâmica, 2005. p 1-3.

SOMIYA, S.; INOMATA, Y. Silicon Carbide Ceramics – Fundamental and Solid Reaction. **Elsevier Applied Science**, v.1 p. 17-18,1991.

SOUZA, R. C. R.; ANDRADE, C. T. Investigação dos processos de gelatinização e Extrusão de Amido de Milho. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.10, p. 24-30, 2000.

STEVENS, R., **Zirconia and zirconia ceramics**. 2nd ed. Twickenham: Magnesium Elektron, Magnesium Elektron Publication, 1986, 113 p.

STUDART, A. R.; FILSER, F.; KOCHER, P.; GAUCKLER, L. J. Fatigue of zirconia under cyclic loading in water and its implications for the design of dental bridges. **Dental Materials**. v. 23, p. 106-114, 2007.

TAGUCHI, S. P. **Estudo das interações dos sistemas SiC+ Al_2O_3 e SiC+ AlN/ Y_2O_3 em temperaturas elevadas visando melhor entendimento de cerâmicas de SiC**. 2005. 170 f Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais)-Faculdade de Engenharia Química de Lorena, Lorena, 2005.

TAGUCHI, S.P.; MOTTA, F.; RIBEIRO, S.; BALESTRA, R. M. Wetting behavior of SiC ceramics. Part II - Y_2O_3 / Al_2O_3 and Sm_2O_3 / Al_2O_3 . **Materials Letters**, v. 58, p. 2810-2814, 2004.

TOMASIK, P.; SCHILLING, C.; ANDEREGG, J.; REFVIK, M. Starch-lanthanum complexes. **Carbohydrate Polymers**, v. 41, p. 61-68, 2000.

TOSHEV, B. V.; PLATIKANOV, D. Wetting: Gibbs' superficial tension revisited. **Colloidos and Surfaces A: Physucochem. Eng. Aspects**, v. 291, p.177-180, 2006.

VITAL, C. C.; BORGES, A.P.B.; FONSECA, C. C.;TSIOMS, A. C.; CARVALHO, T.B.; FONTES, E.B.; SENA, M. P.; FÓFANO, G. Biocompatilidade e comportamento de compósitos de hidroxiapatita em falha óssea na ulna de coelhos. **Arq. Bras. Med. Vet. Zootec**.v.58, n.2, p. 174 -186, 2006.

VOLLENWEIDER, M.; BRUNNER, T. J.; KNECHT, S.; GRASS, R. N.; ZEHNDER, M.; IMFELD, T.; STARK, W. J. Remineralization of human dentin using uktrafine bioactive glass particles. **Acta Biomaterials** v. 3, p. 936-943, 2007.

XU, T.; VLEUGELS, J.; VAN DER BIEST, O.; KAN, Y.; WANG, P., Phase stability and mechanical properties of TZP with a low mixed Nd_2O_3 / Y_2O_3 stabiliser content. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 26, p. 1205-1211, 2006.

YANG, W.; QI, Y.;MA,Y.; LI, X.; GUO, X.; GAO,J.;CHEN, M. Synthesis de Nd_2O_3 nanopowders by sol–gel auto–combustion and their catalytic esterification activity. **Materials chemistry and Physics**, v. 84, p. 52-57, 2004.

YU, K., ZHAO, J., GUO, Y., DING, X., BALAH., LIU,Y. WANG,Z. Sol –gel synthesis and hydrothermal processing of anatase nanocrystals from titanium n- butoxide, **Materials Letters**, v. 59, p. 2515-218, mar. 2005.

ZHANG, Y.; LI, A.; YAN, Z.; XU, G.; LIAO, C.; YAN, C. $(\text{ZrO}_2)_{0,85}(\text{REO}_{1,5})_{0,15}$ (RE=Sc, Y) solid solution prepared via three Pechini-type gel routes: 1 – gel formation and calcination behaviors. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 171, p. 434 - 438, 2003.